

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA
VIE
DEPARTEMENT DE SCIENCES DE LA MATIERE**



THESE de DOCTORAT en Science

Présentée par : **DJOUAMA Hanane**

Option:
Chimie Théorique

Intitulée :

**Aspects structuraux et électroniques de complexes
organométalliques alcynyles luminescents**

Soutenue le 2018 devant la Commission d'Examen :

OMARI Mahmoud	Prof. Univ. Biskra	Président
BOUTARFAIA Ahmed	Prof. Univ. Biskra	Directeur de thèse
COSTUAS Karine	D.R au CNRS, Univ. Rennes 1	Examinatrice
HALET Jean-François	D.R au CNRS, Univ. Rennes 1	Examineur
ZOUCHOUNE Bachir	Prof. Univ. Oum-El-Bouaghi	Examineur
BELAIDI Salah	Prof. Univ. Biskra	Examineur

Dédicaces

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé conjointement au sein du Laboratoire de Chimie de Appliquée (LCA) de l'Université Mohamed Khider de Biskra, sous la Direction de Monsieur le Professeur Ahmed Boutarfaia et de l'équipe de Chimie théorique inorganique (CTI) du laboratoire des Sciences chimiques de Rennes (UMR 6226 CNRS) de l'université de Rennes 1 (France), sous la direction de Mme Karine Costuas, directrice de recherche au CNRS et de M. Jean-François Halet, directeur de recherche au CNRS.

Je remercie vivement l'Université Mohamed Khider de Biskra et le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique pour m'avoir octroyée un financement (Bourse P.R.O.F.A.S) qui m'a permis d'effectuer mes recherches à Rennes dans de bonnes conditions.

Je souhaite témoigner ma profonde reconnaissance à mon Directeur de thèse, Monsieur Ahmed Boutarfaia, Professeur à l'Université Mohamed Khider de Biskra, pour m'avoir toujours fait confiance quant à la façon de mener mes travaux et de m'avoir appris le métier de chercheur. Je ne saurais trop le remercier pour m'avoir guidée pendant ces nombreuses années passées au sein de son équipe. Je le remercie pour m'avoir fait confiance et pour la grande liberté dont j'ai bénéficié pendant les années de thèse de Magister et doctorat.

Je tiens particulièrement à remercier Karine. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude pour ses encouragements, ses précieux conseils et sa disponibilité qui ont aidé à la réalisation de ce travail. Je la remercie vivement pour ses efforts, sa patience et sa gentillesse. Je remercie également tout particulièrement M. Halet d'avoir accepté de diriger mes recherches de Doctorat. Je tiens à lui témoigner sincèrement toute ma gratitude pour son esprit critique et ses orientations qui ont été d'une aide précieuse pour mon travail, ainsi que pour la patience et la gentillesse dont il a fait preuve à mon égard. Je me dois également de le remercier pour ses efforts qui m'ont permis d'aboutir dans mon travail de thèse. Merci Karine, merci M. Halet pour votre accueil chaleureux, pour la grande disponibilité de chacun de vous lors de mes stages et ma bourse à Rennes et pour tout l'intérêt porté à mon travail de recherche.

Je remercie respectueusement, Monsieur Mahmoud Omari, Professeur à l'Université de Biskra, qui me fait le grand honneur de présider mon Jury de Thèse.

Je remercie bien sincèrement Monsieur Bachir Zouchoune, Professeur à l'Université d'Oum el Bouaghi, d'avoir accepté de juger ce travail. C'est un grand honneur que de pouvoir le compter parmi les membres de notre jury.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Monsieur Salah Belaidi, professeur à l'université de Biskra, d'avoir accepté de juger ce travail. C'est un grand honneur que de pouvoir le compter parmi les membres de notre jury.

Je remercie également mes collègues, enseignants et tous les membres de l'équipe Chimie Théorique Inorganique (CTI) de l'Université de Rennes 1, pour leur sympathie, leur amitié et pour toutes les discussions scientifiques que nous avons pu avoir lors de mon séjour à Rennes.

Je remercie enfin toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Rappels théoriques et méthodologiques	6
1.1. Introduction	7
1.2. Propriétés des états excités des complexes de platine (II) terpyridiniques	10
1.2.1. Complexe [Pt(tpy)Cl] ⁺	12
1.2.2. Les acétylures de platine(II) [Pt(tpy)(-C≡CR)] ⁺	14
1.2.3. Complexe de platine binucléaire à pont carboné	22
1.3. Théorie et méthodes	25
1.3.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité	26
1.3.1.1.Principes de base : le théorème de Hohenberg-Kohn	26
1.3.1.2.Principes de base : le théorème de Kohn-Sham	27
1.3.2. Fonctionnelles	29
1.3.2.1.Approximation de la densité locale (LDA)	29
1.3.2.2.Approximation du gradient généralisé	31
1.3.2.3.Fonctionnelles hybrides	31
1.3.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	33
1.3.4 La prise en compte des effets de dispersion	35
1.4. Conclusion	36
Bibliographie	37
2 Aspects structuraux et électroniques de complexes mononucléaires	
à base de platine	47
2.1. Introduction	48
2.2. Méthodes de calculs	49
2.3. Résultats et discussion	49

2.3.1. Complexe [Pt(tpy)(C≡C-C≡CH)](OTf)	49
2.3.1.1. Propriétés structurales	54
2.3.1.2. Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible	57
2.3.1.3. Étude des propriétés émissives	57
2.3.2. Complexe [Pt(^t Bu ₃ -tpy)(C≡C) _n -H] ⁺	59
2.3.2.1. Propriétés structurales et électroniques	60
2.3.2.2. Propriétés spectroscopiques : les spectres UV-Visible	65
2.4. Conclusion	66
 Bibliographie	 67
 3 Propriétés spectroscopiques et de luminescence de complexes du bi-platine	 71
3.1. Introduction	72
3.2. Méthodes de calculs	74
3.3. Etude des propriétés structurales et spectroscopiques du complexe [(^t Bu ₃ -tpy)Pt-(C≡C) ₂ -Pt(^t Bu ₃ -tpy)] ²⁺	74
3.3.1 Structures géométriques [(^t Bu ₃ -tpy)Pt-(C≡C) ₂ -Pt(^t Bu ₃ -tpy)] ²⁺	74
3.3.2 Structures électronique et propriétés spectroscopiques du composé [(^t Bu ₃ -tpy)Pt-(C≡C) ₂ -Pt(^t Bu ₃ -tpy)] ²⁺	77
3.4. Etude des propriétés structurales et spectroscopiques du complexe [(^t Bu ₃ -tpy)Pt-(C≡C) _n -Pt(^t Bu ₃ -tpy)] ²⁺ n= 1,4	80
3.4.1. Etude théorique : propriétés structurales et électroniques	80
3.4.2. Propriétés spectroscopiques	85
3.4.3. Effet du solvant	89
3.4.4. Phosphorescence	93
3.4.4.1. Propriétés structurales	93
3.4.4.2. Propriétés optiques	96
3.5. Conclusion	98
Bibliographie	99
 4. Étude des propriétés spectroscopique de complexes de Pt(II) à ligands terpyridyle	 102
4.1. Introduction	103

4.2.	Méthodes de calculs	105
4.3.	Complexes (tpyPt-C≡C-R) ⁺	105
4.3.1.	Propriétés structurales et électroniques	106
4.3.2.	Propriétés spectroscopiques : les spectres UV-Visible	109
4.4.	Le cas des complexes bimétalliques	115
4.4.1.	Etude théorique : propriétés structurales, électroniques et optiques	115
4.4.1.1.	Propriétés Structurales	116
4.4.1.2.	Structure électronique et propriété spectroscopiques	117
4.5.	Etude des propriétés émissives de complexe [Pt(^t Bu ₃ tpy)(C≡C-C ₅ H ₄ N-4)Pt(^t Bu ₃ tpy)] ³⁺	121
4.5.1.	Structure géométrique	121
4.5.2.	Structure électronique	124
4.5.3.	Spectroscopie UV-Visible	125
4.6.	Conclusion	129
	Bibliographie	131
5.	Effet de l'agrégation sur les propriétés de luminescence de complexes de platine (II) à ligand terpyridine	134
5.1.	Introduction	135
5.2.	Méthodes de calculs	138
5.3.	Résultats et discussion	139
5.3. 1.	Complexe Pt(tpy)(C≡C-C≡CH) ⁺	139
5.3. 1.1.	Géométries	139
5.3.2.	Propriétés spectroscopiques : les spectres UV-Visible	140
5.3. 2.	Complexe [(^t Bu ₃ -tpy)Pt-(C≡C) ₂ -Pt(^t Bu ₃ -tpy)] ²⁺	144
5.4	Conclusion	146
	Bibliographie	174
	Conclusion générale et perspectives	149
	Annexe	152

Abbreviations

UV-Vis	UltraViolet-Visible
vdW	van der Waals
HF	Hartree Fock
OM	Orbitale Moléculaire
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
DFT	Density Functional Theory
TDDFT	Time-Dependent Density Functional Theory
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
ILCT	Intra Ligand Charge Transfer
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
LLCT	Ligand to Ligand Charge Transfer
MMLCT	Metal-Metal to Ligand Charge Transfer
PCM	Polarizable Continuum Model
RX	Rayons X
OLED	Organic Light-Emitting Diode
ADF	Amsterdam Density Functional
CPCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model
[C[^]N[^]N]	Ligand phényldiimine
KS	Kohn–Sham equation
[N[^]C[^]N]	Ligand phényldiimine
[N[^]N[^]N]	Ligand triimine
S1	Singlet
T1	Triplet

Introduction générale

Les complexes organométalliques mono et polynucléaires à ligands carbonés à base de platine, suscitent depuis un certain nombre d'années, un intérêt scientifique particulier de la part de nombreux acteurs tant expérimentateurs que théoriciens en raison de leurs propriétés électroniques spécifiques [1–16]. Cependant, afin de développer des matériaux répondant à des applications données, il est nécessaire de comprendre le comportement fondamental de ces molécules dans le but d'en optimiser les propriétés désirées et de générer de nouvelles technologies.

Mon travail de thèse a porté sur une analyse théorique des propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques d'un ensemble de ces systèmes mono et binucléaires à base de platine à ligand carboné. Nous présenterons au cours de ce manuscrit sur l'utilisation de ligands terpyridiniques. Les composés étudiés ont été synthétisés et caractérisés dans des équipes de chercheurs expérimentateurs avec lesquels collabore l'équipe de Chimie théorique inorganique de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes au sein duquel j'ai effectué mon séjour, en particulier celui Yam de l'université de Hong Kong qui s'intéressent fortement à l'élaboration et la caractérisation de ce genre de systèmes organométalliques. je me suis intéressée à l'étude théorique de nouveaux systèmes organométalliques mono et polynucléaires ayant des applications potentielles dans le domaine de l'électronique moléculaire comme briques de construction pour la formation de systèmes électroniques élaborés.

Les systèmes auxquels je me suis intéressée, ont été étudiés à l'aide de la méthode de chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais pour Density-Functional Theory) qui donne généralement des résultats d'une bonne précision pour des temps de calcul raisonnables. Un bref rappel des fondements de cette méthode de calcul

est donné dans le premier chapitre. Ce chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les complexes luminescents de platine(II) terpyridiniques. En suite nous allons entrer dans les détails des méthodes de calcul utilisées puis discuter différents aspects importants comme le choix de la méthode à utiliser.

Dans le deuxième chapitre je m'intéresse aux propriétés spectroscopiques de complexe organométallique mononucléaire du platine (II) de formule $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})(\text{OTf})]$ [17] synthétisé dans le groupe de Yam à Hong Kong. Au début, nous avons recherché une fonctionnelle adaptée pour décrire les propriétés de complexes a base de platine. Le choix de la fonctionnelle de la densité est donc montré comme étant un paramètre décisif à la précision des résultats attendus lors de la simulation des propriétés de l'état fondamental du complexe étudié [18–19]. L'étude des fondements de la TD-DFT, théorie donnant accès aux propriétés des états excités, permet à nouveau de mettre en avant la fonctionnelle de densité utilisée. Des études sur les complexes hypothétiques $[\text{Pt}(\text{Bu}_3\text{-tpy})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-H}]^+$ avec $n = 1-4$ ont également été effectuées afin de d'analyser l'effet de l'allongement du pont organique π insaturé reliant le groupement donneur terpyridine riche en électrons sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de ces systèmes.

Dans le domaine des complexes de transition à ligands alcynyles, nous nous sommes intéressés à une série de composés ayant des fragments métalliques à base de platine. Le travail qui sera développé dans cette thèse s'est axé sur l'étude des molécules $[(\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, ($n = 1-4$) [20] synthétisés dans le laboratoire de V. W.-W. Yam (Hong Kong) et qui montrent des propriétés luminescentes intéressantes et inhabituelles. En effet, la série de complexes homo-bimétalliques représentée sur le schéma 1. Elles possèdent un pont carboné conjugué de longueur variable et l'atome métallique qui stabilise la chaîne carbonée est un platine. Nous avons entrepris l'étude des spectres d'absorption électronique des complexes $[(\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pt}(\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, $[(\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{Pt}(\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, $[(\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{Pt}(\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ et $[(\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{Pt}(\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, dans le but de déterminer la nature des transitions électroniques observées expérimentalement et de comprendre l'effet hypsochrome observé. Les résultats font l'objet du troisième chapitre.

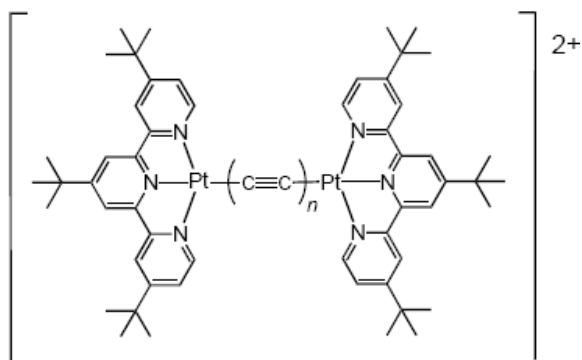


Schéma 1: Complexes de formule $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ [20].

Dans le prolongement des études théoriques et dans un souci de compréhension des perturbations électroniques et structurales engendrées par la modification de la chaîne, je me suis intéressé à certains composés de platine (II) terpyridiniques. Les principaux résultats obtenus sont rapportés dans le dernier chapitre. Les résultats obtenus s'avèrent d'une grande utilité pour l'interprétation des spectres d'absorption et d'émission (domaine ultra-violet / visible / proche infra-rouge) et des propriétés de luminescence.

Dans un cinquième chapitre, sera développée une étude concernant l'effet de l'agrégation des molécules sur les propriétés géométriques et photophysiques de complexes de platine (II) de formule générale **1** $\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})^+$ [17] et **2** $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ [20]. Nous porterons notre attention sur l'effet de l'agrégation sur les propriétés photophysiques de ces espèces et en tenant compte des effets de solvation.

Bibliographie

- [1] Tanaka, Y.; Wong, K. M-C.; Yam, V. W.-W. *Angew.Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14117-14120.
- [2] Yam, V.W.-W.; Wong, K. M-C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11579-11592.
- [3] Lam, W. H.; Lam, E. S.-H.; Yam, V. W.-W. *Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5135-5143.
- [4] Po, C.; Tam, A. Y-Y.; Yam, V. W.-W. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2688-2695.
- [5] Liu, N.; Wang, B.; Liu, W.; Bu, W. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 1130-1136.
- [6] Mathew, I.; Sun, W. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5885-5898.
- [7] Nguyen, M-H.; Wong, C-Y.; Yip, J. H. K. *Organometallics*. **2013**, *32*, 1620-1629.
- [8] Szafert, S.; Gladysz, J. A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, PR1-PR33.
- [9] Díez, A.; Cowling, S. J.; Bruce, D. W. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10298-10300.
- [10] Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323-334.
- [11] Yip, H.-K.; Cheng, L.-K.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2933-2938.
- [12] Liu, Y.; Wu, W.; Zhao, J.; Zhang, X.; Guo, H. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9085-9089.
- [13] Zhao, J.; Ji, S.; Wu, W.; Wu, W.; Guo, H.; Sun, J.; Sun, H.; Liu, Y.; Li, Q.; Huang, L. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 1712-1728.
- [14] Rachford, A. A.; Goeb, S.; Ziesel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4348-4355.
- [15] Lazzaro, D. P.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R. *Arylated. Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10474-10476.

- [16] Yam, V.W.-W.; Au, V. K-M.; Leung, S. Y-L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589-7728.
- [17] Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506- 6507.
- [18] Charaf-Eddin, A.; Planchat, A.; Mennucci, B.; Adamo, C.; Jacquemin, D. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 2749.
- [19] Jacquemin, D.; Planchat, A.; Adamo, C.; Mennucci, B. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 2359.
- [20] Yam, V. W.-W.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 12.

Chapitre 1

Rappels théoriques et méthodologiques

1.1. Introduction

Les complexes organométalliques et autres complexes de métaux de transition portant des ligands organiques ont vu l'intérêt que la recherche fondamentale et appliquée leur porte décupler au cours des dernières années. Leurs propriétés électrochimiques ou photochimiques qui sont facilement modulables rendent ces complexes attirants dans divers domaines d'application. Par exemple, leur énergie de luminescence, fluorescence ou phosphorescence, peut être modifiée en ajustant astucieusement différents paramètres tels que des facteurs structuraux ou électroniques.

L'étude des propriétés de luminescence de molécules et de matériaux moléculaires constitue un domaine de recherche en plein essor. Aujourd'hui, de nombreux matériaux utilisent la luminescence et font partie intégrante de notre environnement journalier. La luminescence désigne l'émission d'un rayonnement lumineux, dans le domaine visible ou non, qui n'est pas d'origine thermique. Cette émission peut avoir plusieurs origines. Citons par exemple la chimiluminescence (due à une réaction chimique), la bioluminescence (due à une réaction enzymatique) responsable de la brillance des vers luisants, la triboluminescence (due à une déformation physique) ou encore l'électroluminescence. Nous nous intéresserons ici à la photoluminescence dont l'origine est l'irradiation du composé luminescent par un rayonnement lumineux. Ce phénomène est représenté par la figure 1.1.

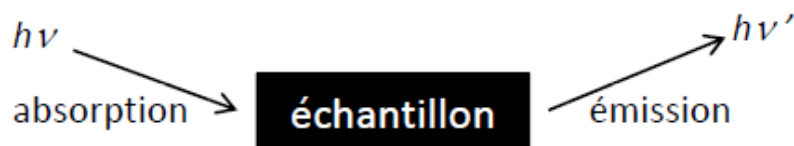


Figure 1.1: Principe de la photoluminescence.

Sous l'effet d'un rayonnement lumineux suffisamment énergétique une molécule passe dans un état excité. Un état excité peut avoir des devenir très divers: il peut par exemple subir des transformations physico-chimiques, des changements conformationnels, des réactions chimiques. Il peut également revenir à son état fondamental, soit par conversion interne (perte d'énergie sous forme de phonon), soit par l'émission d'un photon : c'est la désexcitation lumineuse. [1]

Une molécule portée à l'état excité après absorption d'un photon, revient à son état fondamental par divers processus de désactivation (Figure 1.2).

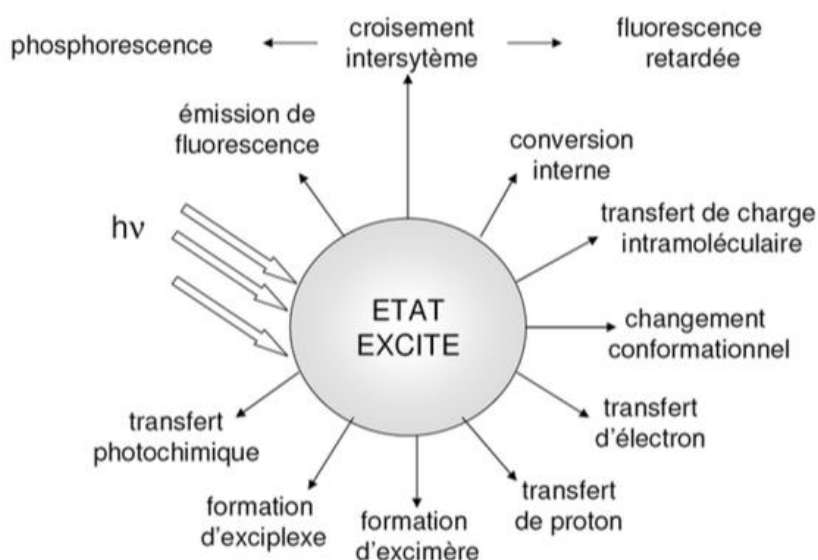


Figure 1.2: Processus de désactivation de l'état excité.

Fluorescence et phosphorescence se distinguent par les états excités à l'origine de l'émission. Dans le premier cas, on parle d'état excité singulet et d'en l'autre d'état excité triplet. Le premier paramètre les distinguant est la durée de vie d'émission. Elle se déduit de la mesure de l'intensité de la luminescence en fonction du temps. La phosphorescence, qui implique le passage d'un état singulet à un état triplet par inversion de spin, est retardée : le temps séparant l'excitation de l'émission est plus long que dans le cas de la fluorescence. Si le temps qui sépare l'irradiation de l'émission est inférieur à $1 \mu\text{s}$, on parle de fluorescence. Dans l'autre cas, il s'agit de phosphorescence [1].

Après absorption d'un photon par une molécule et passage de S_0 à S_1 , le retour à l'état fondamental S_0 de la molécule peut s'effectuer de différentes façons comme le montre le diagramme de Jablonski (Figure 1.3)[1] qui permet de distinguer les transitions non radiatives et des dés excitations radiatives. Les transitions radiatives $S_1 \rightarrow S_0$ correspondent à une émission fluorescente caractérisée par la longueur d'onde d'émission. L'introduction d'un cation d'un métal de la deuxième ou troisième ligne permet d'avoir accès à l'état triplet (T_1) par couplage spin-orbite. Lors de l'excitation d'une molécule par absorption de photon, la molécule passe de l'état S_0 à S_1 . A partir de cet état S_1 , un couplage spin-orbite permet d'atteindre l'état triplet T_1 de plus basse énergie. La transition radiative $T_1 \rightarrow S_0$ est responsable de la phosphorescence et est caractérisée par une longueur d'onde d'émission.

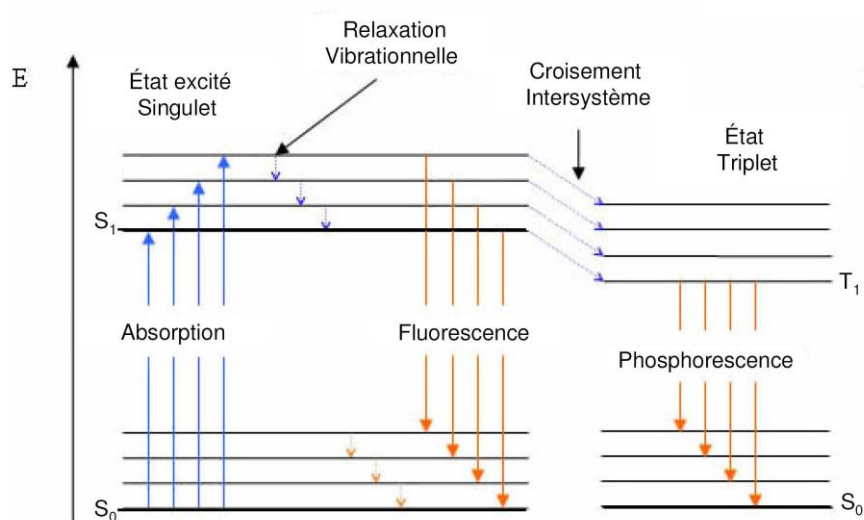


Figure 1.3: Diagramme de Perrin-Jablonski.

Le passage de l'état singulet (fluorescence) à l'état triplet (phosphorescence) se fait par un croisement intersystème. Ce croisement intersystème est favorisé avec les complexes de métaux de transition tels que l'osmium (II), le ruthénium (II), l'iridium (III), le platine (II). Ces ions de transition de la deuxième et de la troisième série ont un couplage spin-orbite fort favorisant le passage de l'état singulet vers l'état triplet. Les composés de métaux de transition, comme les complexes du platine (II) faisant l'objet de cette thèse, présentent des propriétés de luminescences intéressantes.

Les travaux décrits dans cette thèse ont porté sur l'application de méthodes de la chimie quantique à l'étude de différents types des complexes terpyridiniques à base de platine. On s'est notamment intéressé à la structure géométrique, la structure électronique et aux relations structures-propriétés optiques. Afin de mieux appréhender les propriétés de luminescence de ces complexes, il est important de décrire l'environnement immédiat du platine et la géométrie des complexes. La structure électronique de l'état fondamental pourra être identifiée, ainsi que les premiers états excités résultant des différentes excitations électroniques pouvant se produire dans les complexes: transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT), transfert de charge interligand (LLCT) ou transition intraligand (IL).

1.2. Propriétés des états excités des complexes de platine (II) terpyridiniques

Les complexes phosphorescents que nous étudierons dans le cadre de cette thèse sont des complexes de platine (II). Ce métal, à ce degré d'oxydation, possède des caractéristiques qui le rendent particulièrement attractif pour l'étude de la luminescence, le platine (II) adopte une géométrie plan-carrée. C'est cette géométrie qui est largement responsable des propriétés d'absorption et d'émission des complexes de platine (II). De configuration électronique d^8 , les orbitales d du platine (II) présentent l'éclatement simplifié présenté dans la figure 1.4 ci-dessous [2]. Considérons un Pt(II) avec quatre ligands L placés très loin de lui et de façon uniforme dans l'espace (symétrie sphérique autour du métal).

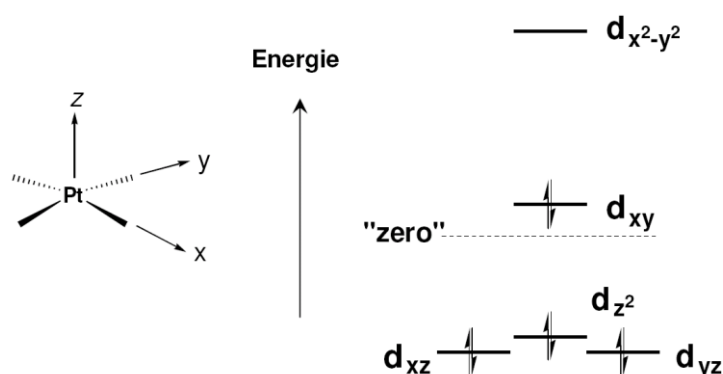


Figure 1.4: Diagramme simplifié de l'éclatement des orbitales d du platine (II).

Cette géométrie provoque l'éclatement des orbitales avec une orbitale inoccupée de haute énergie ($d_{x^2-y^2}$) et les quatre autres orbitales (d_{xy} , d_{z^2} , d_{xz} et d_{yz}) sont stabilisées. L'ordre énergétique de ces quatre dernières orbitales dépend directement du type de ligand (nombre de liaisons σ et conjugaison π des ligands...).

La 2,2' :6',2"-terpyridine a fait l'objet de nombreuses études en vertu de ses qualités exceptionnelles d'agent de complexation des ions métalliques. La multitude d'applications de ce ligand a motivé de grandes avancées en synthèse des terpyridines durant la dernière décennie. Les complexes issus de terpyridines peuvent être utilisés en photochimie pour la réalisation de dispositifs luminescents [3], l'assemblage de capteurs électrochimiques [4-5], la détermination colorimétrique des métaux [6-7], et bien entendu comme sensibilisateurs dans les procédés de conversion photovoltaïques [8-9].

Les terpyridines fonctionnalisées ont également trouvé de vastes domaines d'applications en pharmacologie et en biochimie [10], notamment comme fixateur de l'ADN [11-12], et dans la recherche d'antitumoraux [13-14]. Certains domaines de la catalyse homogène [15-16] et de la catalyse asymétrique [17] font également usage de ligands terpyridines.

L'utilisation des 2,2' :6',2"-terpyridines dans tous ces divers domaines d'applications et de recherches a motivé la création d'une vaste chimiothèque de ligands terpyridines diversement substitués. En effet, les propriétés redox et photophysiques des complexes terpyridiniques dépendent en grande partie de l'influence électronique des

substituant. Il ya plus de 70 ans, Burstall et Margon furent les premiers à décrire la synthèse de la terpyridine [18-19]. Même si le nombre de publications traitant des complexes à base de terpyridines a subi un fort accroissement, les publications rapportant la préparation de dérivés fonctionnels du ligand 2,2' :6',2''-terpyridines sont en comparaison peu nombreuses.

Cargill-Thompson a passé en revue les synthèses de terpyridines jusqu'en 1996 [20] tandis que Heller et Schubert ont ensuite décrit des méthodes plus récentes et plus innovantes [21].

1.2.1. Complexe [Pt(tpy)Cl]⁺

Le complexe de platine à ligand terpyridine (tpy) et chlorure [Pt(tpy)Cl]⁺ (Schéma 1.1) est connu depuis les années 1934 [22]. Le complexe [Pt(tpy)Cl]⁺X⁻ a une couleur à l'état solide et en solution dépendante du contre anion (ClO₄⁻(rouge), Cl⁻(orange) et PF₆⁻(jaune)) [23]. Par contre, quelque soit le contre anion, le complexe [Pt(tpy)Cl]⁺X⁻ est non émissif en solution et à température ambiante du fait des ligands à champ faibles qui favorisent l'état excité non radiatif d-d [24]. Le spectre d'absorption des sels de [Pt(tpy)Cl]⁺ en solution présente plusieurs bandes. Dans l'UV (< 350 nm), de fortes bandes d'absorption sont attribuées aux transitions intraligands $\pi - \pi^*$ (IL) et dans le visible (350 nm < λ < 450 nm) des bandes d'absorption beaucoup moins intenses sont observées et attribuées au transfert de charge métal-ligand (MLCT). A basse température dans un verre organique, les sels de [Pt(tpy)Cl]⁺ montrent une émission structurée ($\lambda_{\text{max}} = 465$ nm). Cette émission est attribuée à l'état triplet des transitions intraligands (³IL).

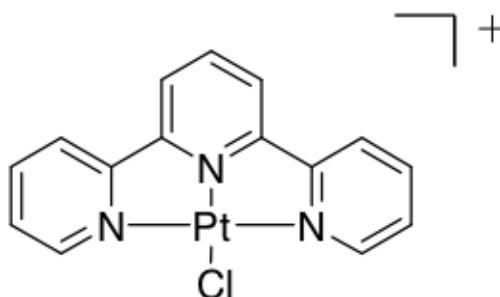


Schéma 1.1 : Complexe [Pt(tpy)Cl]⁺.

Depuis la découverte du complexe terpyridinique [Pt(tpy)Cl]⁺, un nombre important de dérivés pour lesquels l'atome de chlore est remplacé par un autre ligand à champ fort (-NCS, -OMe ou -OH) ont été étudiés [25-30]. Dans ces cas on observe la luminescence des

complexes dans le dichlorométhane à température ambiante, attribuée à la désactivation d'un état $^3\text{MLCT}$. Cependant, depuis le début des années 1990, l'attrait envers la luminescence et les propriétés des états excités de ces complexes terpyridiniques a stimulé la mise au point et l'étude d'une profusion de systèmes pour lesquels des états excités émissifs ont pu être subtilement modulés en fonction de la structure des ligands. Ainsi, les complexes de type $[(\text{tpy})\text{PtCl}]^+$ ne sont pas émissifs à température ambiante en solution (tpy = 2,2';6',2''-terpyridine). Mais lorsqu'un groupement électroattracteur est placé en position 4' de la terpyridine, une émission dans le visible peut être observée à température ambiante (Figure 1.5)

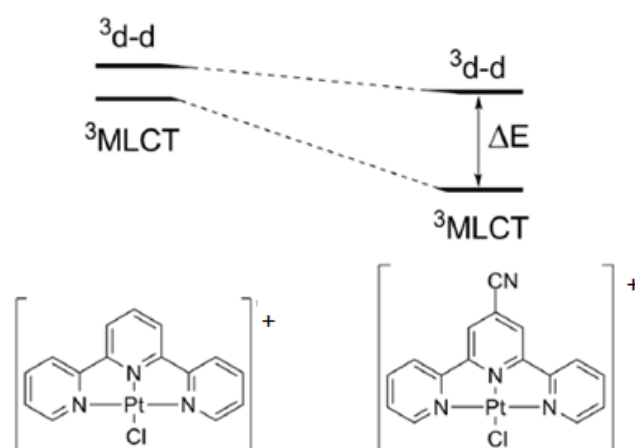


Figure 1.5: Effet d'un groupement électroattracteur en position 4' de la terpyridine.

Les complexes $[(\text{tpy})\text{PtCl}]^+$ ont un écart énergétique ΔE suffisamment faible pour que l'état excité $^3\text{d-d}$ puisse-t-être peuplé à température ambiante, d'où l'absence de phosphorescence. Les groupements $-\text{CN}$ ou $-\text{SO}_2\text{Me}$ placés en position 4', en stabilisant la LUMO, engendrent un ΔE plus important et empêchent le peuplement de l'état excité $^3\text{d-d}$ rendant ainsi les complexes luminescents à température ambiante.

Le groupe de Che [31] a étendu cette stratégie à d'autres complexes de type $[(4'\text{Ar-tpy})\text{-Pt-Cl}]^+$. En plaçant un groupement aryl en position 4' d'une terpyridine, ils ont pu stabiliser l'orbitale π^* et ont de cette façon obtenu des complexes luminescents à

température ambiante. Le même type de résultat a été observé par l'équipe de McMillin voir la figure 1.6 [32-33].

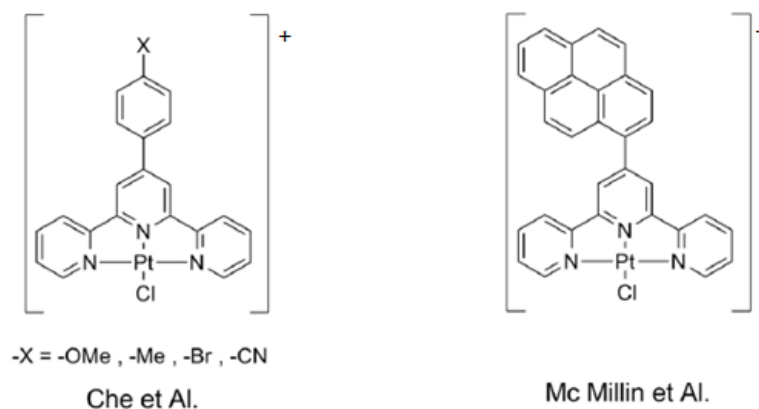


Figure 1.6: Stabilisation de la LUMO par un groupement aryl.

Le complexe de McMillin (Figure 1.6 à droite) donne une émission à 640 nm qui a été attribuée à un état excité de fort caractère $^3\text{ILCT}$ (Intra Ligand Charge Transfer, transfert de charge au sein d'un même ligand) mais comprenant également un caractère $^3\text{MLCT}$ et ^3LC .

2.1.2. Les acétylures de platine(II) $[\text{Pt}(\text{tpy})(-\text{C}\equiv\text{CR})]^+$

Depuis la description original du complexe $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ par Che et coll. [34] en 1994, la famille des complexes polyimines d'acétylures de platine (II) s'est considérablement étoffée et leurs propriétés photophysiques ont été intensivement étudiées [35-38]. Ces composés se sont justes prometteurs pour des applications dans divers domaines tel que la limitation optique,[37,39] l'électroluminescence,[40] la sensibilisation de l'oxygène singulet,[41-42] la production photocatalytique d'hydrogène [45-47], la détection cationique, [43,44,38] le vapochromisme, [48-49] la chimie médicinale [50] et le marquage biologique [35].

Afin de rendre énergétiquement élevé l'état excité d-d, on peut également chercher à déstabiliser l'orbitale $\text{dx}^2\text{-y}^2$. Pour cela, des ligands à champ fort, ayant un caractère

fortement σ -donneurs sont utilisés. La théorie du champ de ligand nous indique en effet que plus un ligand est à champ fort, plus l'éclatement des orbitales d du métal est grand. Ainsi, alors que le complexe [(bpy)PtCl₂] n'est que très faiblement luminescent à température ambiante (bpy = 2,2'-bipyridine), le remplacement des ligands chlorures à champ faible par des ligands cyanures fortement σ -donneurs rend le complexe [(bpy)Pt(CN)₂] luminescent à température ambiante [51-52]. Cet effet est encore plus marqué lorsque des ligands de type aryl-acétylures (encore plus fortement σ -donneurs) sont employés. De nombreux groupes se sont penchés sur cette stratégie [53].

Citons le groupe de Yam qui a développé une méthode pour synthétiser les complexes de type [(tpy)Pt-C≡C-Ar]⁺ [38]. Son groupe a pu montrer (Figure 1.7) que dans de tels composés, la HOMO possède à la fois une contribution du métal et de l'aryl-acétylure. Par ailleurs, la LUMO repose principalement sur le ligand terpyridine.

Il en résulte que l'état émissif de plus basse énergie (issu de la transition HOMO→LUMO puis d'un croisement intersystème) de ces complexes est qualifié de ³MLCT/LLCT car la transition qui lui donne naissance est un mélange des transitions [$d\pi(\text{Pt})\rightarrow\pi^*(\text{tpy})$] et [$\pi(\text{C}\equiv\text{CR})\rightarrow\pi^*(\text{tpy})$] [54]. Ici, le terme LLCT (Ligand to Ligand Charge Transfert) correspond au passage d'un électron entre les orbitales de deux ligands différents.

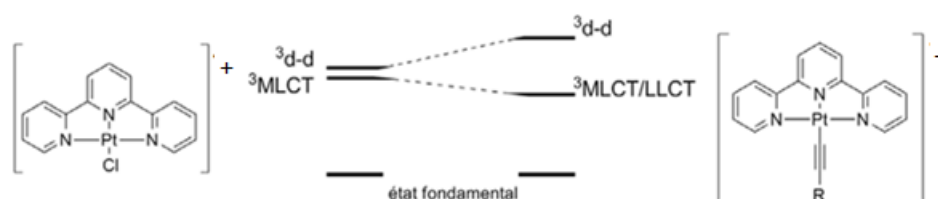


Figure 1.7: Utilisation d'un acétylure comme ligand.

L'introduction d'un ligand acétylure à champ fort, permet de baisser l'énergie du transfert de charge du métal vers le ligand terpyridine (tpy) tout en élevant celle correspondant aux transitions d-d. Ainsi, la désactivation de l'état excité devrait favoriser les processus radiatifs plutôt que ceux non radiatifs. En effet, de nombreux auteurs ont publié

des exemples de complexes de platine (II) à ligand acétylure luminescents en solution et à température ambiante avec de très bons rendements quantiques.

Bien que ces complexes soient proches des dérivés à ligand bipyridine, ils se distinguent par la contribution du transfert de charge interligand ($\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$) à l'état excité de plus basse énergie. En effet, Castellano *et al.* l'ont montré dans une étude comparative entre des complexes de platine à ligand bipyridine et leurs homologues à ligand terpyridine, dont le ou les ligands acétylures sont identiques (Schéma 1.2) [53].

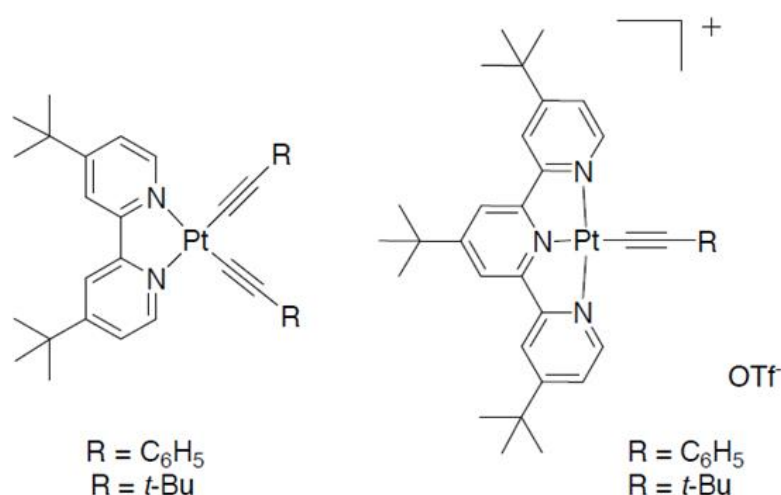


Schéma 1.2: Complexes des platine (II) étudiés par Castellano et col.

Il en ressort que les complexes terpyridiniques de platine (II) avec un acétylure aromatique en tant que co-ligand (ex., $[\text{Pt}(\text{tpy})(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})^+]$) présentent une contribution plus importante de type transfert de charge du ligand acétylénique $\pi(\text{C}\equiv\text{C})$ vers le ligand terpyridine $\pi^*(\text{tpy})$, (LLCT), se traduisant par des bandes d'absorption à plus basse énergie et un état émissif composite $^3(\text{MLCT}/\text{LLCT})$. Ces observations ont été corroborées par des études théoriques basées sur des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [55-56].

Une des conséquences de la participation des électrons π de l'acétylure à la HOMO, est que l'énergie de l'émission observée décroît avec l'augmentation de la richesse électronique du ligand acétylure [57]. Ceci a été montré par une étude de Yam *et al.* sur une

série de complexes à ligand terpyridine (tpy) et arylacétylure, dont la position en *para* a été substituée par des groupements d'effet inductif donneur croissant (Schéma 1.3) [38]. Les propriétés photophysiques de ces complexes ont été étudiées dans l'acétonitrile à 298 K et elles montrent que l'énergie de l'émission observée décroît de ($R = \text{NO}_2$, $\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$) à ($R = \text{Me}$, $\lambda_{\text{em}} = 665 \text{ nm}$).

De nombreux travaux ont montré l'effet nuisible sur la luminescence d'un substituant très électrodonneur, amino et alkoxy, en *para* du ligand arylacétylure. Yam *et al.* ont publié une étude de complexes à ligand terpyridine dont le ligand arylacétylure est substitué en *para* par différents groupements alkylamino (Schéma 1.3 droite) [58].

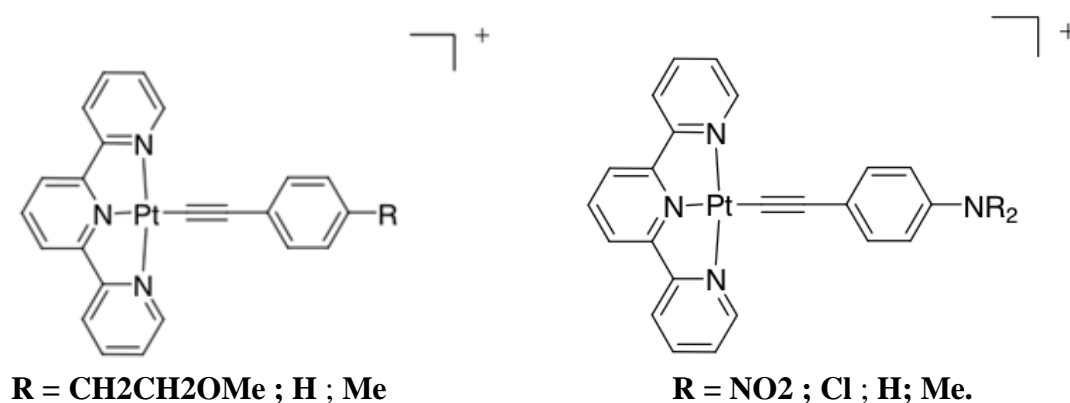


Schéma 1.3: Complexes des platine (II) étudiés par Yam.

La présence de groupements fortement électro-donneurs, tels que des dérivés d'anilines ou de phénols, engendre des bandes d'absorption de basse énergie attribuées à des transferts de charge comportant une contribution importante d'états LLCT de faibles niveaux énergétiques, qui semblent défavoriser les propriétés de luminescence des complexes.

Yam *et al.* ont décrit deux autres complexes de platine à ligand terpyridine pour la détection de cations alcalino-terreux et utilisant deux types de récepteurs au niveau du ligand acétylénique [38,59]. Le premier utilise le même récepteur que celui utilisé par Che

et al. (Figure 1.8) dans le cas précédent et le second est de type éthynyl-N-phénylaza-15-crown-5.

Le complexe **b** présente un comportement analogue au complexe **a** décrit par Che *et al.*. Le complexe **b** (Figure 1.8) montre en spectrométrie d'absorption une bande de basse énergie centrée sur 555 nm et attribuée au transfert de charge interligand LLCT (CH₃CN, 298 K). Ce complexe ne montre aucune émission dans l'acétonitrile à température ambiante, du fait de la présence de l'hétéroatome qui piège l'état excité. L'addition de divers cations (Mg²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Li⁺ et Na⁺) provoque un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption LLCT, induisant un changement de couleur de la solution. Par contre, aucune augmentation de la luminescence (ϕ) n'est observée, contrairement au complexe **a** dont la luminescence croît en présence de magnésium (II) et calcium (II).

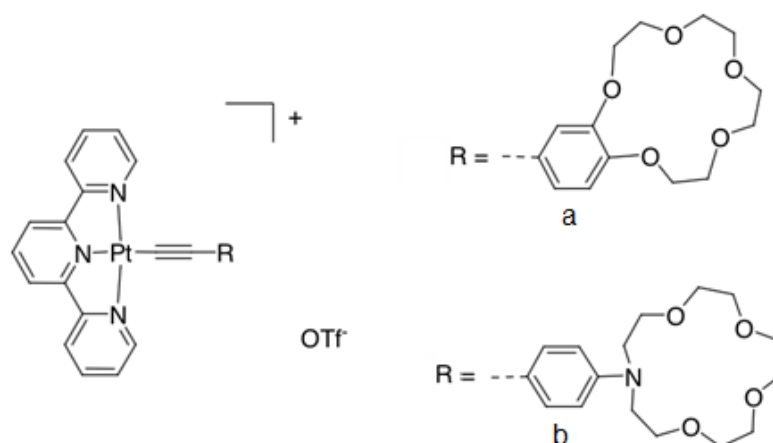


Figure 1.8: Complexes *a* et *b*.

Le groupe de Che a présenté une série de complexes dont le ligand acétylénique est substitué par des groupements glycosides et qui ont été utilisés en tant que marqueurs de cellules cancéreuses, malgré de faibles rendements quantiques ([¹Butpy]Pt-C≡C-C₆H₄-GlyAc) [50]. En effet, les complexes de platine à ligand terpyridine présentent l'avantage d'être plus facilement hydrosolubles du fait qu'ils sont chargés. De plus, ces complexes présentent des activités cytotoxiques intéressantes.

Il a été décrit des complexes de platine où le ligand acétylénique est substitué par

une métalloporphyrine (M = zinc ou magnésium) [60]. Les auteurs ont étudié la vitesse du transfert d'électron entre la métalloporphyrine (donneur) et le fragment tpyPt~ (accepteur). L'excitation de la porphyrine provoque un transfert d'électron rapide (2-20 ps) vers le fragment portant le platine.

Le système mis au point par Han et coll [60] excités responsables des bandes d'absorption de basse énergie (Figure 1.9). Un système constitué d'un complexe terpyridinique de platine (II), avec un groupement diméthylamino en position 4' du ligand terpyridine est connecté à un dérivé de 4-éthynylaniline pour lequel l'atome d'azote se trouve impliqué dans un fragment de type éther.

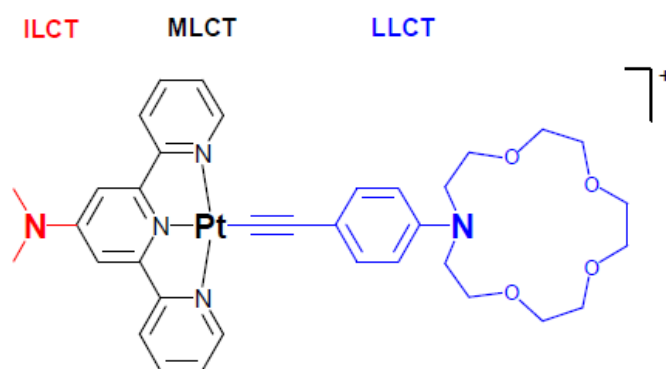


Figure 1.9: Système développé par Han et coll.

Au moins trois transitions sont à l'origine de la bande d'absorption de basse énergie de ce complexe; un transfert de charge du groupe diméthylamino vers la terpyridine (ILCT), du métal vers la terpyridine (MLCT) et du ligand acétylénique vers la terpyridine (LLCT). Cette dernière constitue l'état excité de plus basse énergie.

Han et coll [61] ont démontré qu'il était possible de faire varier successivement la nature de l'état excité de plus bas niveau énergétique d'un état LLCT à ILCT, puis MLCT. En effet, dans un premier temps, l'ajout de cations métalliques (ex., Ca²⁺) entraîne la mobilisation du doublet électronique non apparié, au niveau du fragment aniline. Le caractère électro-donneur du co-ligand acétylénique s'en trouve fortement diminué et on observe un déplacement de la bande d'absorption vers les plus hautes énergies, qui reflète

alors la transition ILCT (Figure 1.10 a). Le transfert de charge intraligand (ILCT) peut ensuite également être inhibé par la formation du sel d'ammonium en position 4' de la terpyridine, en présence d'acide (ex., HBF_4) (Figure 1.10 b). On observe alors un nouveau déplacement vers les plus hautes énergies de la bande d'absorption, pour aboutir à une transition reflétant un transfert de charge essentiellement de nature MLCT.

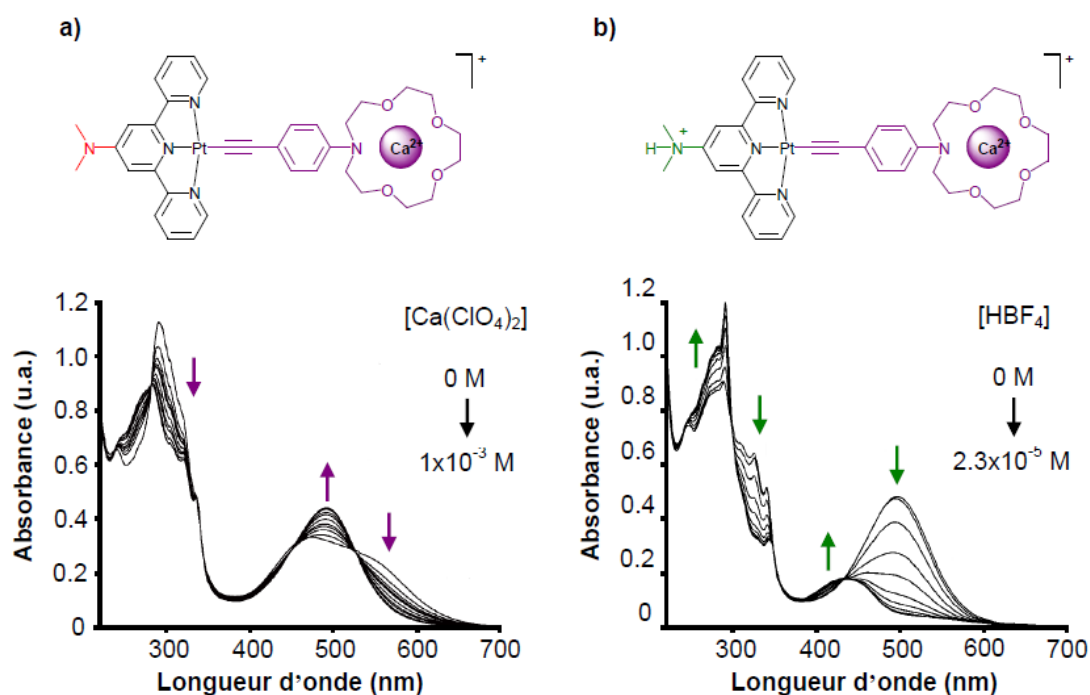


Figure 1.10: Variation de l'absorption du complexe de platine(II)

développé par Han et coll[61].

Comme l'illustre l'exemple précédent, la fonctionnalisation de la position 4' de la terpyridine et du centre métallique par un dérivé d'alcyne aromatique permet d'obtenir un assemblage linéaire des fragments de part et d'autre du complexe terpyridinique. Cette propriété structurale a été mise en valeur dans la conception de systèmes donneur–chromophore–accepteur, dans le cadre de l'étude de processus de transfert d'électrons photoinduits [60, 62-63].

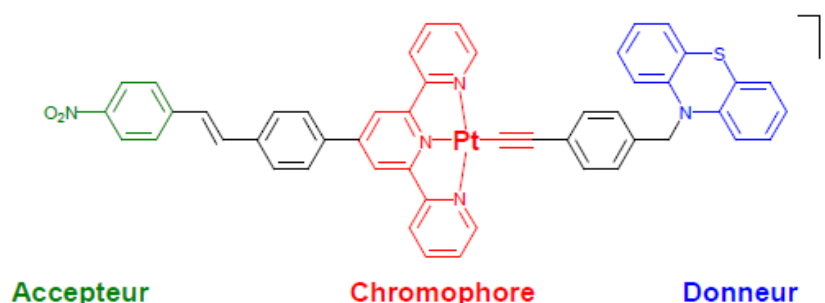


Figure 1.11: Système développé par Chakraborty et coll.

Ziessel et McMillin ont décrit le complexe de platine à ligand terpyridine et un co-ligand éthynyle ayant des gallates (Figure 1.12 gauche) [64]. La présence des chaînes grasses permet de le solubiliser dans des solvants apolaires, tels que le dodécane. Dans ce solvant, le spectre d'émission présente une bande dans le proche infrarouge (850 nm, $^3\text{MMLCT}$). Par addition d'un solvant polaire (MeOH) celle-ci diminue progressivement en faveur d'une émission centrée à 635 nm typique de l'état $^3\text{MLCT}$ (Figure 1.12 droite). De plus, à forte concentration (7,5 M) ce complexe permet la formation d'un organogel dans le dodécane.

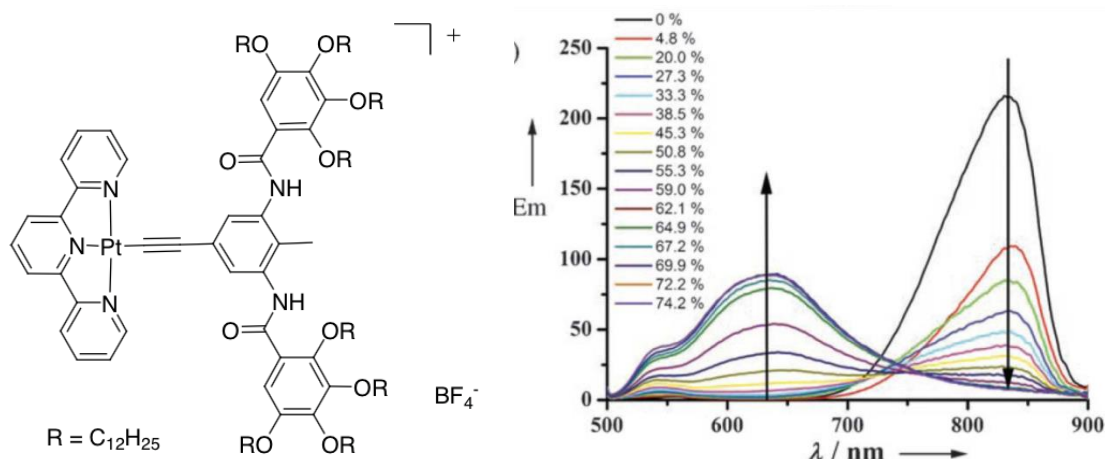


Figure 1.12: Gauche : complexe de platine(II) développé par Ziessel et McMillin ; droite : spectre d'émission dans le dodécane (2.10^{-4}M , $\lambda_{\text{exc}} = 482\text{ nm}$) avec ajout de méthanol de 0 à 74,2 % (V/V). [64]

2.1.3. Complexe de platine binucléaire à pont carboné

Les complexes organométalliques bimétallique à base de platine et d'un chaînon π de type poly-yne, molécules capables d'échanger au travers d'un pont organique un électron entre les deux extrémités, sont intéressants pour leurs propriétés électroniques. C'est dans cette optique, depuis quelques années, un certain nombre de groupes comme ceux de J. A. Gladysz (Texas) ou encore V.W.-W. Yam (Hong Kong, Chine) s'intéressent à la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés organométalliques à ligands organiques. Ils ont en particulier, caractérisé des composés $[M]-(C\equiv C)_n-[M]$ où des chaînes linéaires de longueur variées [65].

Une façon d'influer sur les propriétés électroniques de ces molécules consiste à insérer au sein du pont carboné des groupements riches en électrons comme des entités conjuguées (phényle, thiofène, carborane, terpyridine...) [66-70]. Il n'est pas rare non plus de trouver, en lieu et place de l'entité conjuguée, un élément métallique tel que le platine ou le mercure [71-74]. L'entité insérée peut ne pas se limiter à un seul atome métallique mais peut également prendre la forme d'un cluster poly-métallique. Certains complexes synthétisés par V. W.-W. Yam pour lesquels l'insertion d'un cluster triangulaire de Cu(I) a engendré une exaltation de certaines propriétés photophysiques ou photochimiques telles que la luminescence [75].

En collaboration avec les équipes de Rennes (France) et des groupes australien et hongkongais, le groupe de Chimie Théorique Inorganique du laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes où j'ai effectué ma thèse, s'intéresse aux relations entre la structure électronique et les propriétés physiques de ces composés homométalliques, afin de comprendre les interactions métal-métal et les transferts d'électrons à travers les ligands riches en carbone.

Nous nous sommes intéressés à des complexes terpyridiniques homobinucléaires à base de platine. Ce dernier nous a permis d'étudier l'influence du second métal de transition, sur les propriétés spectroscopiques du complexe résultant.

Le platine (II) possède une orbitale dz^2 perpendiculaire au plan du complexe, occupée

par deux électrons. Lorsque deux unités Pt(II) s'approchent l'une de l'autre selon l'axe z , il peut alors y avoir recouvrement entre les deux orbitales d_{z^2} et entre les orbitales π et π^* des ligands. On peut ainsi dresser le diagramme d'orbitales du dimère, né de cette interaction métal-métal. Il est présenté dans la figure 1.13. Cette figure illustre les changements importants qu'une telle agrégation engendre au niveau orbitalaire et permet d'expliquer les modulations des propriétés optiques, comme cela sera exposé plus bas.

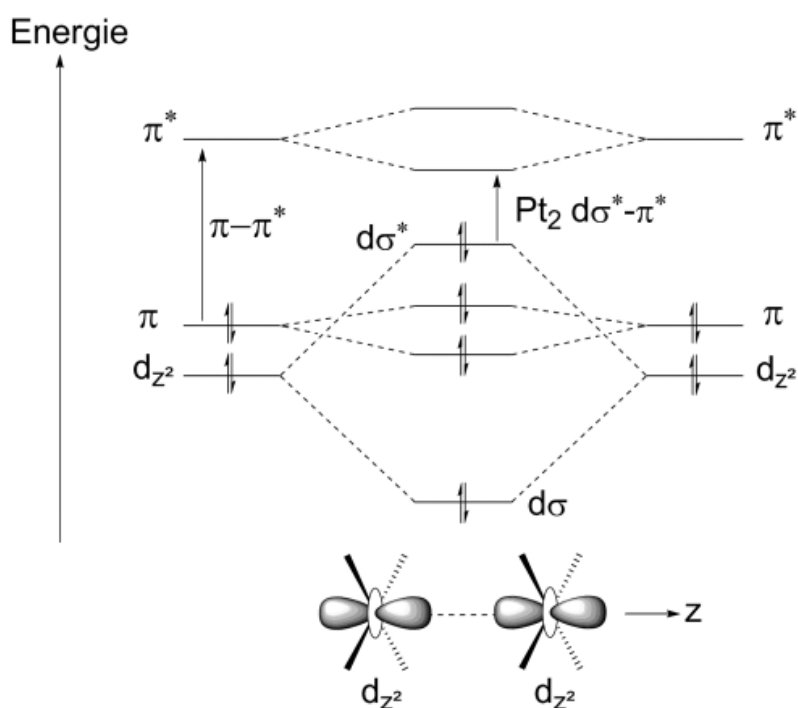


Figure 1.13: Eclatement orbitalaire résultant d'une interaction Pt(II)⋯Pt(II).

Le recouvrement des deux orbitales d_{z^2} donne naissance à deux orbitales faiblement liante et antiliante $d\sigma$ et $d\sigma^*$, toutes deux peuplées. Ainsi, la plus haute orbitale à caractère métallique occupée est à une énergie plus haute en présence d'interaction que dans les molécules isolées. Nous voyons ainsi que la transition de plus basse énergie est décalée vers le rouge (écart énergétique plus faible). Cette transition peut aussi changer de nature : dans l'exemple figure 1.14, la transition de plus faible énergie est une $\pi \rightarrow \pi^*$ pour les molécules isolées et devient une $d\sigma^* \rightarrow \pi^*$ en cas d'interaction Pt⋯Pt. L'état excité résultant de cette transition est alors appelé MMLCT pour "metal-metal to ligand charge transfer" : l'électron

est transféré de l'orbitale $d\sigma^*$ aux ligands. Plus le recouvrement entre les deux orbitales dz^2 est important, plus l'éclatement des orbitales qui en découle est grand et plus la transition $d\sigma^* \rightarrow \pi^*$ est faible en énergie.

Le groupe de Yam a montré par diffraction des rayons X qu'ils existent des interactions à l'état solide ($\text{Pt} \dots \text{Pt} = 3,272 \text{ \AA}$) [76]. Toutefois, ces interactions ne subsistent pas en solution à température ambiante, ni à 77 K dans un verre organique voir la figure 1.14.

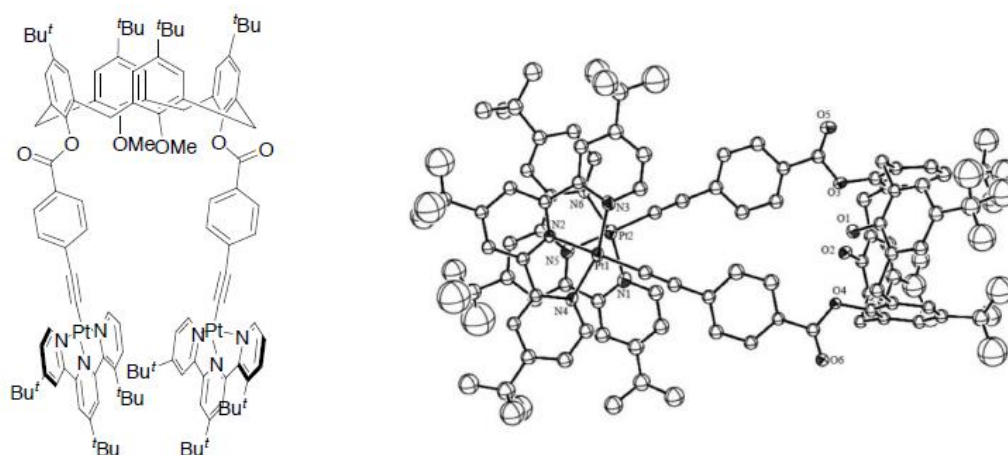


Figure 1.14: Gauche : complexe de platine binucléaire à ligand tri(*t*-butyl) terpyridine et ligand bis(*p*-éthynylphénylacétyl)calix-4-ène ; Droite : ORTEP du complexe [76].

Dans une autre série, il a été montré que le complexe binucléaire de platine à ligand terpyridine ponté par une chaîne polyéthylène glycol et ligand éthynylphényle que des interactions Pt--Pt et $\pi \dots \pi$ pouvaient être contrôlées par la température (Figure 1.15) [77].

Ces interactions métal-métal sont rendues possibles par la planéité des complexes de platine à ligand polypyridine et acétylure. Elles conduisent à l'éclatement des orbitales moléculaires ($2dz^2 \rightarrow d\sigma$ et $d\sigma^*$), permettant de nouvelles transitions de plus basses énergies (Figure 1.16), et tout particulièrement le transfert de charge métal-métal-ligand (MMLCT). En spectrométrie d'absorption, la formation des interactions se traduit par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption entre 400 nm et 700 nm (MMLCT, $d\sigma^* \rightarrow d\pi^*$) qui peut être accompagnée par une diminution en intensité de la bande d'absorption MLCT [77-80]. En spectrométrie d'émission, l'irradiation dans la nouvelle bande d'absorption peut conduire à

une émission dans le proche infrarouge (600-1000 nm) attribuée à l'état triplet $^3\text{MMLCT}$ [77-78,64,76].

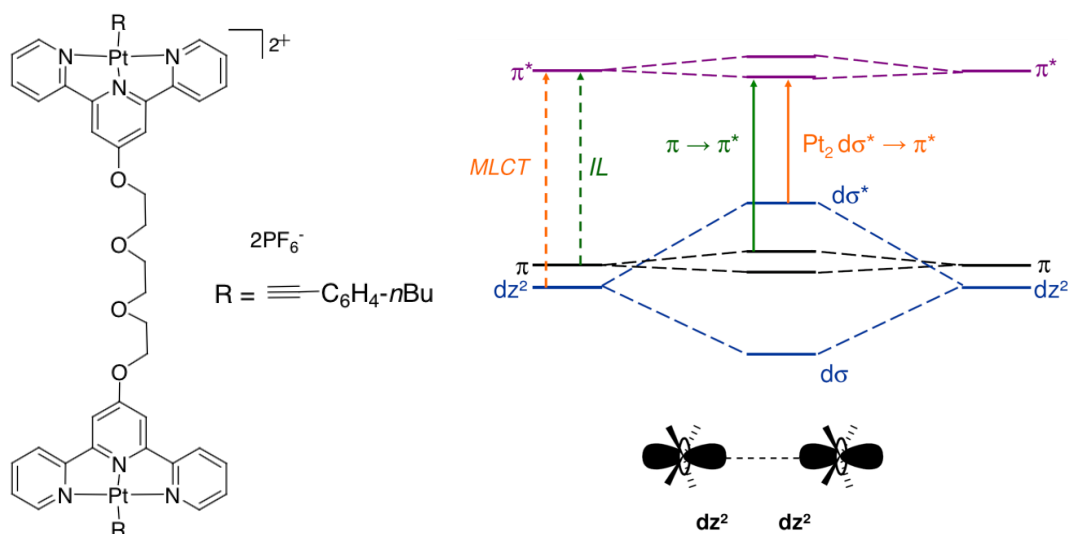


Figure 1.15: Gauche : complexe ayant de interactions intramoléculaires Pt-Pt contrôlées par la température; Droite: diagramme simplifié des orbitales moléculaires frontières consécutives à une interaction entre deux dz^2 [77].

1.3. Théorie et méthodes

Tout au long de cette thèse, nous cherchons à rationaliser les propriétés luminescences de complexes de platine à ligands terpyridiniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sa variante dépendante du temps (TDDFT) ont prouvé au cours des dernières années qu'elles étaient des méthodes robustes pour décrire les propriétés optique de ces complexes. La DFT permet notamment un bon compromis entre temps de calcul et précision des résultats ce qui nous a naturellement conduits à l'employer pour l'ensemble de nos études.

1.3.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Au cours de ce travail, tous les systèmes moléculaires ont été étudiés en utilisant une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [79–88]. C'est une méthode de calcul quantique qui s'est avérée, au cours de ces dernières décennies, très puissante pour la simulation de systèmes chimiques de taille importante [89–95]. Elle s'articule autour du principe selon lequel l'énergie d'un système électronique peut se définir à partir de sa densité de probabilité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Comme la densité de probabilité électronique ou, par abus de langage la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction de la coordonnée d'espace \mathbf{r} , l'énergie électronique $E[\rho]$ est considérée comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. L'avantage de la méthode DFT par rapport à une approche basée sur la fonction d'onde (Ψ) est que pour un système à n électrons, la densité électronique ne dépend que de 3 variables (4, si le spin est inclus) au lieu de $3n$ ($4n$ si le spin est inclus) variables pour la fonction d'onde [96, 97].

1.3.1.1. Principes de base : le théorème de Hohenberg-Kohn

Le concept de la fonctionnelle de la densité est apparu pour la première fois à la fin des années 1920, implicitement dans le travail développé par Fermi [98] et Thomas [99] qui ont introduit l'idée d'exprimer l'énergie d'un système en fonction de sa densité électronique totale. Leur modèle était applicable pour les atomes mais pas pour les systèmes moléculaires. Du fait du manque de précision et de l'intransférabilité aux systèmes moléculaires, ce modèle a été qualifié de trop simpliste lorsque celui-ci a été proposé. Même si cette théorie était en mesure de relier l'énergie et d'autres propriétés du système à sa densité électronique, une démonstration formelle de cette notion n'est venue que dans les années 1960 avec le théorème de Hohenberg et Kohn [100] qui démontre que l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré et les propriétés électroniques correspondantes sont définies par sa densité électronique. Cependant, bien que ce théorème confirme l'existence d'une fonctionnelle qui relie la densité électronique et l'énergie d'un système, il ne donne pas son expression exacte.

1.3.1.2. Principes de base : le théorème de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [101] ont développé, avec l'introduction de fonctions monoélectroniques (orbitales), un formalisme qui constitue la base de l'application actuelle de la DFT dans le domaine de la chimie numérique. Ce formalisme donne un moyen pratique de résoudre le théorème de Hohenberg et Kohn pour un ensemble d'électrons en interaction, à partir d'un système fictif d'électrons indépendants dont la densité électronique est égale à celle du système réel. Selon le formalisme de Kohn-Sham, l'énergie électronique de l'état fondamental d'un système comprenant n électrons et N noyaux peut être décrit comme suit (en u.a.) :

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \phi_i^*(r_1) \nabla_i^2 \phi_i(r_1) dr_1 - \sum_{X=1}^N \int \frac{Z_X}{r_{Xi}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E^{XC}[\rho] \quad (1)$$

dans lequel ϕ_i représente les orbitales de Kohn-Sham, le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons sans interaction, le second terme correspond à l'énergie d'attraction électrons-noyaux, le troisième terme représente l'énergie de répulsion coulombienne interélectronique classique et le dernier terme, connu sous le nom de « terme d'échange corrélation », représente la correction à l'énergie cinétique résultant de la nature des électrons interagissant entre eux et toutes les corrections non classiques à l'énergie de répulsion.

électrons-électrons. La densité électronique $\rho(r)$ du système est alors

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n n_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2)$$

Les orbitales de Kohn-Sham sont déterminées en appliquant le principe variationnel à l'énergie $E(\rho)$ qui conduit aux équations de Kohn-Sham analogues aux équations de Hartree-Fock :

$$\hat{h}_i \phi_i(r_1) = \varepsilon_i \phi_i(r_1) \quad (3)$$

où \hat{h}_i représente l'hamiltonien monoélectronique de Kohn-Sham :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{X=1}^N \frac{Z_X}{r_{Xi}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \quad (4)$$

et ε_i représente l'énergie de Kohn-Sham de l'orbitale associée. V_{XC} est la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (5)$$

Une fois E_{XC} connue, V_{XC} peut facilement être obtenue. L'importance des orbitales de Kohn-Sham est qu'elles permettent à la densité d'être calculée à partir de l'équation (2). La résolution de l'équation Kohn-Sham est traitée de façon auto-cohérente, partant d'une densité initiale, qui pour un système moléculaire peut être simplement la superposition des densités électroniques des atomes. Cette procédure permet aux équations de Kohn-Sham d'être résolues, conduisant à des orbitales de Kohn-Sham initiales. Ce premier ensemble d'orbitales est alors utilisé pour calculer une meilleure densité à partir de l'équation (2). Ce processus est répété jusqu'à ce que la densité électronique et l'énergie d'échange-corrélation satisfassent un critère de convergence précis, préalablement choisi. À partir de là, l'énergie électronique du système est calculée à partir de l'équation (1).

Les orbitales de Kohn-Sham sont exprimées sous la forme d'une combinaison linéaire. La résolution des équations de Kohn-Sham correspond par conséquent à la détermination des coefficients de la combinaison linéaire de fonctions de base, de manière analogue à ce qui se fait dans les calculs de type Hartree-Fock-Roothaan. Le choix de la base est donc également de grande importance dans les calculs DFT. Cependant, alors qu'avec la méthode Hartree-Fock le temps de calcul varie comme le nombre de fonctions de base à la puissance quatre, il ne varie seulement qu'à la puissance trois avec la méthode DFT.

L'énergie d'échange-corrélation E_{XC} est généralement divisée en deux termes séparés, un terme d'échange E_X et un terme de corrélation E_C . Le terme d'échange est normalement associé aux interactions entre électrons de même spin, tandis que le terme de corrélation représente essentiellement les interactions entre ceux de spin opposé.

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho]$$

(6)

Ces deux termes E_X et E_C sont eux aussi, des fonctionnelles de la densité électronique.

Les fonctionnelles correspondantes sont connues comme étant respectivement la fonctionnelle d'échange et la fonctionnelle de corrélation.

1.3.2. Fonctionnelles

Les limites de la méthode DFT résident dans le fait que cette énergie d'échange-corrélation ne peut être calculée de façon exacte, puisque les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas l'expression de la fonctionnelle de la densité. Des fonctionnelles d'échange corrélation sont donc paramétrées de façon plus ou moins empirique. On distingue les fonctionnelles qui ne dépendent que de la densité, dites LDA (pour Local Density Approximation), celles qui dépendent de la densité et de son gradient, dites GGA (pour Generalized Gradient Approximation) et celles dites hybrides, qui font intervenir une partie de l'échange "non local" exact Hartree-Fock.

1.3.2.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) constitue l'approche la plus simple pour représenter la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle a été proposée pour la première fois par Dirac en 1930 [105] et a été utilisée ensuite avec le modèle de Thomas-Fermi dans la méthode dite de Thomas-Fermi-Dirac [98, 99].

$$E_{X,Dirac}^{LDA}[\rho] = -C_X \int r^{4/3} dr \quad (7)$$

où la constante C_X est donnée par

$$C_X = -\frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (8)$$

Les résultats obtenus à partir de cette fonctionnelle sont extrêmement modestes en raison de son approximation grossière qui suppose implicitement que l'énergie d'échange en n'importe quel point de l'espace, est une fonction de la densité électronique en ce point seulement et peut être donnée par la densité électronique d'un gaz d'électrons homogène de la même densité.

L'approximation locale de la densité de spin (LSDA) proposée par Slater [103] représente une application plus générale de la fonctionnelle LDA qui introduit la dépendance du spin pour les systèmes qui sont soumis à un champ magnétique externe, les systèmes polarisés et les systèmes où les effets relativistes sont importants. Dans l'approche LSDA, la fonctionnelle d'échange est donnée par :

$$E_X^{LSDA}[\rho] = \frac{1}{3} C_X \int \left(\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3} \right) dr \quad (9)$$

Dans cette équation, ρ_α et ρ_β représentent respectivement les densités haut spin et bas spin. Evidemment pour les systèmes à couche fermée ρ_α et ρ_β sont égaux et LSDA devient identique à LDA.

Avec la fonctionnelle LDA, l'énergie de corrélation EC est difficile à obtenir séparément de l'énergie d'échange E_X . Plusieurs formulations ont été développées dont la plus utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair [104]. En dépit de sa simplicité

conceptuelle, l'approximation LDA conduit parfois à de bons résultats du fait qu'elle sous-estime généralement E_X , mais sur-estime E_C .

1.3.2.2 Approximation du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé (GGA) prend en compte le fait que l'énergie d'échange et de corrélation ne dépendent pas seulement de la densité, mais aussi de son gradient. Le développement de fonctionnelles GGA, représente une amélioration significative du calcul de l'énergie d'échange-corrélation. En effet, les méthodes GGA tendent à donner de bons résultats concernant les énergies totales [108], les énergies d'atomisation [105–107], les différences d'énergie structurales et les barrières d'énergie [108, 109]. Elles ont tendance à sur-estimer les longueurs de liaison [107], compensant la fonctionnelle LDA qui, elle, a tendance à les sous-estimer. Cependant, la précision des méthodes GGA n'est toujours pas suffisante pour une description correcte de certaines propriétés chimiques comme les potentiels d'ionisation, les affinités électroniques [107, 110] ou les interactions faibles de type van der Waals par exemple [111, 112]. À l'état solide, elles ne donnent pas de résultats significativement meilleurs que LDA [113–119]. Parmi les fonctionnelles GGA les plus utilisées, on peut citer par exemple les fonctionnelles BP86 [106], PW91 [120] et revPBE [121].

Ces dernières années, une nouvelle catégorie de fonctionnelles GGA a été développée en intégrant plus d'information semi-locale au-delà du gradient de la densité de premier ordre contenu dans les fonctionnelles GGA. Ces méthodes, nommées meta-GGA, dépendent explicitement des gradients d'ordre supérieur de la densité, ou typiquement de la densité de l'énergie cinétique. Ces méthodes représentent une amélioration significative pour la détermination de plusieurs propriétés telles que les énergies d'atomisation. Cependant, elles sont plus difficiles à mettre en œuvre et présentent souvent des problèmes de stabilité numérique.

1.3.2.3 Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides combinent l'échange-corrélation des méthodes conventionnelles GGA avec un pourcentage d'échange exact Hartree-Fock. Apportant une

amélioration notable par rapport aux fonctionnelles GGA pour de nombreuses propriétés, elles sont devenues très populaires et sont maintenant largement utilisées. Parmi les plus connues, il y a la fonctionnelle PBE0 [122, 123] et la fonctionnelle B3LYP [124] que j'ai utilisées au cours de mon travail et dont les formules générales sont pour la fonctionnelle PBE0 :

$$E_{XC}^{HybridPBE0} = E_{XC}^{DFT} + a(E_X^{HF} - E_X^{DFT})$$

$$(a = 0,25)$$

et pour la fonctionnelle B3LYP :

$$E_{XC}^{HybridB3LYP} = (1 - a)E_{XC}^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD}$$

$$(a = 0,20 ; b = 0,72 ; c = 0,81)$$

Les méthodes hybrides méta-GGA (HM-GGA) représentent une nouvelle classe basée sur le même concept que les fonctionnelles méta-GGA. La différence réside dans le fait qu'elles dérivent des fonctionnelles meta-GGA plutôt des fonctionnelles GGA standards. Par conséquent, ces fonctionnelles dépendent de l'échange Hartree-Fock, de la densité électronique, de son gradient et la densité d'énergie cinétique. Ces méthodes représentent une amélioration par rapport aux formalismes précédents, en particulier dans la détermination des barrières énergétiques et les énergies d'atomisation. On peut citer par exemple la fonctionnelle hybride méta-GGA M06 [125, 126] et M0-62X [127] utilisée au cours de mon travail.

Dernièrement, une nouvelle gamme des fonctionnelles hybrides caractérisées par un pourcentage d'échange exacte Hartree Fock qui varie selon la distance intramoléculaire, est apparue pour traiter en particulier le potentiel d'échange à longue portée (Range-separated hybrids functionals) que les fonctionnelles hybrides classiques ne peuvent pas traiter correctement. On peut citer comme exemples de ces fonctionnelles dites à longue

portée, la fonctionnelle CAM-B3LYP (Coulomb Attenuated Model-B3LYP) [128] et la fonctionnelle LC-PBE (Long range-Corrected-PBE) [129].

1.3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT en anglais pour Time-Dependent Density Functional Theory) est devenue une méthode populaire ces dernières années pour le calcul de diverses propriétés, en particulier les spectres d'absorption UV-Visible [130–132]. Avec cette méthode, le calcul des transitions électroniques permettant le calcul des bandes d'absorption, est basé sur la réponse linéaire de la densité électronique de l'état fondamental d'une molécule soumise à un champ électromagnétique. Cette approche peut, en principe, s'appliquer au calcul de tous les états excités indépendamment de leur symétrie et de leur état de spin.

Cette approche populaire a été appliquée avec succès à des molécules de petite et de grande tailles [133], à des systèmes organiques à couche ouverte [134] ou encore aux systèmes organométalliques [135–137]. En outre, pour les molécules à couche fermée, la méthode TD-DFT peut être utilisée pour les deux états excités singulet et triplet à condition que les énergies de transitions soient petites par rapport à leurs potentiels d'ionisation verticale. Afin d'obtenir les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur correspondant à ces transitions électroniques, la TD-DFT traite une molécule comme étant soumise à une perturbation dépendante du temps provoquée par le champ électrique oscillant de la lumière incidente [130, 131, 135, 138–140]. La densité électronique devient donc dépendante du temps:

$$\rho(r,t) = \sum_{i=1}^n n_i |\phi_i(r,t)|^2 \quad (10)$$

Utilisant l'approximation de la réponse linéaire selon laquelle les changements de la densité électronique sont supposés être proportionnels à des variations du champ externe, le comportement d'une molécule dans un champ dépendant du temps est décrit par un ensemble d'équations de Kohn-Sham dépendantes du temps :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{X=1}^N \frac{Z_X}{r_{Xi}} + \int \frac{\rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1, t) + V_{ext}(r_1, t) \right\} \phi_i(r_1, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r_1, t) \quad (11)$$

où $V_{ext}(t)$ représente la perturbation externe dépendante du temps, c'est-à-dire le champ électromagnétique de la lumière incidente qui oscille avec une fréquence ν . En pratique, les calculs sont basés sur l'approximation adiabatique selon laquelle le potentiel d'échange corrélation $V_{XC}(r_1, t)$ est supposé être indépendant du temps, identique à celui utilisé dans les calculs DFT stationnaires.

La solution des équations (11) de KS dépendantes du temps donne la densité électronique dépendante du temps à partir de laquelle une polarisabilité dynamique ($\alpha(\nu)$) dépendante de la fréquence est obtenue. Elle peut s'écrire en termes d'énergies des transitions électroniques (ν_n) et des forces d'oscillateur correspondantes (f_n) comme suit :

$$\alpha(\nu) = 4\pi^2 \sum_n \frac{f_n}{(\nu_n - \nu_0)^2 - \nu^2} = \sum_n \frac{f_n}{(E_n - E_0)^2 - E^2} \quad (12)$$

La somme est effectuée sur tous les états excités. E_0 et E_n représentent respectivement les énergies de l'état fondamental et le $n^{\text{ème}}$ état électronique excité, tandis que ν_0 et ν_n représentent les fréquences correspondantes ($E = h\nu$). Les énergies de transition ($E_n - E_0$) sont les "pôles" (discontinuités) de cette fonction qui ont lieu chaque fois que l'énergie de la lumière incidente est égale à l'énergie d'excitation ($E = (E_n - E_0)$) ou, autrement dit, la fréquence incidente ν est égale à la fréquence de transition $\nu_n - \nu_0$. Les forces d'oscillateur sont les résidus correspondants, définis comme :

$$f_n = \left(\frac{4\pi}{3} \right) \nu_n |\mu_n|^2 = \left(\frac{2}{3} \right) E_n |\mu_n|^2 \quad (13)$$

où μ_n représente le moment dipolaire de transition. La force d'oscillateur détermine l'intensité des bandes d'absorption, c'est-à-dire l'aire intégrée A telle que $f_n = 6,257 \times 10^{-19} A$ (A en $\text{m}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$). L'intensité de la transition électronique correspondante est donnée par μ_n . Dans l'équation (13), on remarque que l'intensité de la bande d'absorption (aire) dépend de l'énergie de transition E_n . Ceci veut dire que pour une valeur μ_n donnée, la bande d'absorption sera plus intense dans l'UV que dans l'IR ou le proche IR. La relation entre f_n et les aires des bandes d'absorption est utilisée pour simuler les spectres d'absorption.

Typiquement, un spectre calculé est composé de plusieurs bandes gaussiennes d'aire A et de largeur de bande à mi-hauteur d'environ 0,4 eV (estimée à partir de mesures expérimentales), centrées sur E_n . Il a été montré que pour les complexes organométalliques à transfert de charge, les calculs TD-DFT utilisant des fonctionnelles LDA ou GGA sous-estiment souvent les énergies de transition de 1-2 eV, surestimant la stabilisation des énergies des orbitales virtuelles acceptrices [139, 141–143], du fait d'une mauvaise description de la séparation électron-trou à longue distance. Une amélioration nette peut être obtenue en utilisant des fonctionnelles hybrides comme B3LYP, ou encore mieux, des fonctionnelles hybrides dans lesquelles la partie échange exacte Hartree-Fock varie dans différentes régions de la molécule. Une amélioration est également souvent obtenue en prenant en compte les effets de solvant (COSMO [144] ou PCM(*Polarizable Continuum Model*) [148–151] et CPCM(*Conductor-like Polarizable Continuum Model*) [148–150]).

1.3.4. La prise en compte des effets de dispersion

Les forces intermoléculaires, souvent nommées forces de van der Waals (vdW), correspondent à des interactions entre molécules à courtes distances (d'environ 3 à 8 Å) qui ne modifient pas la nature des molécules, mais qui produisent une force totale d'attraction intermoléculaire responsable d'une stabilisation non-négligeable.

Récemment, la dispersion a été introduite dans la DFT par Grimme [151] sous la forme d'un terme correctif à ajouter à l'énergie totale. La correction empirique de l'énergie proposée varie en $C_{6}^{ij}R_{ij}^{-6}$ où R_{ij}^{-6} est la distance interatomique et C_{6}^{ij} sont les coefficients de dispersion. L'énergie totale en DFT, devient :

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}$$

Où l'énergie de dispersion est donnée par la formule empirique :

$$E_{\text{Disp}} = -S_6 \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f^{\text{att}}(R_{ij})$$

$$f^{\text{att}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-D(R_{ij}/R_0-1)}}$$

S_6 et D sont deux paramètres optimisés respectivement en accord avec la fonctionnelle utilisée et avec la fonction d'atténuation $f^{\text{att}}(R_{ij})$. Cette dernière est nécessaire pour empêcher la divergence à courte distance. N représente le nombre d'atomes, R_0 est la somme des rayons atomiques de vdW des atomes i et j . Les coefficients C_6^{ij} sont obtenus en faisant la moyenne des valeurs atomiques. Les géométries et énergies obtenues avec la DFT-D sont en excellent accord avec les méthodes post-HF incluant la dispersion. De nombreuses publications sont parues sur ce sujet [157].

1.4. Conclusion

Au travers de ces exemples, on voit que la compréhension des phénomènes d'absorption et d'émission des complexes de platine (II) continue d'être un important sujet de recherche. L'influence des ligands se révèle encore être un point crucial dans ce domaine. Leur géométrie, leurs fonctionnalisations, leurs modes de coordination influencent grandement les niveaux énergétiques des transitions électroniques, et de ce fait les propriétés optiques des complexes qui en résultent. Nous avons vu que les ligands terpyridine et acétylénique jouaient un grand rôle à la fois sur la nature des états excités et sur les propriétés de luminescence des complexes de platine. En effet, l'introduction des ligands à champ fort permet d'atteindre des états excités émissifs en solution et à température ambiante. L'utilisation des complexes de platine (II) en tant que sonde moléculaire démontre que les états excités sont sensibles à l'environnement chimique.

Outre ces rappels théoriques nécessaires à la bonne maîtrise des modèles étudiées. Tous ces arguments font de la théorie, un allié incontestable de l'expérience, donnant des explications concrètes, sur des échelles de temps courtes, à des résultats expérimentaux parfois difficiles à interpréter.

Bibliographie

- [1] Lanoë P.-H., thèse de l'Université de Rennes 1, « Ingénierie moléculaire de complexes de platine : application à la détection de cations métalliques par luminescence », **2009**, n°4031.
- [2] Williams J.A.G. *Top. Curr. Chem.*, **2007**, 281, 205-268.
- [3] Harriman, A.; Ziessel, R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 331-339.
- [4] Schmittel, M.; Ammon, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 687-688.
- [5] Indelli, M. T.; Bignozzi, C. A. ; Scandola, F.; Collin, J.-P. *Inorg. Chem.* **1998**, 37,6084-6089.
- [6] Zak, B.; Baginsky, E. S.; Epstein, E.; Weiner, L. M. *Clin. Chim. Acta***1970**, 29,77-82.
- [7] Zak, B.; Baginsky, E. S.; Epstein, E.; Weiner, L. M. *Clin. Toxicol.***1971**, 4, 621-629.
- [8] Kohle, O.; Ruike, S.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4779-4787.
- [9] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature***1991**, 353, 737-740.
- [10] Trawick, B. N.; Daniher, A. T.; Bashkin, J. K. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 939-960.
- [11] Liu, H. Q.; Cheung, T. C.; Peng, S. M.; Che, C. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1787-1788.
- [12] Carter, P. J.; Cheng, C. C.; Thorp, H. H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 632-642.
- [13] Kim, D. S. H. L.; Ashendel, C. L.; Zhou, Q.; Chang, C. T.; Lee, E. S.; Chang, C. *J. Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, 8, 2695-2698.
- [14] Zhang, Y.; Murphy, C. B.; Jones, W. E. *Macromolecules***2002**, 35, 630-636.
- [15] Umeda, K.; Nakamura, A.; Toda, F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2260-2267.

- [16] Vavasori, A.; Toniolo, L. *J. Mol. Cat. A : Chemical* **2000**, *151*, 37-45.
- [17] Chelucci, G.; Saba, A.; Soccolini, F.; Vignola, D. *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2002**, *178*, 27-33.
- [18] Morgan, G. T.; Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.* **1932**, 20-30.
- [19] Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.* **1938**, 1662-1672.
- [20] Cargill-Thompson, A. M. W. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *160*, 1-52.
- [21] Heller, M.; Schubert, U. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 947-961.
- [22] Morgan, G. T; Burstall, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 1948-2000.
- [23] Bailey, J. A.; Hill, M. G.; Marsh, R. E.; Miskowski, V. M.; Schaefer, W. P.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **2002**, *34*, 4591-4599.
- [24] Aldridge, T. K.; Stacy, E. M.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 722-727.
- [25] Crites Tears DK.; McMillin D.R. *Coord Chem Rev.* **2001**, *211*,195.
- [26] Peyratout, C.S.; Aldridge, T.K.; Crites, D.K.; McMillin, D.R. *Inorg Chem*, **1995**, *34*,4484.
- [27] Wong, K-Y.; Lee, WW-S. *J Photochem PhotobiolA*.**1997**, *102*, 231.
- [28] Wilson, M.H.; Ledwaba, L.P.; Field, J.S.; McMillin, D.R. *Dalton Trans.* **2005**, 2754.
- [29] Arena, G.; Monsù Scolaro, L.; Pasternack, R.F.; Romeo, R. *Inorg Chem.* **1995**, *34*, 2994.
- [30] Romeo, R.; Monsù Scolaro, L.; Plutino, MR.; Albinati, A. *J Organomet Chem.* **2000**, *403*, 593–594.
- [31] Yip, H.K.; Cheng, L.K.; Cheung, K.K.; Che, C.M.J. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 2933-2938.
- [32] Michalec J.F, Bejune S.A., Mc Millin D.R., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 2708-2709.

- [33] Michalec J.F., Bejune S.A., Cuttall D.G., Summerton G.C., Gertenabch J.A., Field J.S., Haines J.S., Mc Millin D.R., *Inorg. Chem.*, **2001**,40, 2193-2200.
- [34] Chan, C. W.; Cheng, L. K.; Che, C. M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 132, 87-97.
- [35] Wong, K. M.-C.; Tang, W.-S.; Chu, B. W.-K.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics*.**2004**, 23, 3459-3465.
- [36] Yang, Q.-Z.; Wu, L.-Z.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5653-5655.
- [37] Sun, W.; Wu, Z.-X.; Yang, Q.-Z.; Wu, L.-Z.; Tung, C.-H. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 850-852.
- [38] Yam, V. W.-W.; Tang, R. P.-L.; Wong, K. M.-C.; Cheung, K.-K. *Organometallics* **2001**, 20, 4476-4482.
- [39] Guo, F.; Sun, W.; Liu, Y.; Schanze, K. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4055-4065.
- [40] Chan, S.-C.; Chan, M. C. W.; Wang, Y.; Che, C.-M.; Cheung, K.-K.; Zhu, N. *Chem.-Eur. J.* **2001**, 7, 4180-4190.
- [41] Zhang, D.; Wu, L.-Z.; Yang, Q.-Z.; Li, X.-H.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Org. ett.***2003**, 5, 3221-3224.
- [42] Yang, Y.; Zhang, D.; Wu, L.-Z.; Chen, B.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *J. Org. hem.***2004**, 69, 4788-4791.
- [43] Yang, Q.-Z.; Wu, L.-Z.; Zhang, H.; Chen, B.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5195-5197.
- [44] Yang, Q.-Z.; Tong, Q.-X.; Wu, L.-Z.; Wu, Z.-X.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Eur. J.Inorg. Chem.* **2004**, 1948-1954.
- [45] Zhang, D.; Wu, L.-Z.; Zhou, L.; Han, X.; Yang, Q.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *J.Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3440-3441.

- [46] Du, P.; Schneider, J.; Li, F.; Zhao, W.; Patel, U.; Castellano, F. N.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5056-5058.
- [47] Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Zhang, J.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6887-6894.
- [48] Lu, W.; Chan, M. C. W.; Zhu, N.; Che, C.-m.; He, Z.; Wong, K.-y. *Chem.-Eur. J.* **2003**, *9*, 6155-6166.
- [49] Du, P.; Schneider, J.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 69-77.
- [50] Ma, D.-L.; Shum, T. Y.-T.; Zhang, F.; Che, C.-M.; Yang, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4675-4677.
- [51] Che, C.M.; Wan, K.T.; He, L.Y.; Poon, C.K.; Yam, V.W.W. *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1989**, 943-944.
- [52] Wilson, M.H.; Ledwaba, L.P.; Field, J.S.; Mc Millin, D.R. *Dalton Trans.* **2005**, 2754-2759.
- [53] Castellano, F.N.; Pomestchenko, I.E.; Shikhova, E.; Hua, F.; Muro, M.L.; Rajapakse, N. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1819-1826.
- [54] Yam, V.W.W.; Wong K.M.C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11579-11592.
- [55] Liu, X.-J.; Feng, J.-K.; Meng, J.; Pan, Q.-J.; Ren, A.-M.; Zhou, X.; Zhang, H.-X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1856-1866.
- [56] Zhou, X.; Zhang, H.-X.; Pan, Q.-J.; Xia, B.-H.; Tang, A.-C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8809-8818.
- [57] Williams, J. A. G. *Topics in Current Chemistry.* **2007**, *281*, 205-268.

- [58] Wong, K. M.-C.; Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Yam, V. W.-W. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1492-1498.
- [59] Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2714-2720.
- [60] Monnereau, C.; Gomez, J.; Blart, E.; Odobel, F.; Wallin, S.; Fallberg, A.; Hammarstrom, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4806-4817.
- [61] Han, X.; Wu, L.-Z.; Si, G.; Pan, J.; Yang, Q.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1231-1239.
- [62] Chakraborty, S.; Wadas, T. J.; Hester, H.; Schmehl, R.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6865-6878.
- [63] Chakraborty, S.; Wadas, T. J.; Hester, H.; Flaschenreim, C.; Schmehl, R.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6284-6293.
- [64] Camerel, F.; Ziessel, R.; Donnio, B.; Bourgoigne, C.; Guillon, D.; Schmutz, M.; Iacovita, C.; Bucher, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2659-2662.
- [65] Szafer, S.; Gladysz, J. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4175; **2006**, *106*, PR1.
- [66] Schwab, P. F. H.; Levin, M. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863.
- [67] Nguyen, M.-H.; Wong, C.-Y.; Yip, J.H. K. *Organometallics*. **2013**, *32*, 1620-1629
- [68] Tanaka, Yuya; Wong, K. M.-C.; Yam, V W.-W. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 390-399
- [69] Yam, V. W.-W.; Chan, K. H.-Y.; Wong, K. M.-C.; Chu, B. W.-K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6169-6173.
- [70] Chan, K. H.-Y.; Chow, H.-S.; Wong, K. M.-C.; Yeung, M. C.-L.; Yam, V. W.-W. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 477-482.

- [71] Bruce, M. I.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Hall, B. C.; Low, P. J.; Nicholson, B. K.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 383.
- [72] Weng, W.; Bartik, T.; Brady, M.; Bartik, B.; Ramsden, J. A.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11922.
- [73] Bitner, T. W.; Wedge, T. J.; Hawthorne, M. F.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5428.
- [74] Bruce, M. I.; Hall, B. C.; Low, P. J.; Smith, M. E.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, *300-302*, 633.
- [75] Yam, V. W.-W.; Kam-Wing Lo, K.; Man-Chung Wong, K. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 3.
- [76] Lo, H.-S.; Yip, S.-K.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Dalton Trans.* **2007**, 4386-4389.
- [77] Yam, V. W.-W.; Chan, K. H.-Y.; Wong, K. M.-C.; Chu, B. W.-K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6169-6173.
- [78] Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506-6507.
- [79] Parr, R. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1983**, *34*, 631-656.
- [80] Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651-667.
- [81] Parr, R. G.; Yang, W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 701-728.
- [82] Gonze, X. *Phys. Rev. A* **1995**, *52*, 1096-1114.
- [83] Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974-12980.
- [84] Baerends, E. J.; Gritsenko, O. V. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5383-5403.
- [85] Chermette, H. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 699-721.
- [86] Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 221-249.

- [87] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793-1874.
- [88] Burke, K.; Werschnik, J.; Gross, E. K. U. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 062206.
- [89] Andrews, L.; Citra, A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 885-912.
- [90] Ziegler, T.; Autschbach, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2695-2722.
- [91] Marian, C. M.; Gilka, N. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1501-1515.
- [92] Neese, F. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526-563.
- [93] Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10757-10816.
- [94] Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Constantin, L. A.; Sun, J.; Csonka, G. I. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 902-908.
- [95] Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 289-320.
- [96] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry, 1ère éd*; John Wiley and Sons, **2004**.
- [97] Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439-10452.
- [98] Fermi, E. *Rend. Accad. Naz. Lincei.* **1927**, *6*, 602-607.
- [99] Thomas, L. H. *Math. Proc. Cambridge.* **1927**, *23*, 542-548.
- [100] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- [101] Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [102] Dirac, P. A. M. *Math. Proc. Cambridge.* **1930**, *26*, 376-385.
- [103] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385-390.
- [104] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.

- [105] Langreth, D. C.; Mehl, M. *J. Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 1809-1834.
- [106] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [107] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671-6687.
- [108] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155.
- [109] Proynov, E. I.; Ruiz, E.; Vela, A.; Salahub, D. R. *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *56*, 61-78.
- [110] Kutzler, F. W.; Painter, G. S. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 6865-6872.
- [111] Tao, J.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 114102.
- [112] Patton, D. C.; Pederson, M. R. *Phys. Rev. A* **1997**, *56*, R2495-R2498.
- [113] Leung, T. C.; Chan, C. T.; Harmon, B. N. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 2923-2927.
- [114] Engel, E.; Vosko, S. H. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 10498-10505.
- [115] Barbiellini, B.; Moroni, E. G.; Jarlborg, T. *J. Phys. : Condens. Matter.* **1990**, *2*, 7597.
- [116] Körling, M.; Häglund, J. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13293-13297.
- [117] Singh, D. J.; Ashkenazi, J. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 11570-11577.
- [118] Dufek, P.; Blaha, P.; Schwarz, K. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 7279-7283.
- [119] Khein, A.; Singh, D. J.; Umrigar, C. *J. Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 4105-4109.
- [120] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.
- [121] Zhang, Y. ; Yang, W. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 890-890.
- [122] Adamo, C.; Scuseria, G. E.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889-2899.

- [123] Adamo, C.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 265-271.
- [124] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [125] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [126] Zhao, Y.; Truhlar, D. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.
- [127] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 41-215
- [128] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
- [129] Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540-3544.
- [130] Gross, E.; Dobson, J.; Petersilka, M. *Top. Curr. Chem.* **1996**, *181*, 81-172.
- [131] Casida, M. E. *dans Recent Advances in Density-Functional Methods, partie 1* ; Chong, D. P., Ed. ; World Scientific, Singapour, p 155, **1995**.
- [132] Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464.
- [133] Liu, J.; Liang, W. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 024101.
- [134] Dierksen, M.; Grimme, S. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10225-10237.
- [135] Rosa, A.; Ricciardi, G.; Gritsenko, O.; Baerends, E. *Struct. Bond. (Berlin)* **2004**, *112*, 49-116.
- [136] Seth, M.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 144105.
- [137] Charlot, M.-F.; Pellegrin, Y.; Quaranta, A.; Leibl, W.; Aukauloo, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 796-812.
- [138] Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*, **2005**.
- [139] Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009-4037.

- [140] van Gisbergen, S. J. A.; Groeneveld, J. A.; Rosa, A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6835-6844.
- [141] Gritsenko, O.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 655-660.
- [142] Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4007-4016.
- [143] Tozer, D. J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12697-12699.
- [144] Dreuw, A.; Weisman, J. L.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943-2946.
- [145] Klamt, A.; Schürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. **1993**, *5*, 799-805.
- [146] Scalmani, G.; Frisch, M. J.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; Cammi, R.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 094107.
- [147] Wang, Y.; Li, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034108.
- [148] Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117-129.
- [149] Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, **1995**.
- [150] Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669.
- [151] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463.
- [152] Mackie, I.; DiLabio, G. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10968 .
- [153] Elstner, M.; Hobza, P.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Kaxiras, E. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5149.
- [154] Antony, J.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5287.
- [155] Schwabe, T.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3397.
- [156] Grimme, S.; Diedrich, C.; Korth, M. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 625
- [157] Barone, V.; Biczysko, M.; Pavone, M. *Chem. Phys.* **2008**, *346*, 247.

Chapitre 2

Aspects structuraux et électroniques de complexes mononucléaires à base de platine

2.1. Introduction

Ces dernières années, un intérêt croissant a été porté vers la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés physiques et chimiques de complexes métalliques à base de platine [1-7]. L'engouement pour ce genre de composés est dû principalement à leur possible utilisation dans la luminescence est partout présente, que ce soit dans les nouveaux écrans plats (technologie OLED, Organic Light-Emitting Diodes) mais aussi en imagerie médicale, métrologie, etc. Les complexes de métaux de transition, comme platine dans la configuration électronique ont été largement étudiés et utilisés comme émetteurs OLED [8-15].

Notre démarche au cours de ces travaux doctoraux, consiste en l'utilisation de ligands terpyridine. Ces ligands particuliers, de par la présence d'un métal en leur sein, peuvent apporter d'intéressantes modulations aux propriétés optiques des complexes synthétisés.

Rappelons que des études théoriques ont été effectuées il y a quelques années en Rennes sur Les composés $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+n=1,4}$ [16] au niveau DFT au sein de notre laboratoire. La TDDFT prédit une transition très forte de bande la moins énergétique, mais celle-ci n'est pas observée expérimentalement. Nous avons pensé que la fonctionnelle utilisée (mPBE) n'est peut-être pas adaptée pour traiter ce genre de propriétés liées au phénomène de transfert de charge associé à l'allongement de l'espaceur entre les deux ligands donneur et accepteur qui forment ce genre de système moléculaire. Nous avons alors décidé de tester une autre fonctionnelle.

Dans ce contexte, une attention particulière s'est portée sur le complexe mononucléaire

de type acétylure à base de platine de formule $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})](\text{OTf})$ **1**. Ce composé est synthétisé dans les groupes de Yam à Hong Kong depuis de nombreuses années [17].

Yam *et al.* ont décrit des complexes de platine à ligand terpyridine ayant des interactions Pt--Pt à l'état fondamental. Nous étudierons le complexe **1** (Figure 2.1).

Le complexe **1** cristallise sous deux formes différentes. Une forme de couleur rouge, où la distance entre les atomes de platine est alternativement de 3,394 Å et 3,648 Å et une forme de couleur verte, où la distance Pt--Pt est régulière et de 3,388 Å. Les deux formes cristallines, dans lesquelles existent des interactions Pt--Pt, sont solubles dans l'acétonitrile et ont, en solution, les mêmes spectres d'absorption (bandes d'absorption intenses à 313 nm, 329 nm et 340 nm attribuées aux transitions ^1IL et une bande d'absorption de basse énergie 416 nm attribuée au transfert de charge $^1\text{MLCT}$ (typiquement des complexes mononucléaires de platine à ligand terpyridine [18-24])) et d'émission (complexe non émissif).

2.2. Méthodes de calculs

Les optimisations ont été effectuées avec différentes fonctionnelles, telles que : PBE0 [25-26], B3LYP [27] et revPBE [28]. La base d'orbitales atomiques retenues étant TZ2P. Les calculs DFT sont effectués au moyen du logiciel ADF [29-31]. Le calcul des modes normaux des fréquences de vibration a permis de montrer que les structures optimisées étaient au minimum de la surface d'énergie potentielle (absence de fréquence imaginaire). Suite à l'optimisation des géométries, nous avons effectué un calcul de solvatation. La méthode TD-DFT [32] a été utilisée au même niveau de calcul théorique que pour les optimisations de géométries. En prenant en compte les effets de solvatation à l'aide de modèle COSMO (de l'anglais *Conductor-like Screening Model*) implémentés dans le programme ADF [33]. Les orbitales moléculaires et les densités de spin ont été tracées avec le programme ADFGUI [31].

2.3. Résultats et discussion

2.3.1. Complexe $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})](\text{OTf})$

Au cours de ce travail, notre objectif a été d'étudier les propriétés électroniques et spectroscopiques de ce composé $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})]^+$ **1**. A cette fin, des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés sur ce complexe sous

différentes fonctionnelles afin de rationaliser et d'identifier leurs propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques.

La géométrie correspondante a toute été optimisée sans simplification, sans aucune contrainte de symétrie, sans et avec effet de solvant. Le composé **Pt(tpy)(C≡C-C≡CH)⁺ 1** sa structure optimisée, est représentée sur la figure 2.1.

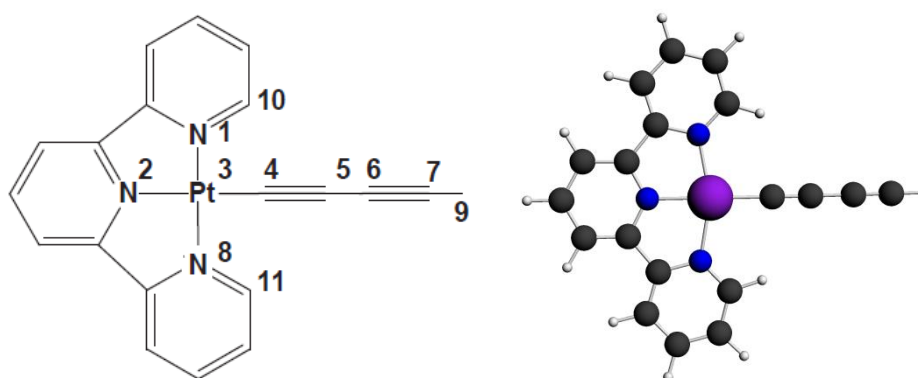


Figure 2.1: Gauche: numérotation des atomes; droite: structure optimisée du composé **1**.

Les distances, angles de liaisons et angles dièdres optimisés selon les différentes fonctionnelles DFT sont comparés aux valeurs expérimentales dans le tableau 2.1.

Les distances et les angles, sont globalement en accord satisfaisant avec l'expérience quelle que soit la fonctionnelle utilisée. Les distances de la chaîne carbonée sont bien reproduites, ainsi que les distances platine-carbone qui sont de l'ordre de 1,94 Å. En revanche les géométries optimisées en PBE0 révèlent des distances Pt-C₄ plus courtes que les autres fonctionnelles. On a constaté que les distances des liaisons triples C≡C et simples sont toujours calculées plus longues que les distances expérimentales. Une légère surestimation en moyenne de 0,06 Å est calculée sur les liaisons triples C≡C de la chaîne de carbone. Les liaisons simples C-C sont légèrement sous-estimées en moyenne de 0,07 Å (voir tableau 2.1).

Les valeurs des quatre angles de liaisons autour du platine sont conformes à celles attendues pour la coordination carré-plan de celui-ci, ces valeurs étant comprises dans la gamme 80-100 °.

On observe une très faible évolution des longueurs des liaisons ou les valeurs des angles quel que soit la fonctionnelle. Comme attendu, Les trois géométries (ADF PBE0, ADF revPBE et ADF B3LYP) obtenues au cours de nos optimisations sont similaires.

Tableau 2.1: Comparaison des géométries optimisées **1** (Vide-*CH3CN*) avec la structure expérimentale. Les distances sont en Å et les angles en degrés.

	Exp [17]	revPBE	PBE0	B3LYP
Pt...H	6,470	6,840-6,856	6,791-6,806	6,807
Pt-C4	2,00(2)	1,949-1,957	1,942-1,949	1,958
C4-C5	1,17(3)	1,238-1,24	1,218-1,221	1,219
C5-C6	1,28(3)	1,358-1,362	1,360-1,361	1,360
Pt-N1	2,027(17)	2,038-2,047	2,015-2,022	2,041
Pt-N2	1,961(13)	1,979-1,986	1,962-1,964	1,984
C7-H	0,932	1,07-1,07	1,064-1,066	1,062
N1-Pt-C4	99,4(7)	99,6-99,7	99,3-99,5	99,6
N2-Pt-C4	177,9(7)	180-180	180-180	180
N2-Pt-N1	82,7(6)	80,5-80,3	80,7-80,5	80,3
N2-Pt-N8	78,5(6)	80,5-80,3	80,7-80,5	80,3
C4-C5- C6	176,94	180-180	180-180	179,7
Pt-C4-C5	177,2(7)	179,8-180	180-180	179,6
C10-N1-Pt-C4	1,20	0,08-0,23	0,05-0	0,06

Nous discutons maintenant des propriétés optiques de ce composé et pour cela nous avons effectué des calculs TD-DFT au moyen de la fonctionnelle PBE0, revPBE et B3LYP. Les spectres UV-visible simulés sont comparés au spectre expérimental sur la figure 2. 2.

Des calculs TD-DFT des premières énergies d'excitation verticales de ce complexe **1** au moyen de la fonctionnelle PBE0, revPBE et B3LYP montrent un déplacement les bandes d'absorption vers le rouge (403, 429 et 575 nm pour respectivement **1-PBE0**, **1-B3LYP** et **1-revPBE**) (voir tableau 2.2).

Les spectres d'absorption des **1-PBE0** et **1-B3LYP** sont d'allure similaire avec un léger déplacement bathochrome entre le spectre d'absorption de **1-B3LYP** et celui de **1-PBE0**.

Le spectre du complexe **1-PBE0** présente large bande moins intense centrée sur 403 nm (Tableau 2.2). De la même manière, le spectre d'absorption du composé **1-B3LYP** présente une bande large moins intense autour de 429 nm. Le spectre d'absorption du composé **1-revPBE** présente une bande large moins intense autour de 575 nm. En effet, ces excitations font principalement appel à des transitions HOMO→LUMO dominées par un transfert de charge de type MLCT.

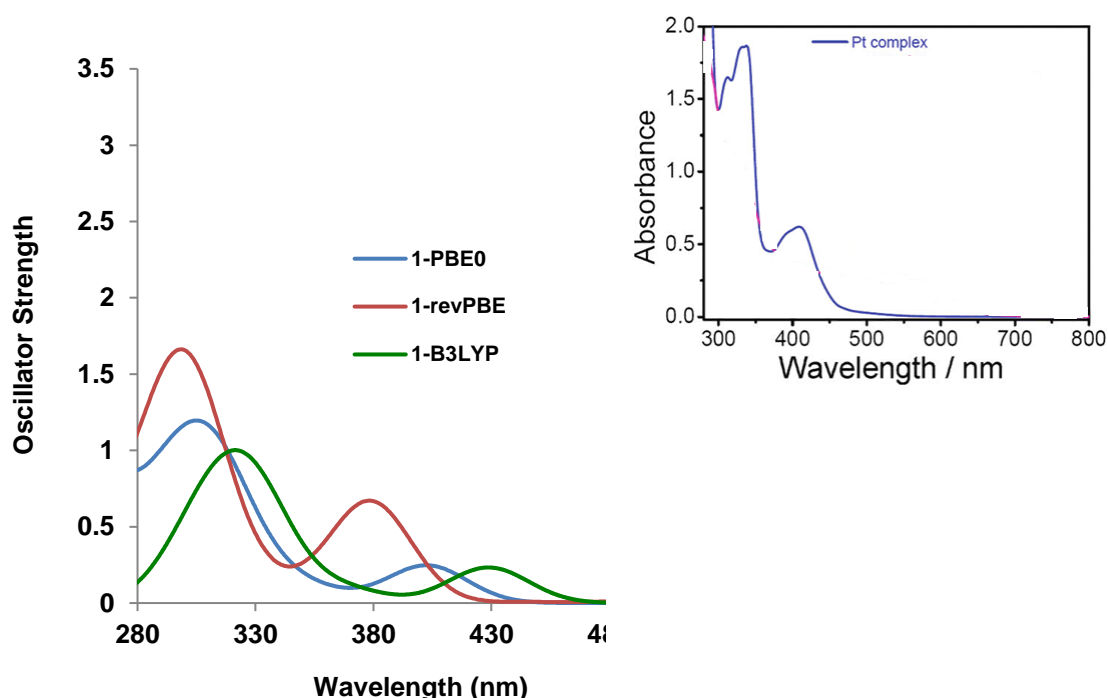


Figure 2.2: Gauche: spectre d'absorption théorique du composé **1** dans le solvant MeCN; droite: spectres UV-Vis du composé **1** enregistrés expérimentalement dans une solution de CH_3CN .

Ces excitations se comparent très bien aux bandes d'absorption de très faible énergie mesurées expérimentalement autour de 416 nm. Un accord raisonnable est observé entre le spectre UV-Vis simulés théoriquement **1-PBE0** et mesuré expérimentalement (voir figure 2.2). Compte-tenu de ces différences considérées comme peu importantes aux niveaux optique, le choix de la fonctionnelle s'est porté sur la fonctionnelle hybride **PBE0**.

Tableau 2.2: Premières énergies d'excitation verticales (λ , nm), forces d'oscillateur ($f > 0,04$), compositions principales et nature des transitions électroniques calculés pour le complexe **1(CH₃CN)**.

	λ (f)	λ_{exp} (nm)	Composition
1-PBE0	403(0,25)	416	98% HOMO→LUMO
	313(0,75)	313	94% HOMO-4→LUMO
	309(0,58)		92% HOMO-2→LUMO+1
	270(0,11)		92% HOMO→LUMO+3
	251(0,28)		76% HOMO-6→LUMO 10% HOMO-3→LUMO+5
	243(1,06)		65% HOMO-2→LUMO+3 25% HOMO-5→LUMO+1
	240(0,04)		73% HOMO-2→LUMO+2 73% HOMO→LUMO+4 19% HOMO→LUMO+7
	227(0,32)		55% HOMO-4→LUMO+2
	222(0,05)		31% HOMO-9→LUMO
	1-revPBE	575 (0,22)	
381(0,45)			90% HOMO-4→LUMO
373(0,06)			93% HOMO→LUMO+3
371(0,17)			59% HOMO-2→LUMO+1
339(0,04)			78% HOMO-5→LUMO 14% HOMO-4→LUMO+1
331(0,05)			58% HOMO-4→LUMO+1 16% HOMO-6→LUMO 14% HOMO-5→LUMO+1
302(0,67)			73% HOMO-2→LUMO+2 18% HOMO-5→LUMO+1
299(0,49)			43% HOMO-2→LUMO+3

		26% HOMO-6→LUMO
		19% HOMO→LUMO+5
	298(0,24)	38% HOMO-2→LUMO+3
		24% HOMO-6→LUMO
		13% HOMO→LUMO+5
		11% HOMO-4→LUMO+1
	284(0,29)	87% HOMO-6→LUMO+1
1-B3LYP	429(0,23)	98% HOMO→LUMO
	367(0,07)	85% HOMO→LUMO+1
		11% HOMO-2→LUMO
	328(0,73)	93% HOMO-4→LUMO
	307(0,45)	89% HOMO-2→LUMO+1

2.3.1.1. Propriétés structurales

Après différents essais de fonctionnelles DFT, la fonctionnelle hybride PBE1PBE (appelée aussi PBE01) a été sélectionnée, la base d'orbitales atomiques retenue étant TZ2P. Les calculs DFT sont effectués au moyen du logiciel ADF. La géométrie correspondante **1** a toute été optimisée sans simplification, sans aucune contrainte de symétrie, sans et avec effet de solvant.

Dans le tableau 2.3 nous avons rassemblé les distances internucléaires (Å), angles de liaisons (°) des molécules optimisé.

L'accord entre les résultats du calcul en méthode DFT et l'expérience est satisfaisant. Les distances Pt-N₁ et Pt-N₂ calculées (2,015 Å et 1,942 Å) sont, globalement, en accord avec les valeurs expérimentales (2,027 Å et 1,961 Å).

Les valeurs des quatre angles de liaisons autour du platine sont conformes à celles attendues pour la coordination carré-plan de celui-ci, ces valeurs étant comprises dans la gamme 80-100 °. Les angles de liaison N₁-Pt-C₄, N₈-Pt-C₄, Pt-C₄-C₅ et C₄-C₅-C₆ sont très proches des valeurs expérimentales du complexe.

En revanche, lorsque le complexe est mis en solution on observe une augmentation de ces paramètres structuraux, et une diminution de ces angles avec la polarité du solvant.

Afin d'obtenir la structure géométrique des composés à l'état triplet, nous avons procédé à l'optimisation de géométrie pour cet état au moyen d'un simple calcul sans contrainte de spin (spin *unrestricted*). De plus, on remarque l'allongement de la longueur de la triple liaison C≡C pour ce composé entre l'état fondamental et l'état excité triplet (passage de 1,22 Å à 1,25 Å) parallèle à la réduction de la distance Pt-C entre le métal et l'atome de carbone Pt-C₄ (1,95 Å à l'état fondamental et 1,89 Å à l'état excité).

Tableau 2.3: Principales données structurales de la géométrie expérimentale du composé et de la géométrie optimisée du composé [Pt(tpy)(C≡C-C≡CH)]⁺ 1: Vide, CH₃CN et le premier état triplet.

	Géométrie expérimentale	Géométrie optimisée (Vide-CH ₃ CN-triplet)
		<i>Distances (Å)</i>
Pt...H	6,470	6,791-6,806-6,754
Pt-C ₄	2,00(2)	1,942-1,949-1,887
Pt-N ₁	2,027(17)	2,015-2,022-2,022
Pt-N ₂	1,961(13)	1,962-1,964-1,934
Pt-N ₈	2,030(16)	2,015-2,021-2,022
C ₄ -C ₅	1,17(3)	1,218-1,221-1,251
C ₅ -C ₆	1,28(3)	1,360-1,361-1,329
C ₇ -H	0,932	1,064-1,066-1,067
		<i>Angles (°)</i>
N ₁ -Pt-C ₄	99,4(7)	99,3-99,5-99,5
N ₈ -Pt-C ₄	78,5(6)	99,3-99,5-99,5
N ₂ -Pt-C ₄	177,9(7)	180,0-179,9-179,9
C ₄ -C ₅ -C ₆	176,94	180-180-180
Pt-C ₄ -C ₅	177,2(19)	179,9-179,8-179,8
		<i>Dièdre (°)</i>
C ₁₀ -N ₁ -Pt-C ₄	1,20	0,05-0-0,07

Les orbitales frontières calculées pour ce composé optimisé sont représentées sur la figure 2.3. Les orbitales LUMO et LUMO+1 sont principalement localisées sur les ligands terpyridine (4% C4 et 1% Pt pour la LUMO et 0% C4 et 0% Pt pour la LUMO+1). Les HOMO et HOMO-1 sont principalement localisées sur les atomes de platine et la chaîne carbonée (67% C4 et 21% Pt pour la HOMO et 79% C4 et 13% Pt pour la HOMO-1). Elles sont antiliantes entre les atomes métalliques et les atomes de carbone, ainsi qu'entre les atomes C₅ et C₆ et liantes entre C₄ et C₅.

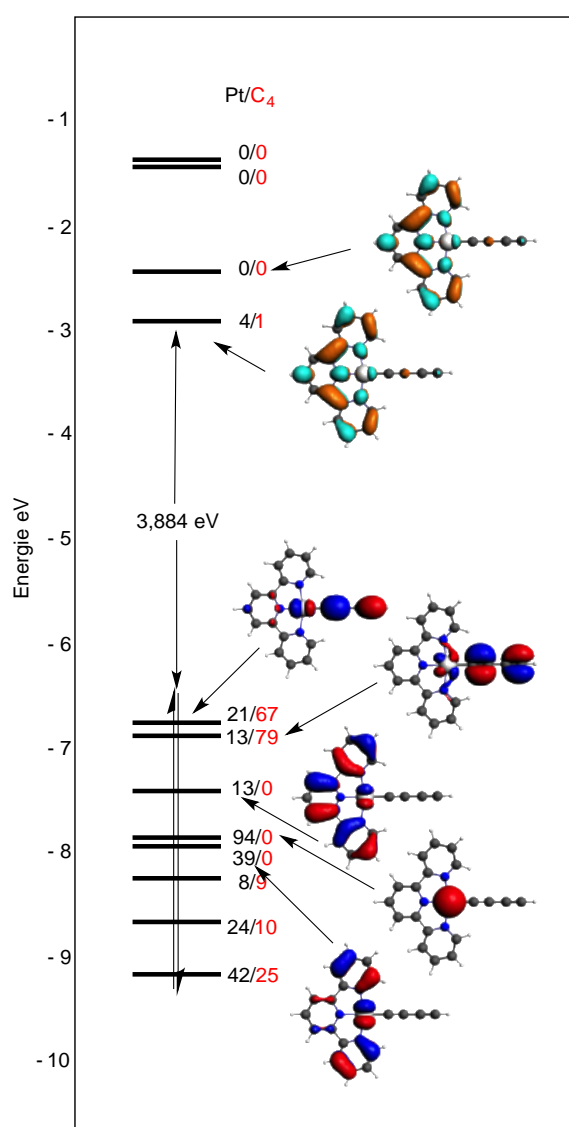


Figure 2.3: Diagramme des orbitales frontières du composé $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})]^+$ dans CH_3CN , PBE0/TZ2P (MOs-Isovalue of 0.03). Les contributions Pt et ligand sont donnés sous forme Pt/C₄%

2.3.1.2. Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible

Des calculs TD-DFT ont été effectués afin de déterminer les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées du complexe étudié, pour en déduire leur spectre électronique. La Figure 2.4 représente les différents spectres d'absorptions simulés pour le complexe **1** avec différents essais de fonctionnelles. Ils mettent en évidence une variation notable des absorptions avec le changement de fonctionnelle. On note que la fonctionnelle PBE0 donne des résultats beaucoup plus proches des résultats expérimentaux.

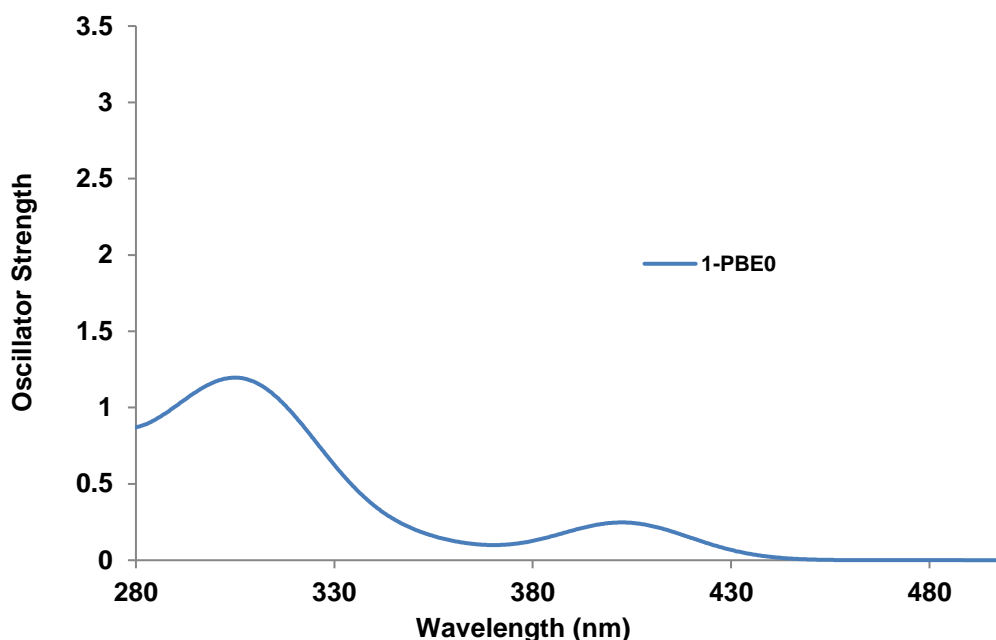


Figure 2.4: Spectres UV-Vis calculé du complexe 1

Le spectre du complexe **1-PBE0** présente deux bandes d'absorption intenses à 270 nm (0,11) et 313 nm (0,75) attribuée aux transitions intraligands ($\pi \rightarrow \pi^*$), ainsi qu'une large bande moins intense centrée sur 403 nm (0,25) attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*\text{trpy}$) (Tableau 2.2).

2.3.1.3. Étude des propriétés émissives

L'addition d'Et₂O entraîne sur le complexe **1** des changements significatifs, tant en absorption qu'en émission. On note, au plan expérimental, que l'émission de l'espèce **1** en intensité avec l'addition d'Et₂O.

La diminution de la polarité du milieu (en augmentant la proportion de diethyl ether dans le solvant) induit une agrégation des complexes par interactions Pt...Pt et π - π . Cela donne naissance à une bande d'absorption 1 MMLCT à 615 nm et à une bande d'émission 3 MMLCT à 785 nm : la solution jaune du complexe dans l'acétonitrile devient bleue et émet dans le rouge en milieu plus apolaire. Cette émission est probablement due à une MLCT liée au ces systèmes (voir figure 2.5).

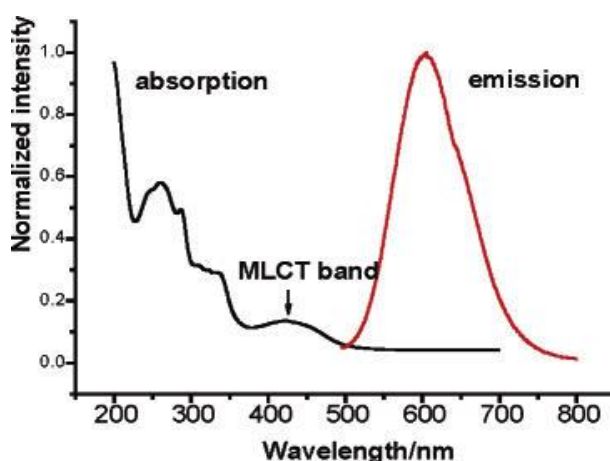


Figure 2.5: Emission est due à une MLCT.

Dans le but de confirmer notre choix de la fonctionnelle (PBE0) sur les propriétés d'émission, une étude conformationnelle a été effectuée. Le choix de la fonctionnelle est important pour avoir un bon accord entre théorie et expérience. La longueur d'onde d'émission du complexe **1** a été calculée en méthode TD-DFT au moyen du logiciel ADF. Le complexe **1** a été optimisé dans leur état excité triplet. Connaissant les paramètres de cet état triplet optimisé. (Tableau 2.3).

Le spectre simulé du composé **1** est représenté sur la figure 2.6. Le spectre simulé du composé **1** montre que ce complexe non émissif comme observé sur le spectre d'émission du complexe **1** dans l'acétonitrile sans une addition de Et₂O. Le spectre simulé donne naissance à une bande d'émission 3 MMLCT à 624 nm, ce qui est à nouveau, en désaccord avec les données expérimentales. Nous avons pensé que la fonctionnelle PBE0 utilisée n'est peut-être pas adaptée pour traiter ce genre de propriétés.

Les calculs TD-DFT effectués sur ce système révèlent une forte influence du choix de la fonctionnelle utilisée sur les résultats obtenus.

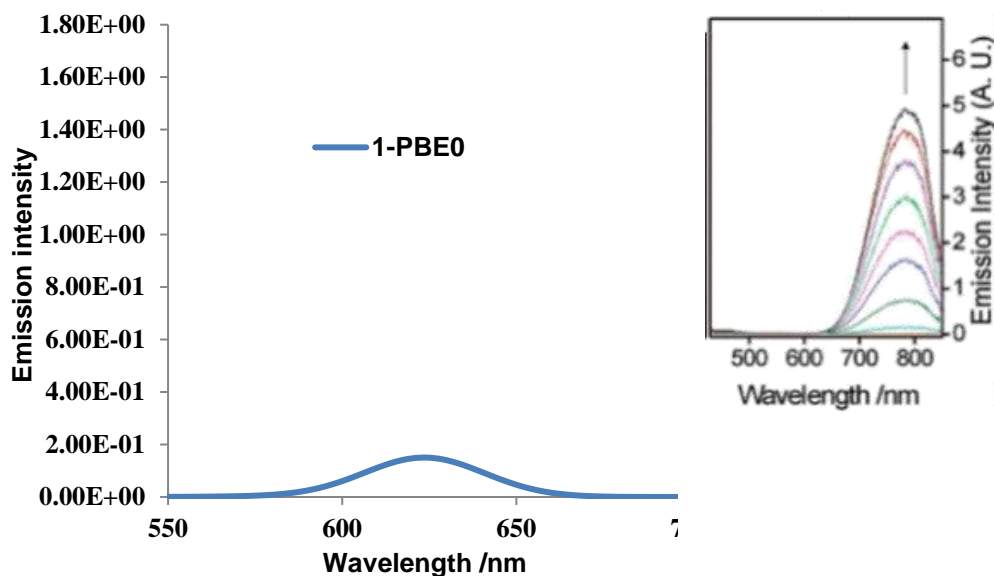


Figure 2.6: Gauche: spectre d'émission théorique du composé **1** dans le solvant CH_3CN ; droite: spectre d'émission du complexe **1** dans l'acétonitrile (298 K) avec une addition de Et_2O

Ces résultats montrent que le calcul de ce genre de propriétés optiques dépend fortement du choix de la fonctionnelle utilisée. Nous avons alors décidé de tester une autre fonctionnelle. Notre choix s'est porté vers la fonctionnelle hybride M062X implémentée dans le programme de calcul Gaussian09, d'après la littérature de reproduire les transitions électroniques responsables du transfert de charge MLCT liée à ces systèmes.

Une étude conformationnelle en utilisant cette fonctionnelle dans nos calculs être utile à réaliser dans le troisième chapitre sur l'ensemble de ces systèmes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+n=1,4}$ afin de tenter de reproduire quantitativement les longueurs d'ondes mesurées expérimentalement.

2.3.2. Complexe $[\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-H}]^+$

Les résultats obtenus en spectroscopie UV-Visible ont montré que l'allongement du pont conjugué dans le cas des complexes organométalliques modifie considérablement leurs propriétés spectroscopiques [34-40]. Ce comportement est attribué à la diminution de l'écart énergétique séparant les HOMO des LUMO avec l'allongement du pont conjugué. Il en résulte que l'état émissif de plus basse énergie (issu de la transition HOMO→LUMO) de ces complexes

est qualifié de ³MLCT/LLCT car la transition qui lui donne naissance est un mélange des transitions $[d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})]$ et $[\pi(\text{C}\equiv\text{C})_n \rightarrow \pi^*(\text{tpy})]$.

Au cours de ce travail, notre objectif a été d'étudier l'influence de l'allongement du pont insaturé sur les propriétés électroniques et spectroscopiques de ces nouveaux systèmes. A cette fin, des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés sur les complexes $[\text{Pt}(\text{Bu}_3\text{-tpy})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-H}]^+$ afin de rationaliser et d'identifier leurs propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques.

Dans le cas de la molécule **1**, nous avons réussi à obtenir une structure optimisée en utilisant le logiciel ADF. Pour ces molécules du même genre. Nous avons alors utilisé le logiciel GAUSSIAN 09 [41]. La fonctionnelle hybride PBE0 a été sélectionnée, associée à la base LANL2TZ(f) [42-43]. L'effet du solvant (l'acétonitrile) utilisé dans les expériences a été pris en compte au moyen du modèle CPCM (Conductor Polarizable Continuum Model) [44-45].

Le calcul des modes normaux des fréquences de vibration dans le solvant a permis de montrer que les structures optimisées étaient au minimum de la surface d'énergie potentielle (absence de fréquence imaginaire). Afin de simuler les spectres d'absorption, la méthode TD-DFT a été utilisée au même niveau de calcul théorique que pour les optimisations de géométries. Les compositions orbitales ont été obtenues en utilisant le programme AOMix [46,47]. Les densités de spin atomiques ont été visualisées avec le logiciel GaussView 5 [48].

L'optimisation de géométrie $[\text{Pt}(\text{Bu}_3\text{-tpy})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-H}]^+$ avec $n = 1-4$ a été effectuée en considérant les molécules dans le solvant (CH₃CN). nous avons entrepris une étude théorique sur les complexes modèles $[(\text{CH}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_1\text{-H}]^+$ [**1-CH₃-Pt**], $[(\text{CH}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-H}]^+$ [**2-CH₃-Pt**], $[(\text{CH}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{-H}]^+$ [**3-CH₃-Pt**] et $[(\text{CH}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{-H}]^+$ [**4-CH₃-Pt**].

2.3.2.1. Propriétés structurales et électroniques

Les principales caractéristiques géométriques modélisées sur les complexes de la série $[\text{Pt}(\text{Bu}_3\text{-tpy})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-H}]^+$ (**hypothétiques**) pour n allant de 1 à 4 sont données dans le tableau 2.4 et comparées aux valeurs expérimentales du composé **1**

Les distances optimisées pour les complexes [**1-CH₃-Pt**], [**2-CH₃-Pt**], [**3-CH₃-Pt**] et [**4-CH₃-Pt**] montrent un accord satisfaisant avec les distances mesurées expérimentalement.

Globalement, les distances de la chaîne carbonée sont bien reproduites. Les distances Pt-N et Pt-N' calculées sont, globalement, en accord avec les valeurs expérimentales (2,027 Å et 1,961 Å). Egalement, la longueur de la liaison Pt-C(α) calculée s'accorde bien avec la valeur expérimentale (2,00 Å). Cependant, on peut remarquer que la longueur de la triple liaison C \equiv C calculée (1,24 Å) est supérieure à sa valeur expérimentale (1,17 Å) ; cela est souvent constaté pour cette liaison lorsqu'on compare des structures RX au résultat d'une optimisation de géométrie. Les angles de liaison N'-Pt-C(α), N-Pt-C(α), Pt-C(α)-C(β) et C(α)-C(β)-C(γ) sont pratiquement les mêmes pour tous les composés et sont très proches des valeurs expérimentales du complexe **1**.

Tableau 2.4: Principales données structurales des composés [1-CH₃-Pt], [2-CH₃-Pt], [3-CH₃-Pt] et [4-CH₃-Pt] dans CH₃CN.

Modèle	[1-CH ₃ -Pt]	[2-CH ₃ -Pt]	[3-CH ₃ -Pt]	[4-CH ₃ -Pt]
Pt...H	4,275	6,872	9,458	10,043
Pt-N	2,024	2,025	2,025	2,026
Pt-N'	1,967	1,967	1,968	1,969
Pt-C(α)	1,964	1,951	1,943	1,939
C-H	1,073	1,073	1,074	1,074
C(α)-C(β)	1,236	1,243	1,246	1,248
C(β)-C(γ)	/	1,373	1,360	1,355
N'-Pt-C(α)	179,97	179,99	179,98	179,99
N-Pt-C(α)	99,48	99,48	99,51	99,53
Pt-C(α)-C(β)	179,99	179,99	179,97	179,98
C(α)-C(β)-C(γ)	/	179,99	179,99	179,98
C _{ipy} -N _{ipy} -Pt-H	0,07	0,03	0,16	0,06

Les diagrammes d'orbitales moléculaires des différents complexes **[1-CH₃-Pt]**, **[2-CH₃-Pt]**, **[3-CH₃-Pt]** et **[4-CH₃-Pt]** ont ensuite été analysés. Ils sont présentés sur la figure 2.7. La première remarque qui peut être faite pour ces est la diminution de l'écart énergétique entre les orbitales les plus hautes occupées (HOMO) et les orbitales les plus basses vacantes (LUMO) avec l'allongement de la chaîne de carbone. Les écarts HOMO-LUMO sont respectivement de 3,86, 3,67, 3,54 et 3,44 eV pour **[1-CH₃-Pt]**, **[2-CH₃-Pt]**, **[3-CH₃-Pt]** et **[4-CH₃-Pt]**.

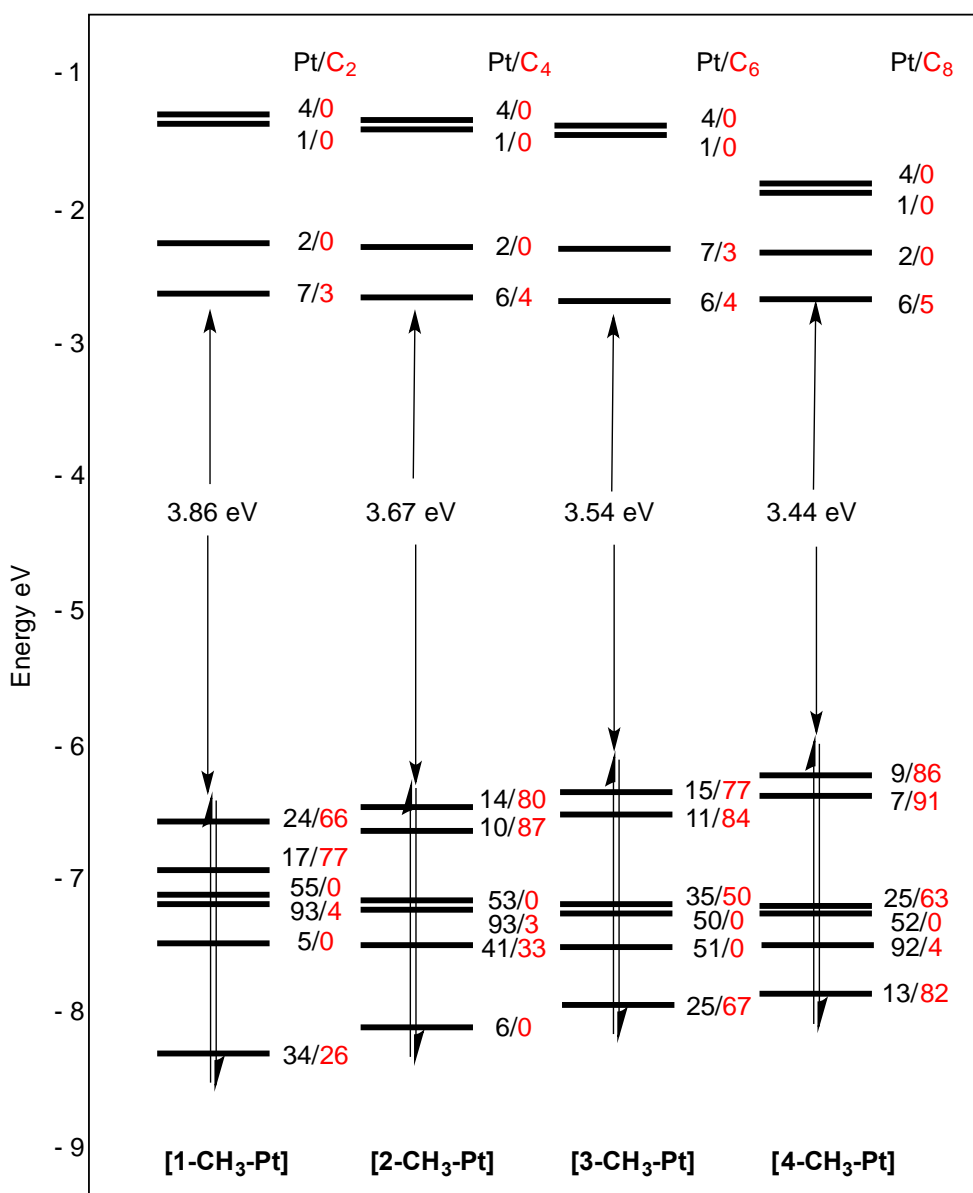


Figure 2.7: Diagramme des orbitales frontières pour les complexes **[1-CH₃-Pt]**, **[2-CH₃-Pt]**, **[3-CH₃-Pt]** et **[4-CH₃-Pt]**. Les contributions Pt et ligand sont donnés sous forme Pt/C_n%

Les LUMO qui sont majoritairement localisées sur la partie terpyridine pour ces complexes, alors qu'HOMO sont principalement localisées sur l'ensemble de la chaîne pour ces complexes. Ces orbitales de plus en plus basses en énergie au fur et à mesure que la chaîne s'allonge, sont responsables de la diminution de l'écart énergétique HOMO-LUMO qui accompagne l'extension du pont insaturé π . En outre, une très légère déstabilisation des orbitales les plus hautes occupées de ces complexes est remarquée lorsque la chaîne carbonée s'allonge.

Comme montré sur la figure 2.8, les HOMO de ces quatre complexes sont localisées sur les atomes de Pt et la chaîne carbonée. Généralement, ces orbitales moléculaires résultent d'une combinaison antiliante entre les orbitales métalliques d_{π} et les orbitales π de la chaîne de carbone. En fait, elles sont antiliantes entre l'atome métallique de platine et l'atome de carbone adjacent et antiliantes entre les atomes de carbone impliqués dans les liaisons simples et liantes entre les atomes de carbone qui forment les liaisons triples. La nature de ces orbitales est classique pour ce genre de complexes organométalliques et d'espaceur.

Quant aux LUMO de ces complexes, elles sont quasi exclusivement localisées sur les terpyridines. C'est pourquoi leur énergie ne change quasiment pas lorsque la chaîne de carbone s'allonge

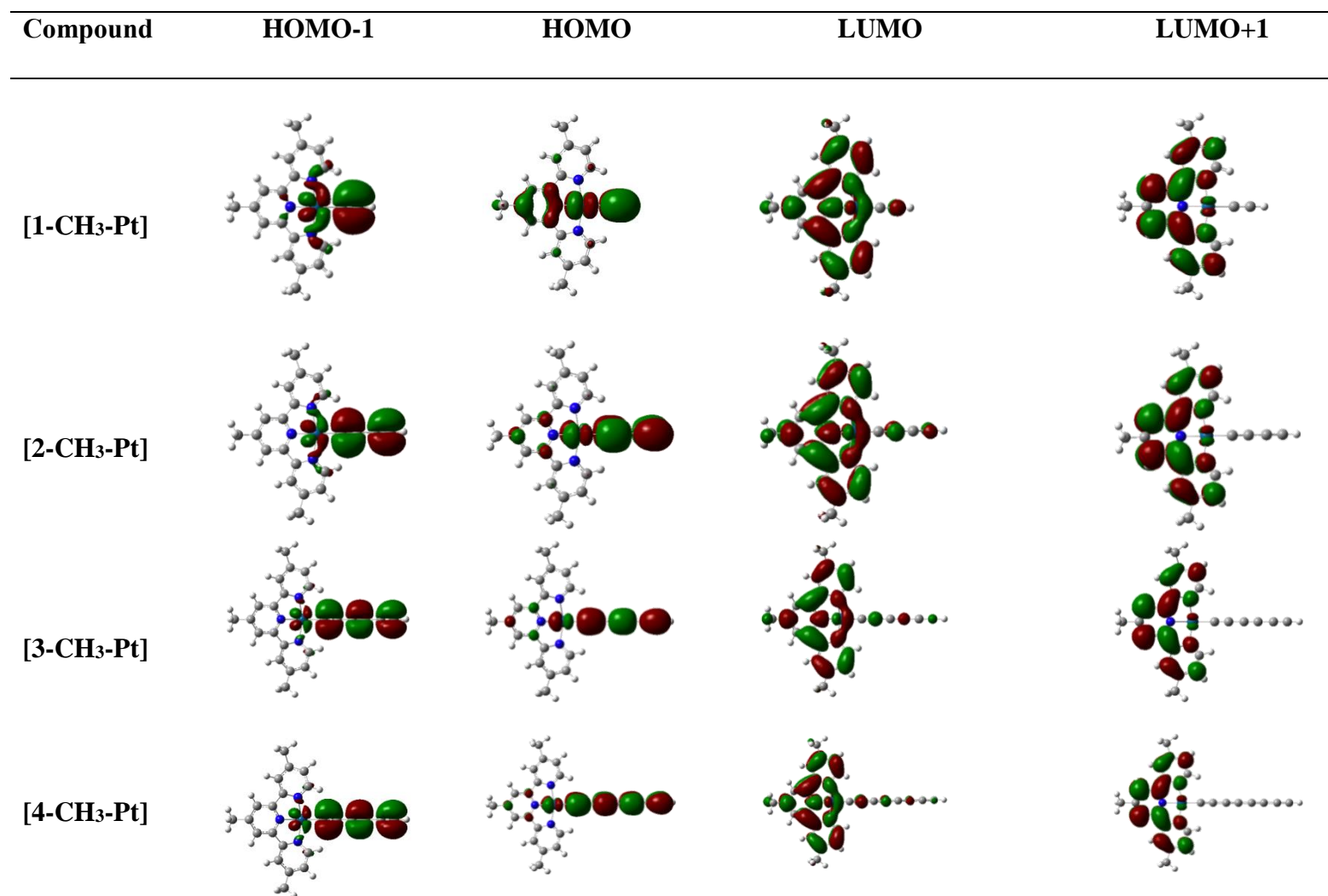


Figure 2.8: Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 des composés [1-CH₃-Pt], [2-CH₃-Pt], [3-CH₃-Pt] et [4-CH₃-Pt]

2.3.2.2. Propriétés spectroscopiques : les spectres UV-Visible

Nous nous intéressons maintenant aux propriétés spectroscopiques des complexes que nous nous proposons d'étudier au niveau TD-DFT. Les systèmes mononucléaires $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{-tpy})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-H}]^+$ avec $n = 1-4$ à base de platine présentent des propriétés optiques intéressantes lorsque la chaîne de carbone s'allonge.

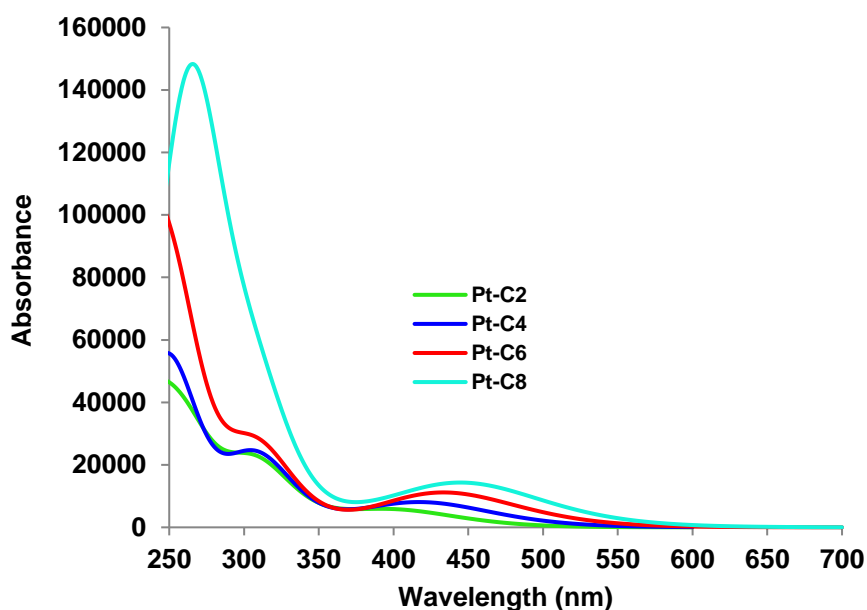


Figure 2.9: Spectres d'absorption électronique théorique des complexes

Les spectres UV-Visible calculée dans l'acétonitrile sont présentés sur la figure 2.9, montrent un comportement assez intéressant dans leurs bandes d'absorption énergétiquement les plus faibles. Un déplacement bathochrome est observé pour ces systèmes avec l'allongement de la chaîne carbonée allant de $n = 1$ à $n = 4$.

Des calculs TD-DFT des premières énergies d'excitation verticales de ces complexes $[\mathbf{1-CH}_3\text{-Pt}]$, $[\mathbf{2-CH}_3\text{-Pt}]$, $[\mathbf{3-CH}_3\text{-Pt}]$ et $[\mathbf{4-CH}_3\text{-Pt}]$ montrent bien que l'extension de l'espaceur conjugué π a comme effet de déplacer les bandes d'absorption vers le rouge (408, 425, 438 et 451 nm pour respectivement $[\mathbf{1-CH}_3\text{-Pt}]$, $[\mathbf{2-CH}_3\text{-Pt}]$, $[\mathbf{3-CH}_3\text{-Pt}]$ et $[\mathbf{4-CH}_3\text{-Pt}]$) (voir Annexe), ce qui est en cohérence avec la diminution de l'écart énergétique HOMO-LUMO calculé lorsque la chaîne de carbone s'allonge de $n = 1$ à $n = 4$. En effet, ces excitations font principalement appel à des transitions HOMO \rightarrow LUMO dominées par un

transfert de charge de type MLCT. Cette tendance est en bon accord avec les études précédentes sur des complexes similaires.

Conclusion

Les calculs TD-DFT effectués sur le complexe $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-H}]^+$ révèlent une forte influence du choix de la fonctionnelle utilisée sur les résultats obtenus.

L'étude théorique réalisée sur les complexes mononucléaires à base de platine de formule $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{-tpy})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-H}]^+$ avec $n = 1-4$ nous a permis de rationaliser l'effet de l'allongement sur les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques de ces complexes. On note quand une diminution de l'écart énergétique entre les orbitales les plus hautes occupées (HOMO) et les orbitales les plus basses vacantes (LUMO) lors de l'allongement de la chaîne de carbone. En fait, ceci est en accord avec les propriétés nodales des orbitales les plus hautes occupées HOMO qui sont localisées majoritairement sur la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ adjacente à l'atome métallique. Les calculs TD-DFT des premières énergies d'excitation verticales réalisés sur ces complexes sont montrés que l'extension de l'espaceur conjugué a comme effet de déplacer les bandes d'absorption vers le rouge. Les excitations électroniques responsables de ce comportement sont principalement appelées à des transitions HOMO→LUMO dominées par un transfert de charge de type MLCT.

Bibliographie

- [1] Yam, V. W.-W.; Chan, K.H.Y.; Wong, K.M. C.; Zhu, N. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4535.
- [2] Ziesel, R.; Diring, S.; Retailleau, P. *Dalton Trans.* **2006**, 3285-3290.
- [3] Chan, K H-Y.; Lam, J W-Y.; Wong, K M-C.; Tang, B-Z.; Yam, V. W.-W. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2328 - 2334.
- [4] Kui, S C. F.; Law, Y-C.; Tong, G S M.; Lu, W.; Yuen, M-Y.; Che, C-M. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 221-228
- [5] Lanoë, P.-H.; Fillaut, J.-L.; Guerschais, V.; Le Bozec, H.; Williams, J. A. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *8*, 1255-1259.
- [6] Li, Y.; Köse, M. E.; Schanze, K. S. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 9025-9033
- [7] Nguyen, M-H.; Wong, C-Y.; Yip, J H. K. *Organometallics*. **2013**, *32*, 1620-1629
- [8] Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N. Y.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958.
- [9] Farley, S. J.; Rochester, D. L.; Thompson, A. L.; K. Howard, J. A.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9690.
- [10] Kui, S. C. F.; Sham, I. H. T.; Cheung, C. C. C.; Ma, C.-W.; Yan, B.; Zhu, N.; Che, C.-M.; Fu, W.-F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 417.
- [11] Rochester, D. L.; Develay, S.; Zalis, S.; Williams, J. A. G. *Dalton Trans.* **2009**, 1728.
- [12] Wang, Z.; Turner, E.; Mahoney, V.; Madakuni, S.; Groy, T.; Li, J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11276.
- [13] Tam, A. Y.-Y.; Tsang, D. P.-K.; Chan, M.-Y.; Zhu, N. Y.; Yam, V.W.-W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3383.

- [14] Lam, E. S. H.; Tam, A. Y.-Y.; Lam, W. H.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N. Y.; Yam, V. W.-W. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8773.
- [15] Chan, M.-Y.; Yam, V. W.-W et al. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6385-6397.
- [16] Yam, V. W.-W.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 12.
- [17] Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506- 6507.
- [18] Yip, H. K.; Cheng, L. K.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2933-2938.
- [19] Bailey, J. A.; Hill, M. G.; Marsh, R. E.; Miskowski, V. M.; Schaefer, W. P.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4591-4599.
- [20] Büchner, R.; Cunningham, C. T.; Field, J. S.; Haines, R. J.; McMillin, D. R.; Summerton, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 711-717.
- [21] Aldridge, T. K.; Stacy, E. M.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 722-727.
- [22] Arena, G.; Calogero, G.; Campagna, S.; Scolaro, L.M.; Ricevuto, V.; Romeo, R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2763-2769.
- [23] Lai, S. W.; Chan, M. C. W.; Cheung, K. K. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4262-4267.
- [24] Yam, V. W.-W.; Tang, R. P. L.; Wong, K. M. C.; Cheung, K.K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4476-4482
- [25] Adamo, C.; Scuseria, G. E.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889-2899.
- [26] Adamo, C.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 265-271
- [27] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [28] Zhang, Y.; Yang, W. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 890-890.
- [29] Velde, G. T.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931-967.

- [30] Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391-403.
- [31] ADF2014; SCM; Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands; <http://www.scm>.
- [32] van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Comput. Phys. Commun.* **1999**, *118*, 119-138.
- [33] Pye, C. C.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *101*, 396-408.
- [34] Yam, V. W.-W.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 12.
- [35] Mohr, W.; Stahl, J.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3324.
- [36] Eisler, S.; Slepko, A. D.; Elliott, E.; Luu, T.; McDonald, R.; Hegmann, F. A.; Tykwinski, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2666.
- [37] Zheng, Q.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10508.
- [38] Stahl, J.; Mohr, W.; Quadras, L.; Peters, T. B.; Bohling, J. C.; Martin-Alvarez, J. M.; Owen, G. R.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8282.
- [39] Farley, R. T.; Zheng, Q.; Gladysz, J. A.; Schanze, K. S. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2955.
- [40] Samoc, M.; Dalton, G. T.; Gladysz, J. A.; Zheng, Q.; Velkov, Y.; Ågren, H.; Norman, P.; Humphrey, M. G. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 9946.
- [41] Frisch, M. J.; et al.; *Gaussian 09 Revision A.02*; Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [42] H. F. Schaefer III, ed., PLENUM PRESS. **1977**, 2
- [43] Na - Hg: P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-299
- [44] Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, **1995**.
- [45] Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669.

- [46] Gorelsky, S.; Lever, A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 635, 187-196.
- [47] Gorelsky, S. I.; AOMix Program for Molecular Orbital Analysis; University of Ottawa; 2007 ; <http://www.sg-chem.net>.
- [48] Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J.; *Gauss View Version 5*; Semichem Inc. Shawnee Mission KS 2009.

Chapitre 3

Propriétés spectroscopiques et de luminescence de complexes du bi-platine

3.1. Introduction

Un intérêt croissant s'est porté vers la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés physiques et chimiques de complexes métalliques à chaînons carbonés insaturés de type alcynyle. Ces composés $[ML_n]$ -espaceur- $[ML_n]$, formés de centres métalliques séparés par un pont organique conjugué, le plus souvent carboné, ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études [1–8]. C'est particulièrement le cas des systèmes où le pont carboné se présente sous la forme d'une chaîne poly-yne insaturée (alternance de liaisons simples et triples) qui peut se lier au travers d'interactions σ et/ou π aux groupements métalliques. Des complexes binucléaires contenant une longue chaîne poly-yne de plus de 20 atomes de carbone ont été synthétisés [9–10].

Le groupe de V. W.-W. Yam à l'université de Hong Kong s'intéresse depuis longtemps à la chimie de ces complexes bimétalliques polyacétyléniques et notamment ceux comportant deux terminaisons métalliques à base de platine. Le groupe a ainsi réussi à synthétiser les composés de type diyne $[(^tBu_3-tpy)Pt-(C\equiv C)_n-Pt(^tBu_3-tpy)]^{2+}$ $n= 1,4$ et qui montre des propriétés luminescentes intéressantes [11]. Ces composés ont été caractérisés par différentes techniques expérimentales. Les spectres d'absorption électronique des composés $[(^tBu_3-tpy)Pt-(C\equiv C)_n-Pt(^tBu_3-tpy)]^{2+}$ avec $n = 1-4$ enregistrés par le groupe de Yam, sont représentés sur la figure 3.1. Ils montrent un déplacement de la bande la moins énergétique vers le bleu (hypsochrome) avec l'allongement de la chaîne carbonée. Tous les spectres d'absorption ont été enregistrés dans l'acétonitrile [11]. Les interprétations données par V.W.-W. Yam et collaborateurs sur la nature des transitions ont été faites par comparaison avec des systèmes apparentés. La première bande située entre 308 et 342 nm est attribuée par les

expérimentateurs à une transition intra-ligand (IL) entre les orbitales π de la chaîne carbonée et/ou les orbitales π des ligands terpyridine vers les orbitales π^* correspondantes. La deuxième un peu moins énergétique (428-522 nm), serait un transfert de charge entre les métaux et les ligands terpyridine dit MLCT (de l'anglais métal-ligand charge transfer) mélangé avec des transferts de charges entre ligands ($(C\equiv C)_n$ vers (tBu_3-tpy)).

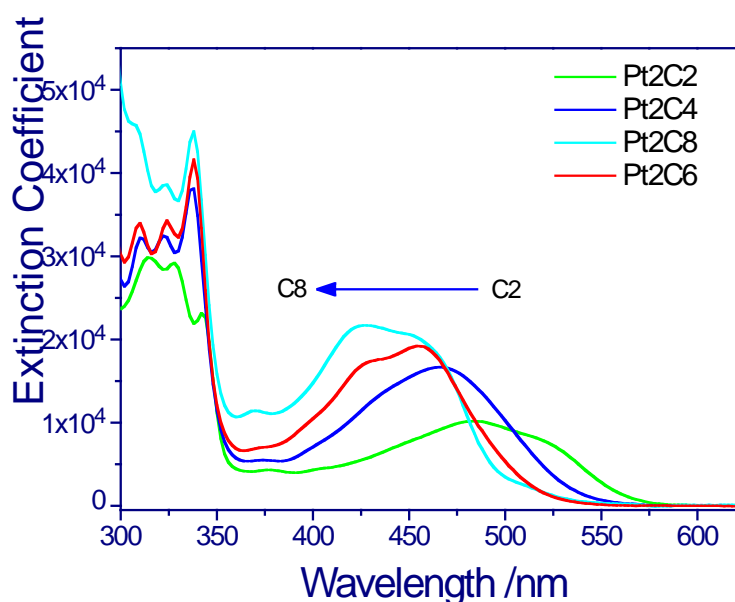


Figure 3.1: Spectres d'absorption électronique des complexes $[(tBu_3-tpy)Pt-(C\equiv C)_n-Pt(tBu_3-tpy)]^{2+}$ $n=1,4$.

A première vue, on peut prédire que si les transitions responsables de ces bandes d'absorption concernent seulement la région HOMO-LUMO, on devrait avoir une augmentation de l'écart énergétique qui sépare l'état fondamental du premier état excité avec l'allongement de la chaîne de carbone. Cependant, les calculs DFT qui ont été réalisés sur l'état fondamental montrent au contraire que l'écart énergétique HOMO-LUMO diminue fortement lorsqu'on allonge la chaîne de carbone. Les composés apparentés connus présentent au contraire un déplacement bathochrome avec l'augmentation du nombre de carbones de l'espaceur [12]. Ce comportement est attribué à la diminution de l'écart énergétique séparant les HOMO des LUMO.

3.2. Méthodes de calculs

Afin de tenter de comprendre ce phénomène inhabituel de diminution des longueurs d'onde d'absorption électronique lorsque l'on passe du complexe **1** au complexe **4**, nous avons entrepris une étude théorique sur ces complexes ainsi que sur les complexes modèles. Les complexes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_1\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ **1**, $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ **2**, $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ **3** et $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ **4** ont été simplifiés en remplaçant les groupements tertiobutyle des complexes synthétisés par des groupement méthyle.

Rappelons que des études théoriques similaires ont été effectuées en Rennes sur ces composés au niveau DFT et revPBE au sein de notre laboratoire. Notons que pour ce genre de molécules contenant un ou plusieurs ligands terpyridine, nous avons eu parfois des problèmes de convergence lors des optimisations de géométries effectuées à l'aide du programme ADF. Nous avons utilisé une autre procédure d'optimisation disponible dans d'autres logiciels de chimie quantique tel que GAUSSIAN.

Après différents essais de fonctionnelles DFT et de bases d'orbitales, la fonctionnelle hybride PBE1PBE (appelée aussi PBE0 [13-15].) a été sélectionnée, la base d'orbitales atomiques retenue étant LANL2TZ(f) [16-17]. L'effet du solvant (l'acétonitrile et dichlorométhane) utilisé dans les expériences a été pris en compte au moyen du modèle CPCM (Conductor Polarizable Continuum Model) [18-19]. Le calcul des modes normaux des fréquences de vibration dans le solvant a permis de montrer que les structures optimisées étaient au minimum de la surface d'énergie potentielle (absence de fréquence imaginaire). Afin de simuler les spectres d'absorption, la méthode TD-DFT a été utilisée au même niveau de calcul théorique que pour les optimisations de géométries. Tous les calculs ont été faits au moyen du logiciel Gaussian 09 [20]. Les compositions orbitales ont été obtenues en utilisant le programme AOMix [21,22]. Les densités de spin atomiques ont été visualisées avec le logiciel GaussView 5 [23].

3.3 Etude des propriétés structurales et spectroscopiques du complexe $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$

3.3.1. Structures géométriques $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ **2**

Afin de tenter de comprendre l'effet de la rotation des groupements métalliques l'un par rapport à l'autre, nous avons optimisé les modèles [2-CH₃-1]_C, [2-CH₃-17]_C, [2-CH₃-45]_C, [2-CH₃-75]_C et [2-CH₃-90]_C. Toutes les optimisations de géométrie réalisées sur ces

systemes ont été effectuées avec contrainte (nous avons construit les géométries avec contrainte l'angle dièdre entre les plans formés par les deux fragments terpyridine). L'angle dièdre entre les plans formés par les deux fragments terpyridine est presque nul dans la structure du complexe **2** obtenue par diffraction des rayons X. Néanmoins, les molécules présentent une quasi libre rotation des fragments métalliques en solution à température ambiante. Les spectres UV-visible de chaque rotamère doivent être différents, les transitions électroniques étant très sensibles à de petits changements de géométrie. Les optimisations des géométries des différents complexes ont été effectuées dans solvant (CH_3CN).

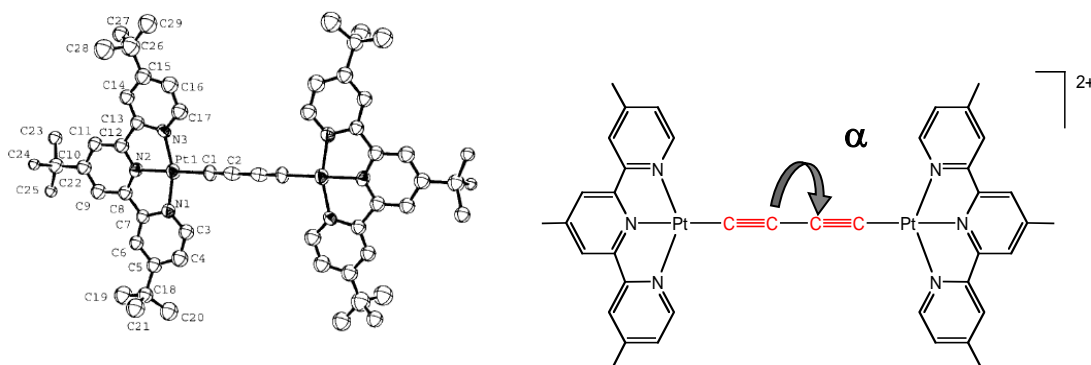


Figure 3.2: Structure expérimentale du composé $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}_2$, obtenue par diffraction des rayons X [11] et $[(\text{CH}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(\text{CH}_3\text{-tpy})]^{2+}_2[\mathbf{2-CH}_3]$.

Les principaux paramètres géométriques des composés optimisés en tenant compte du solvant (CH_3CN) sont rassemblés dans le tableau 3.1. On note un accord moyen entre les distances inter-atomiques calculées et celles qui sont mesurées par diffraction des rayons X. Par exemple, pour le modèle $[\mathbf{2-CH}_3\text{-1}]$ les distances calculées Pt-C(α), C(α)-C(β), C(β)-C(β') et Pt-N sont respectivement de 1,953, 1,246, 1,374 et 2,024 Å, les valeurs expérimentales correspondantes étant respectivement de 1,933, 1,197, 1,466 et 2,012 Å. L'accord entre les résultats du calcul en méthode DFT et l'expérience est satisfaisant. Les distances Pt...Pt sont, comme attendues, particulièrement bien reproduites. Dans le cas du composé $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}_2$, la structure RX (Figure 3.2) présente que la distance entre les deux platine Pt...Pt est 7,714 Å. Les angles de liaison N'-Pt-C(α), N-Pt-C(α) et Pt-C(α)-C(β) sont très proches des valeurs expérimentales. Les valeurs des quatre angles de liaisons autour du platine sont conformes à celles attendues pour la coordination carré-plan de celui-ci, ces valeurs étant comprises dans la gamme 80-100 °.

Tableau 3.1: Principales données structurales des composés [2-CH₃-1], [2-CH₃-1]_c, [2-CH₃-17]_c, [2-CH₃-45]_c, [2-CH₃-75]_c, [2-CH₃-90]_c et 2_{opt} comparées aux valeurs expérimentales disponibles pour 2_{RX} .

Modèle	Pt...Pt	Pt-N	Pt-N'	Pt-C(α)	C(α)-C(β)	C(β)-C(γ)	N- Pt-C(α)	Pt-C(α)-C(β)	C(α)C(β)-C(γ)	N-Pt-Pt-N
[2-CH ₃ -1]	7,774	2,024	1,969	1,953	1,246	1,374	99,43	180,0	180,0	25,37
[2-CH ₃ -1] _c	7,776	2,024	1,966	1,955	1,246	1,374	99,74	178,98	179,28	1,22
[2-CH ₃ -17] _c	7, 774	2,024	1,969	1,953	1,246	1,374	99,44	180	180	17,32
[2-CH ₃ -45] _c	7,773	2,023	1,967	1,953	1,246	1,374	99,02	178,66	179,23	47,73
[2-CH ₃ -75] _c	7,777	2,024	1,969	1,955	1,246	1,374	99,46	180	180,0	75,81
[2-CH ₃ -90] _c	7,774	2,023	1,965	1,953	1,246	1,374	99,35	180	180,0	91,21
2_{opt}	7,774	2,024	1,968	1,953	1,246	1,374	99,54	180	180,0	25,67
2_{RX}	7,714	2,011(9)	1,959(9)	1,933(12)	1,197(13)	1,466(3)	98,93(4)	173,87(13)	178,70(17)	3,63

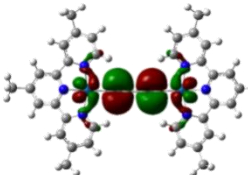
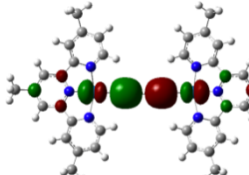
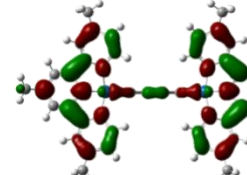
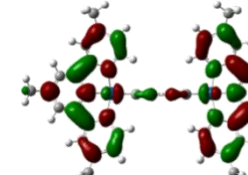
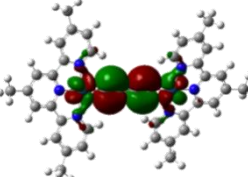
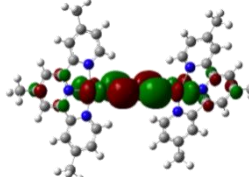
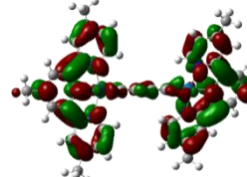
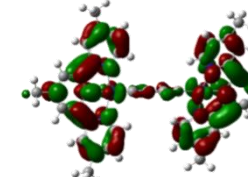
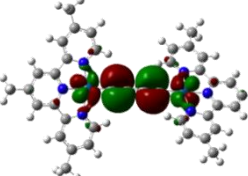
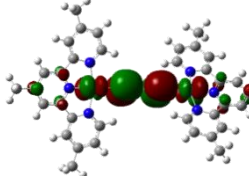
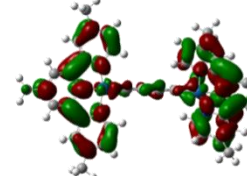
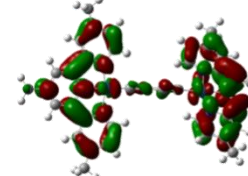
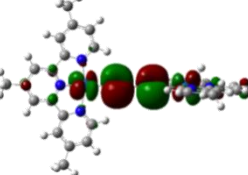
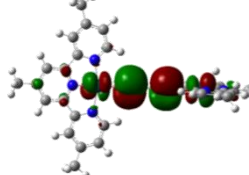
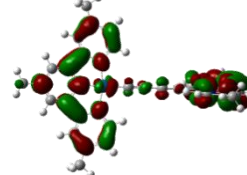
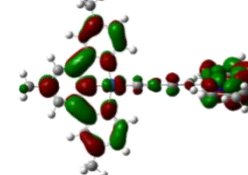
3.3.2. Structure électronique et propriétés spectroscopiques du composé [(^tBu₃-tpy)Pt-(C≡C)₂-Pt(^tBu₃-tpy)]²⁺.

Des études précédentes effectuées sur des systèmes apparentés ont montré que la rotation des fragments métallique et organique l'un par rapport à l'autre peut modifier assez fortement leurs propriétés électroniques [24]. Ceci nous a amenés à envisager d'étudier l'effet de la rotation des groupements terpyridines de l'espaceur sur les propriétés spectroscopiques de ces molécules afin d'avoir une vision plus précise de ce qui peut se passer réellement en solution, étant donné qu'il existe une libre rotation autour des liaisons C-C_σ. Une série de rotamères a été étudiée pour [2-CH₃] en changeant à chaque fois l'angle dièdre formé par le ligand, l'atome métallique de platine et le plan qui passe par le pont carboné. Pour avoir une bonne précision sur leurs arrangements structuraux et énergétiques, les géométries correspondantes ont toutes été optimisées avec contrainte de symétrie, et avec effet de solvant.

Nous nous intéressons à présent à la structure électronique des rotamères du modèle [2-CH₃]. Le diagramme des orbitales moléculaires (OMs) frontières est représenté sur la figure 3.3 pour ces complexes.

Dans le tableau 3.2 sont représentés les OMs frontières (HOMO et LUMO avec leurs énergies respectives), l'écart entre la HOMO et la LUMO pour les modèles [2-CH₃-1]_c, [2-CH₃-1], [2-CH₃-45]_c, et [2-CH₃-90]_c sont importantes et augmentent avec l'angle dièdre. Les orbitales les plus hautes occupées (HOMOs) possèdent un caractère métallique important. Les HOMOs présentent un certain caractère métallique, respectivement de 20 %, 20 %, 19 % et 18 % pour les modèles [2-CH₃-1]_c, [2-CH₃-1], [2-CH₃-45]_c, et [2-CH₃-90]_c se développent également sur le fragment (C≡C)₄ avec les valeurs respectives de 69 %, 69 %, 70 % et 72 %. HOMO et HOMO-1 possèdent aussi un important caractère de la chaîne carbonée (C≡C)₂. Les LUMOs sont principalement localisées sur le ligand L. Ce résultat était attendu en raison du caractère fortement accepteur de ce ligand.

Tableau 3.2: Propriétés calculées pour le complexe [2-CH₃].

Modèle	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	E _{relative} (eV)
[2-CH ₃ -1]c	 -6,02 eV	 -5,86 eV	 -2,86 eV	 -2,69 eV	0,000
[2-CH ₃ -1]	 -6,00 eV	 -5,86 eV	 -2,84 eV	 -2,69 eV	0,462
[2-CH ₃ -45]c	 -5,98 eV	 -5,88 eV	 -2,83 eV	 -2,72 eV	0,027
[2-CH ₃ -90]c	 -5,93 eV	 -5,92 eV	 -2,77 eV	 -2,77 eV	0,299

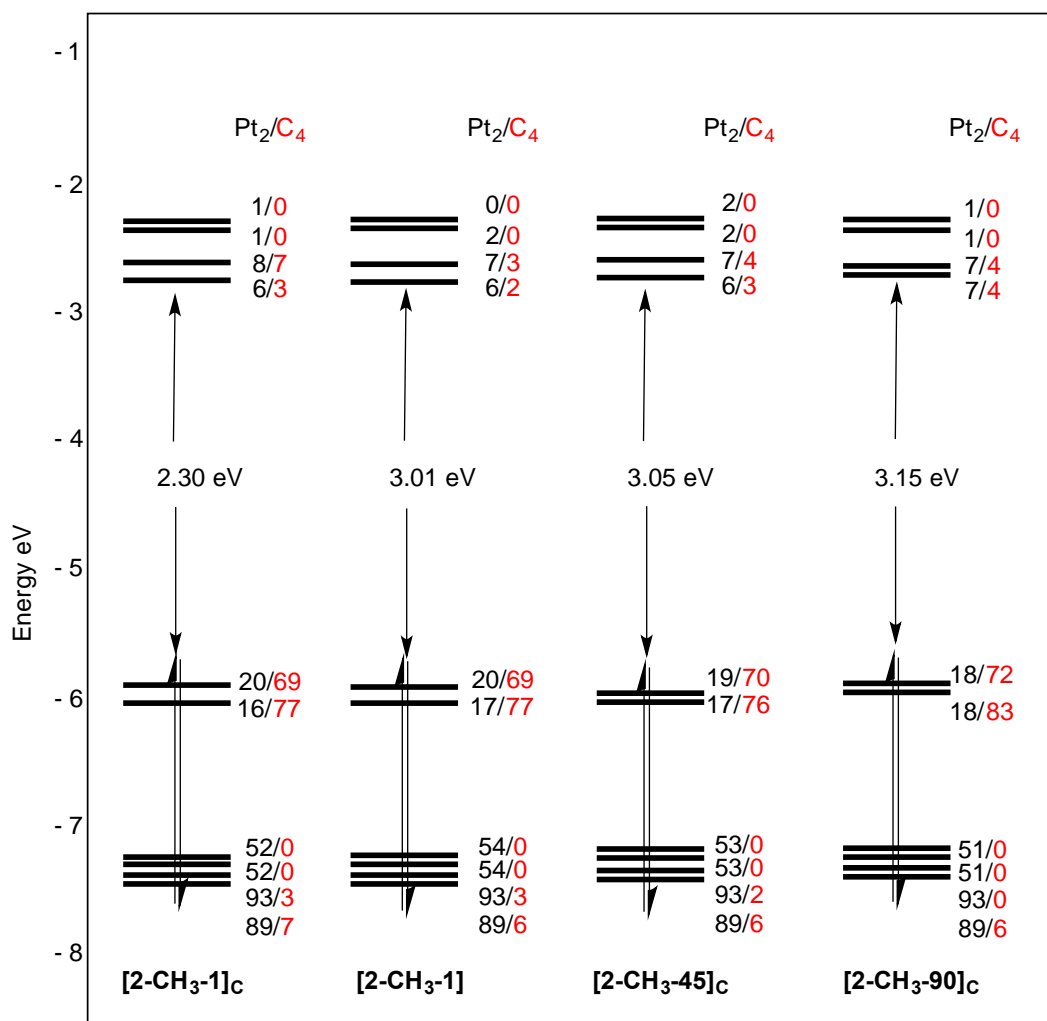


Figure 3.3: Diagramme des orbitales frontières pour les rotamères du modèle [2-CH₃].

Les contributions Pt et ligand sont donnés sous forme Pt₂/C₄%

Des calculs TD-DFT ont été effectués afin de déterminer les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées des complexes étudiés, pour en déduire leurs spectres électroniques. La figure 3.4 représente les différents spectres d'absorption simulés pour le complexe **2**. A chaque fois, les énergies d'excitation verticales ont été calculées pour chaque conformation. Les résultats des énergies relatives montrent que la conformation qui correspond à une position dite perpendiculaire entre les deux fragments métalliques eux-mêmes est la conformation la plus stable. Il est à noter que l'effet de la rotation n'affecte pas les longueurs de liaisons dans ces systèmes, qui restent quasiment identiques. On peut souligner une variation notable des énergies d'excitation dans ces rotamères avec le changement de l'orientation des fragments métalliques.

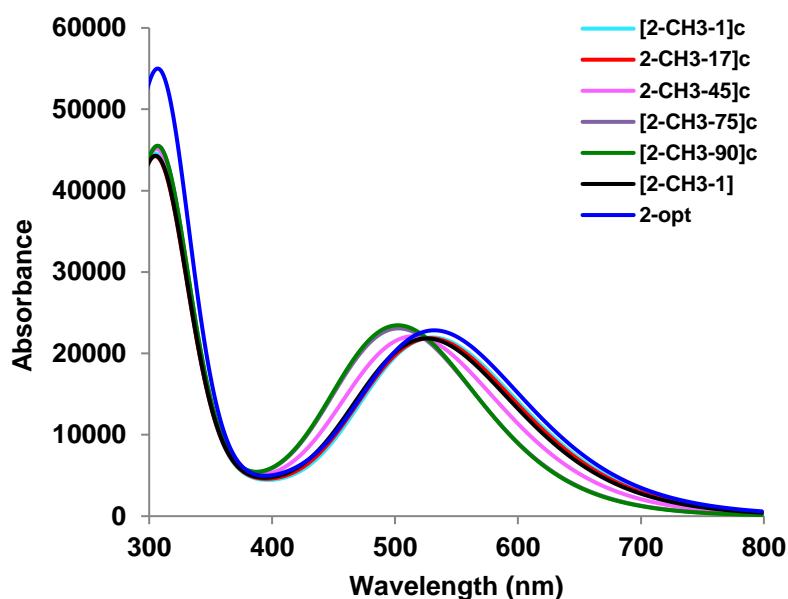


Figure 3.4: Spectres d'absorption simulés pour le complexe [2]

Sur les spectres d'absorption présentés sur la figure 3.4 pour le complexe **2**, on note une première absorption intense calculée à des longueurs d'onde est observée entre 500 nm et 550 nm. Elle correspond à une transition HOMO-LUMO.

La substitution par des groupements méthyle donne des résultats beaucoup plus proches des résultats expérimentaux. Afin de minimiser les temps de calcul, nous considérons par la suite les complexes ayant un méthyle comme substituant.

3.4. Etude des propriétés structurales et spectroscopiques du complexe $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ $n=1,4$

3.4.1. Etude théorique : propriétés structurales et électroniques

Comme nous l'avons déjà mentionné, ces systèmes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ $n=1,4$ à base de platine présentent des propriétés optiques intéressantes lorsque la chaîne de carbone s'allonge.

Afin de tenter de comprendre ce phénomène, et de tenter d'interpréter la diminution des longueurs d'onde d'absorption électronique lorsque l'on passe du complexe **1** au complexe **4**, des calculs de type DFT ont été effectués en utilisant la fonctionnelle PBE0 sur

cette série de complexes. Ces complexes ont été simplifiés en remplaçant les groupements tertibutyle des complexes synthétisés par des groupements méthyle. Toutes les optimisations de géométrie réalisées sur ces systèmes ont été effectuées sans contrainte. Les principaux paramètres géométriques des composés optimisés en tenant compte du solvant (CH₃CN) sont rassemblés dans le tableau 3.3.

Les angles sont remarquablement bien reproduits avec des déviations de moins d'un degré sur les angles qui ne sont pas imposés par symétrie. On peut voir que les angles de liaison N'-Pt-C(α), N-Pt-C(α), et Pt-C(α)-C(β) sont très proches des valeurs expérimentales.

Les distances Pt-N et Pt-N' calculées sont, globalement, en accord avec les valeurs expérimentales. Également, la longueur de la liaison Pt-C(α) calculée (1,944 Å) s'accorde très bien avec la valeur expérimentale (1,935 Å) (par exemple pour le complexe **[4]**). L'évolution des distances Pt-C(α) calculées pour cette série montre une légère diminution de 1,966 Å à 1,944 Å lorsque de l'allongement de la chaîne.

On notera néanmoins que les longueurs de liaison entre les atomes formant cette chaîne sont en moins bon accord avec les données expérimentales. Cependant, on peut remarquer que la longueur de la triple liaison C \equiv C calculée est supérieure à sa valeur expérimentale.

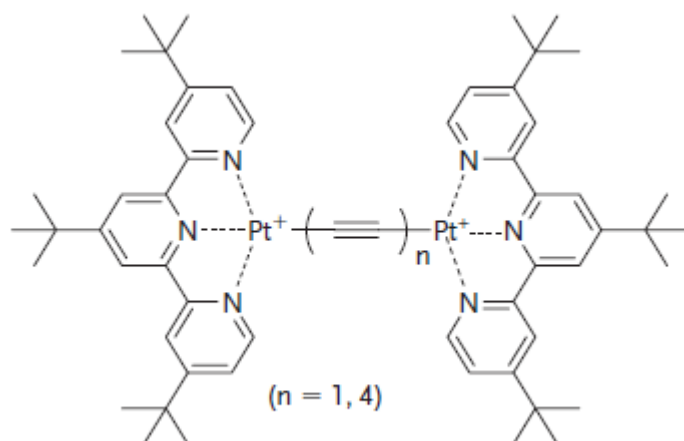


Schéma 3.1 : Complexes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$

Tableau 3.3: Principales données structurales des composés $[1\text{-CH}_3\text{-90}]_C$, $[2\text{-CH}_3\text{-90}]_C$, $[3\text{-CH}_3\text{-90}]_C$, $[4\text{-CH}_3\text{-90}]_C$, $[1\text{-CH}_3\text{-36}]$, $[2\text{-CH}_3\text{-1}]$, $[3\text{-CH}_3\text{-0}]$, et $[4\text{-CH}_3\text{-1}]$ comparées aux valeurs expérimentales disponibles pour 1_{RX} , 2_{RX} , 3_{RX} et 4_{RX} dans CH_3CN .

Modèle	$E_T(\text{eV})$	Pt...Pt	Pt-N	Pt-N'	Pt-C(α)	C(α)-C(β)	C(β)-C(γ)	N- Pt-C(α)	Pt-C(α)-C(β)	C(α)-C(β)-C(γ)	N-Pt-Pt-N
$[1\text{-CH}_3\text{-36}]$	-55319,927	5,186	2,023	1,971	1,966	1,254	/	99,46	180,0	/	25,57
$[1\text{-CH}_3\text{-90}]_C$	-55319,925	5,186	2,023	1,966	1,966	1,254	/	99,42	180,0	/	90,52
1_{RX}	/	5,164	2,001(5)	1,974(4)	2,026(5)	1,117(11)	/	99,81(19)	175,86(4)	/	35,83
$[2\text{-CH}_3\text{-1}]$	-57389,822	7,774	2,024	1,969	1,953	1,246	1,374	99,43	180,0	180,0	25,37
$[2\text{-CH}_3\text{-90}]_C$	-57389,816	7,774	2,024	1,969	1,953	1,246	1,374	99,35	180,0	180,0	91,21
2_{RX}	/	7,714	2,011(9)	1,959(9)	1,933(12)	1,197(13)	1,466(3)	98,93(4)	173,87(13)	178,70(17)	1,81
$[3\text{-CH}_3\text{-0}]$	-59459,542	10,329	2,023	1,967	1,946	1,245	1,362	99,42	177,37	178,21	0,0
$[3\text{-CH}_3\text{-90}]_C$	-59459,545	10,318	2,024	1,966	1,947	1,245	1,363	98,61	176,87	177,64	90,40
3_{RX}	/	10,262	2,019(7)	1,970(7)	1,988(9)	1,170(10)	1,379(11)	96,55(3)	173,23(13)	175,48(10)	1,12
$[4\text{-CH}_3\text{-1}]$	-61529,221	12,932	2,026	1,968	1,944	1,245	1,356	99,79	179,17	179,22	0,27
$[4\text{-CH}_3\text{-90}]_C$	-61529,230	12,935	2,024	1,966	1,942	1,245	1,356	99,38	179,93	180,0	90,0
4_{RX}	/	12,834	2,033(9)	1,951(8)	1,935(13)	1,210(16)	1,382(16)	99,34(4)	178,55(13)	179,59(16)	0,77

Les diagrammes d'orbitales moléculaires des différents complexes **[1-CH₃-36]**, **[2-CH₃-1]**, **[3-CH₃-0]** et **[4-CH₃-1]** ont ensuite été analysés. Ils sont présentés sur la figure 3.5. On remarque que si les LUMO restent constantes en énergie, les HOMO sont assez fortement déstabilisées lorsque la chaîne de carbone s'allonge. Ceci entraîne une légère diminution de l'écart HOMO-LUMO qui passe respectivement de 3,044 eV à 3,013 eV, 2,995 eV et 2,994 eV pour les composés **[1-CH₃-36]**, **[2-CH₃-1]**, **[3-CH₃-0]** et **[4-CH₃-1]**.

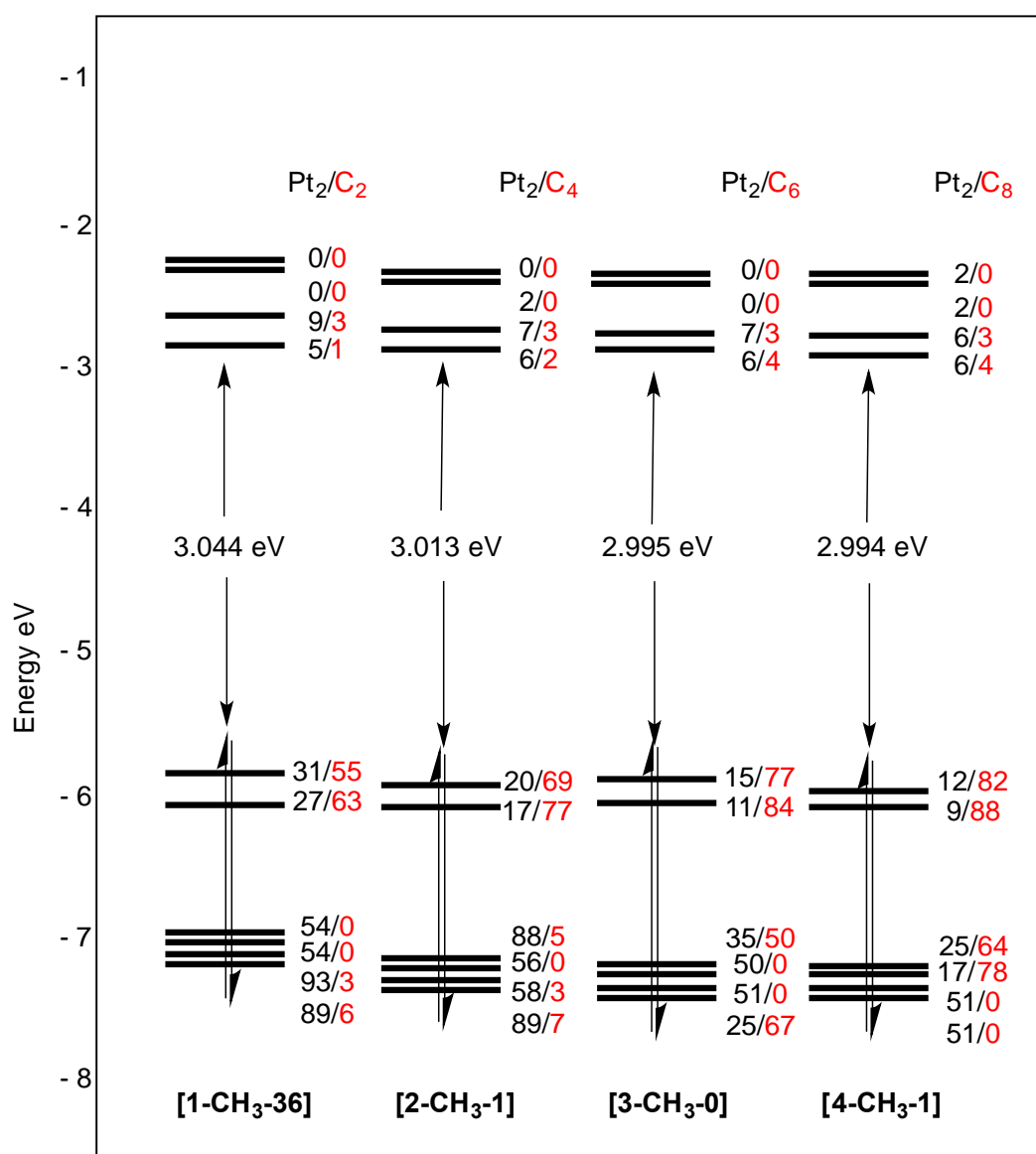
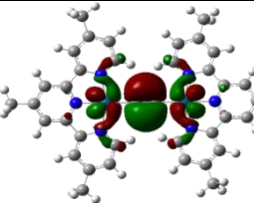
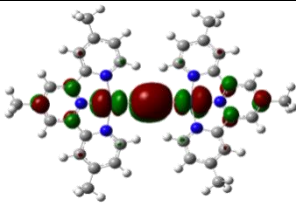
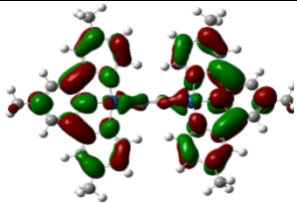
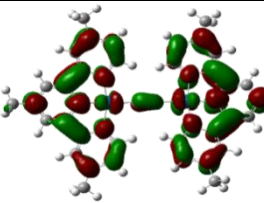
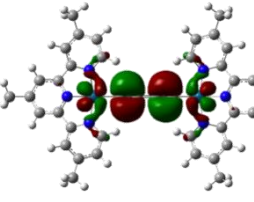
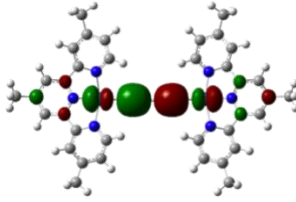
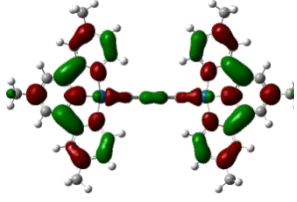
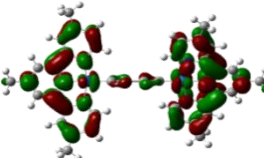
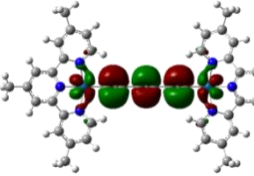
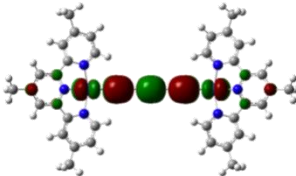
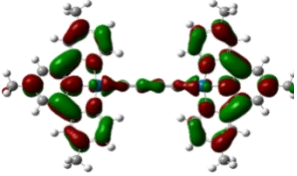
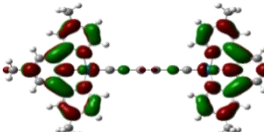
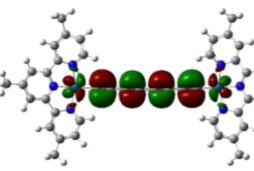
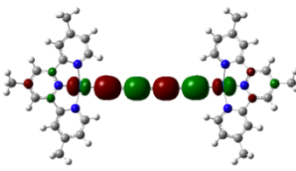
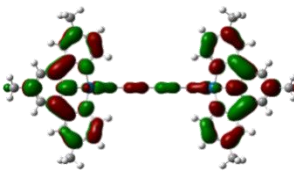
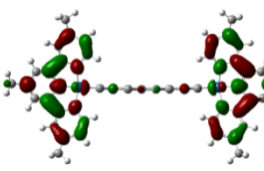


Figure 3.5 : Diagramme des orbitales frontières pour les complexes **[1-CH₃-36]**, **[2-CH₃-0]**, **[3-CH₃-1]**, et **[4-CH₃-1]**. Les contributions Pt et ligand sont donnés sous forme Pt₂/C_n%

Tableau 3.4: Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 des composés [1-CH₃-36], [2-CH₃-1], [3-CH₃-0] et [4-CH₃-1].

Compound	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
[1-CH ₃ -36]	 -6,05 eV	 -5,84 eV	 -2,80 eV	 -2,60 eV
[2-CH ₃ -1]	 -6,00 eV	 -5,86 eV	 -2,84 eV	 -2,69 eV
[3-CH ₃ -0]	 -6,01 eV	 -5,88 eV	 -2,88 eV	 -2,74 eV
[4-CH ₃ -1]	 -6,02 eV	 -5,92 eV	 -2,92 eV	 -2,78 eV

Comme montré sur le tableau 3.4, les HOMO de ces complexes sont principalement localisées sur les atomes de platine et la chaîne carbonée. Elles sont antiliantes Pt-C, antiliantes entre les atomes de carbone liés par des simples liaisons et liantes entre les carbones liés par des triples liaisons. Ce résultat était attendu en raison du caractère fortement accepteur de ce ligand. Quant aux LUMO de ces complexes, elles sont quasi exclusivement localisées sur les ligands terpyridine.

3.4.2. Propriétés spectroscopiques

Par la suite, des calculs de type TD-DFT des premières énergies d'excitation verticales ont été effectués en utilisant la fonctionnelle PBE0 et le programme Gaussian 09 sur cette série de complexes [1-CH₃-36], [2-CH₃-1], [3-CH₃-0] et [4-CH₃-1] dans le but de rationaliser ce comportement inhabituel observé lors de l'extension du pont insaturé et de mieux comprendre la nature de ces transitions électroniques responsables de ce déplacement des bandes d'absorption de faible énergie vers le bleu.

Les spectres UV-Visible enregistrés expérimentalement dans le dichlorométhane, et l'acétonitrile montrent un comportement assez intéressant dans leurs bandes d'absorption énergétiquement les plus faibles. Un déplacement hypsochrome est observé pour ces systèmes. Le spectre calculé est présenté sur la figure 3.6. Globalement, on remarque un accord théorie-expérience, avec l'allure du spectre expérimental bien reproduit théoriquement. Les valeurs des longueurs d'onde maximales calculées sont reportées dans l'annexe accompagnées de leurs forces d'oscillateurs (f), leurs compositions principales et la nature des transitions électroniques correspondantes. Les excitations de très faible énergie font principalement appel à des transitions de la région HOMO→LUMO caractérisées essentiellement par un transfert de charge de type LMCT. Les spectres UV-visible comportent deux bandes principales. Une première à environ 500 nm et une seconde plus intense à 350 nm.

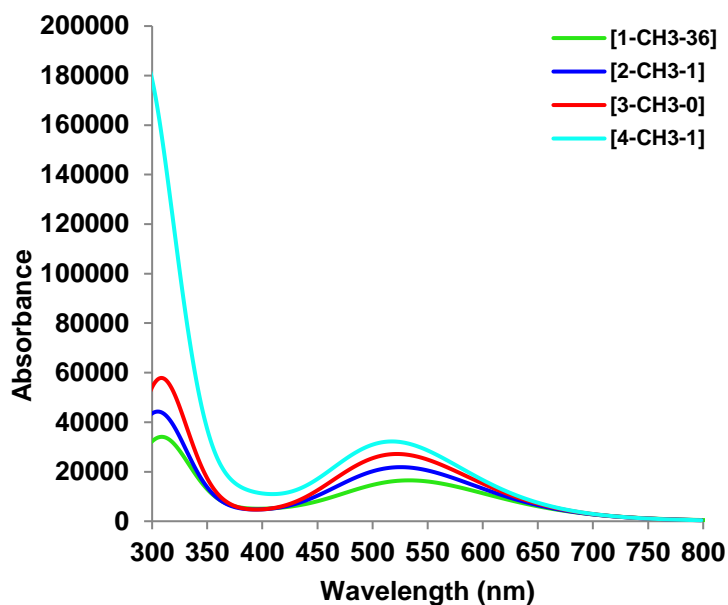


Figure 3.6: Spectres UV-Vis calculés des systèmes $[1-CH_3-36]$, $[2-CH_3-1]$, $[3-CH_3-0]$ et $[4-CH_3-1]$.

La bande de plus grande longueur d'onde correspond à une transition de la HOMO (possédant à la fois un caractère métallique) vers la LUMO (localisée sur les ligands terpyridine). Le spectre simulé du composé $[1-CH_3-36]$ montre une bande plus basse énergie à 539 nm ($\lambda_{max} = 527$ nm) correspond à une transition de HOMO vers la LUMO avec un transfert de charges de type LLCT/MLCT.

Les calculs TD-DFT sur ces composés dans leurs géométries optimisées, permettent l'indexation des bandes du spectre d'absorption. En effet, les longueurs d'onde d'absorption des bandes de plus basse énergie calculées qui valent 539, 530, 518 nm, correspondent aux bandes observées expérimentalement à 522, 466 et 452 nm pour les complexes **1**, **2** et **4** respectivement. La transition de plus grande longueur d'onde, identique pour tous les composés, est une transition de la HOMO vers la LUMO. La deuxième un peu moins énergétique est indexée comme étant une transition de type métal vers ligand (MLCT) et interligand (LLCT) (voir Annexe).

Le résultat, suivi par spectroscopie d'absorption, montre un déplacement de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde vers le bleu.

Nous nous intéressons à présent aux rotamères **[1-CH₃-90]_C**, **[2-CH₃-90]_C**, **[3-CH₃-90]_C** et **[4-CH₃-90]_C**. L'optimisation des géométries de ces rotamères a été effectuée dans les mêmes conditions de calcul, que précédemment. Toutes les optimisations de géométrie réalisées sur ces systèmes ont été effectuées avec contrainte. Dans le tableau 3.3 nous avons rassemblé les distances internucléaires (Å), angles de liaisons (°) des molécules optimisées. On note une légère diminution de l'écart HOMO-LUMO qui passe respectivement de 3,251 eV à 3,152 eV, 3,119 et 3,105 eV pour les composés **[1-CH₃-90]_C**, **[2-CH₃-90]_C**, **[3-CH₃-90]_C** et **[4-CH₃-90]_C** (voir Figure 3.7).

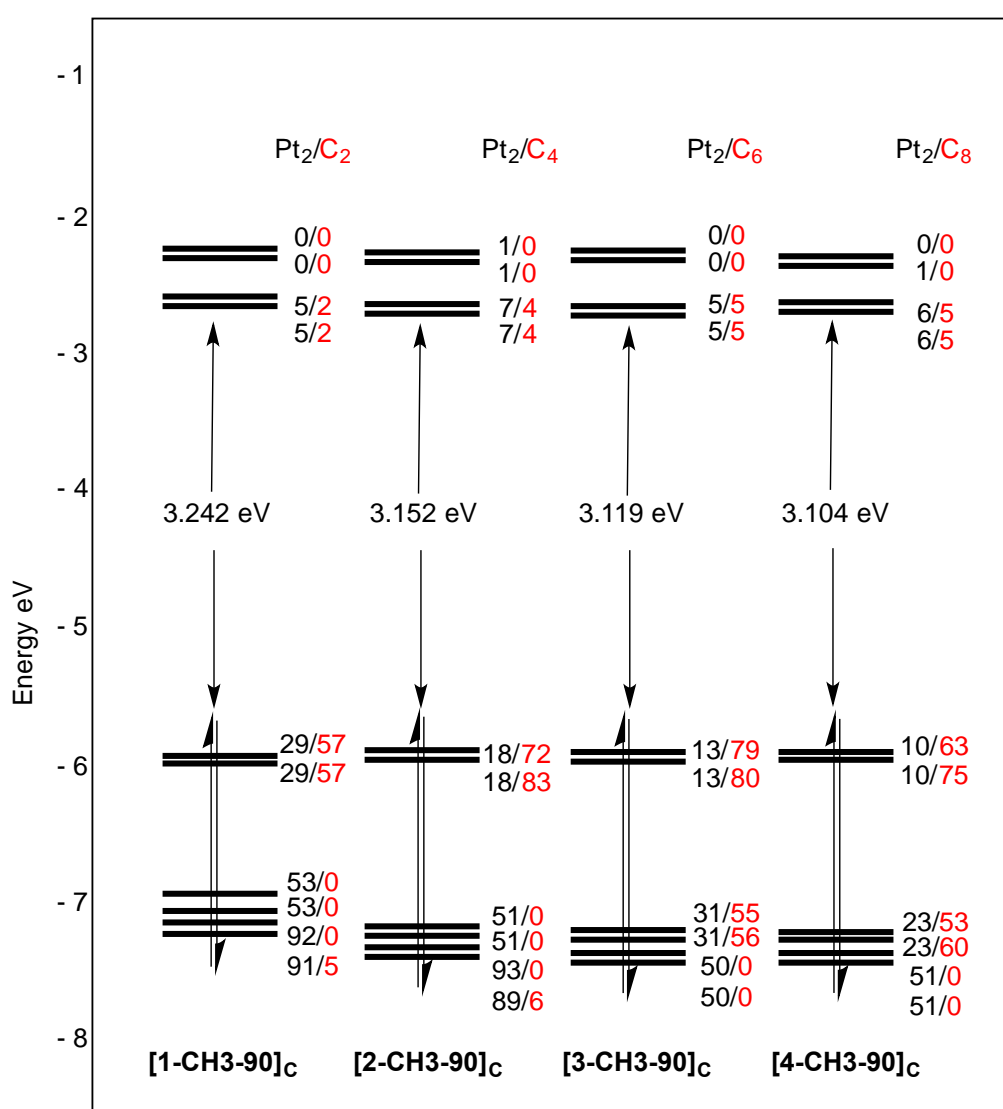


Figure 3.7 : Diagramme des orbitales frontières des composés **[1-CH₃-90]_C**, **[2-CH₃-90]_C**, **[3-CH₃-90]_C** et **[4-CH₃-90]_C**, dans CH₃CN. Les contributions Pt et ligand sont données sous forme Pt₂/C_n%

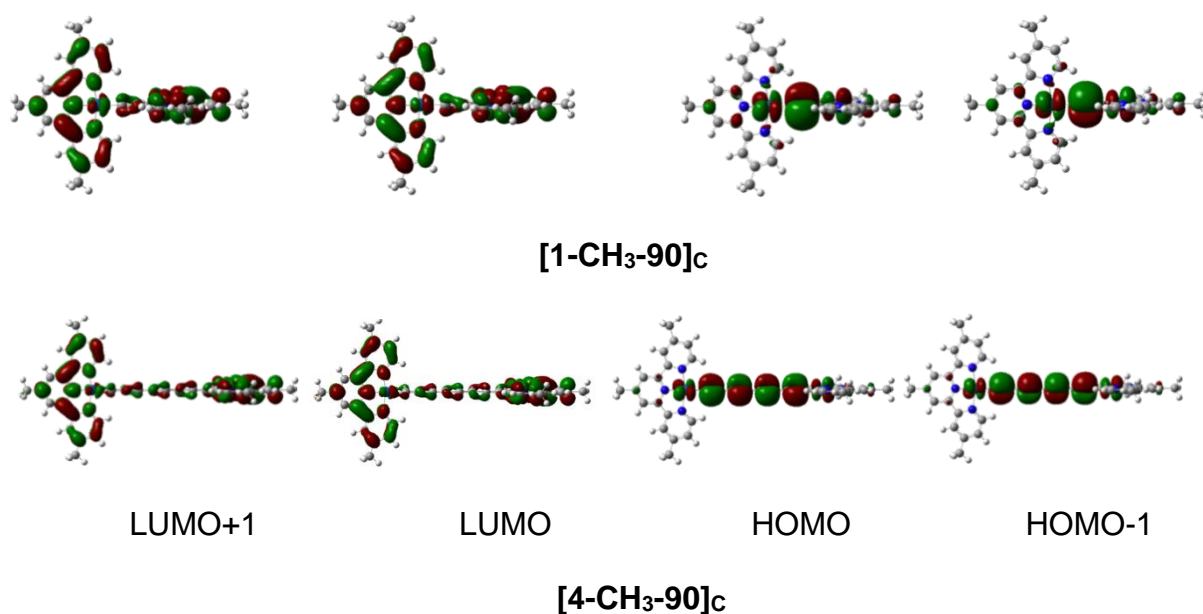


Figure 3.8: Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 des composés [1-CH₃-90]_c et [4-CH₃-90]_c

On note que les HOMOs et LUMOs de ces complexes sont similaires (voir figure 3.8). Les orbitales HOMO de ces composés ont les mêmes propriétés nodales, et sont localisées sur les atomes de platine et les atomes de carbone de la chaîne. Les pourcentages passent respectivement de 57% C₄ et 29% Pt pour [1-CH₃-90]_c à 72% C₄ et 18% Pt pour [2-CH₃-90]_c à 79% C₄ et 13% Pt pour [3-CH₃-90]_c et 63% C₄ et 10% Pt pour [4-CH₃-90]_c. L'effet de la rotation influe peu sur le caractère métallique des orbitales frontières.

On s'intéresse maintenant aux propriétés spectroscopiques de ces composés. Nous avons ensuite effectué des calculs TD-DFT sur ces composés rotamères. Les calculs TD-DFT sur ces composés dans leurs géométries optimisées, permettent l'indexation des bandes du spectre d'absorption (voir Annexe). En effet, les longueurs d'onde d'absorption des bandes de plus basse énergie calculées qui valent 511, 505, 491 nm, correspondent aux bandes observées expérimentalement à 522, 466 et 452 nm pour les complexes **1**, **2**, et **4** respectivement. La transition de plus grande longueur d'onde, identique pour tous les composés, est une transition de la HOMO vers la LUMO. Dans les deux catégories, modèle et rotamère, de cette série de complexes, l'allongement du pont conjugué de n = 1 à n = 4 entraîne un déplacement hypsochrome de la longueur d'onde maximale d'absorption.

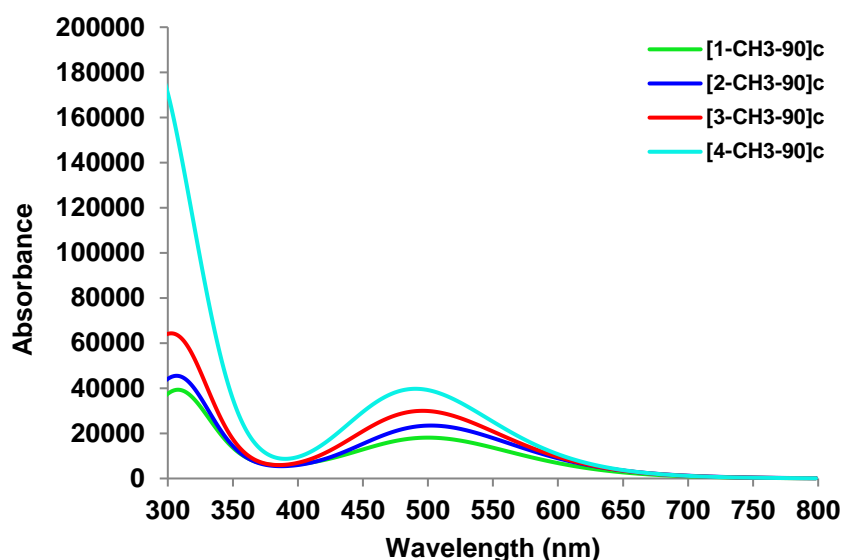


Figure 3.9: Spectres UV-Vis calculés des systèmes [1-CH3-90], [2-CH3-90], [3-CH3-90] et [4-CH3-90].

3.4.3. Effet du solvant

Néanmoins, expérimentalement les effets de solvants présentés sur la figure 3.10 sont très importants, en particulier sur les systèmes avec les chaînes carbonées les plus longues avec un décalage de près de 50 nm sur les absorptions entre 400 et 550 nm. Il apparaît donc difficile de considérer les effets de longueur de chaîne, les absorptions pour $n = 4$ et $n = 6$ devenant très proches dans le dichlorométhane alors que plusieurs dizaines de nanomètres les séparaient dans l'acétonitrile. Nous nous intéressons maintenant à l'effet du solvant sur les longueurs d'onde d'absorption des complexes étudiés. Les principaux paramètres géométriques des composés optimisés en tenant compte du solvant (CH_2Cl_2) sont rassemblés dans le tableau 3.5

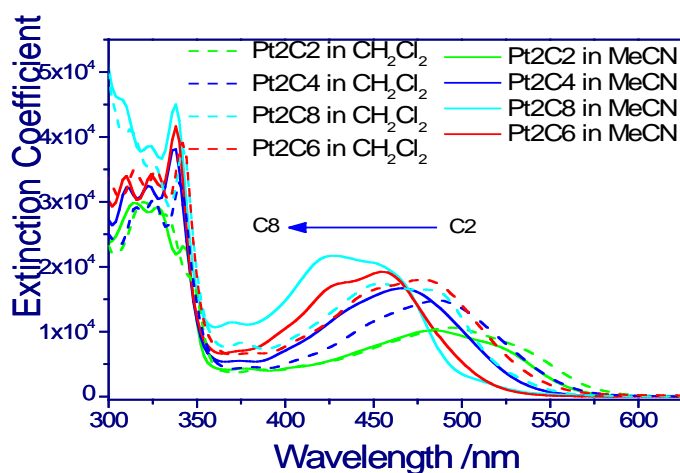
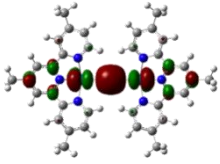
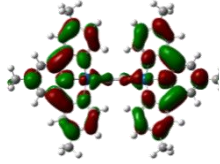
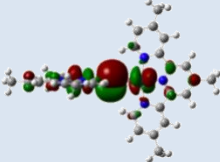
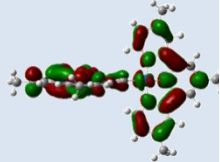
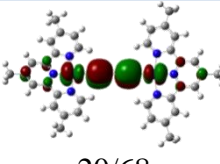
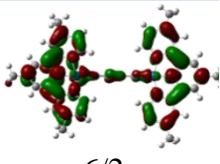
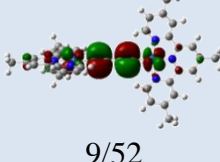
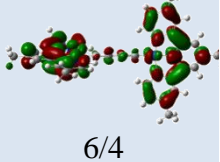
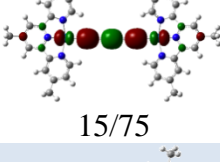
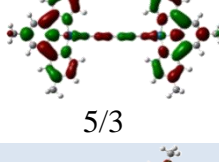
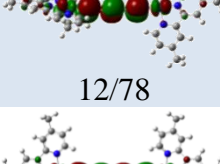
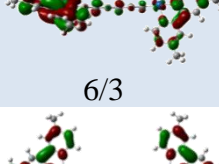
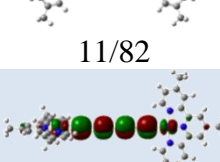
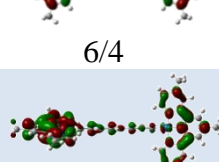
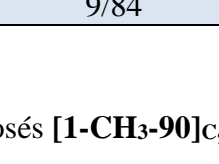
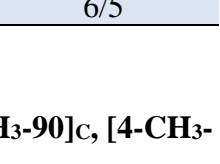


Figure 3.10: Comparaisons des spectres d'absorption électronique des complexes [1-CH₃], [2-CH₃], [3-CH₃] et [4-CH₃] dans les solvants MeCN et CH_2Cl_2 .

Tableau 3.5: Principales données structurales des composés [1-CH₃-90], [2-CH₃-90], [3-CH₃-90], [4-CH₃-90],[1-CH₃],[2-CH₃],[3-CH₃], et [4-CH₃] dans CH₂Cl₂ comparées aux valeurs expérimentales disponibles pour 1_{RX}, 2_{RX}, 3_{RX} et 4_{RX}.

Modèle	Pt...Pt	Pt-N	Pt-N'	Pt-C(α)	C(α)-C(β)	C(β)-C(γ)	N- Pt-C(α)	Pt-C(α)-C(β)	C(α)-C(β)-C(γ)	N-Pt-Pt-N
[1-CH ₃ -36]	5,184	2,023	1,970	1,965	1,253	/	99,46	180,0	/	27,09
[1-CH ₃ -90] _C	5,182	2,022	1,966	1,964	1,253	/	99,42	180,0	/	88,38
1_{RX}	5,164	2,001(5)	1,974(4)	2,026(5)	1,117(11)	/	99,81(19)	175,86(4)	/	35,83
[2-CH ₃ -1]	7, 771	2,024	1,969	1,952	1,246	1,374	99,42	180,0	180,0	25,91
[2-CH ₃ -90] _C	7,771	2,022	1,965	1,952	1,246	1,374	99,37	180,0	180,0	89,0
2_{RX}	7,714	2,011(9)	1,959(9)	1,933(12)	1,197(13)	1,466(3)	98,93(4)	173,87(13)	178,70(17)	1,18
[3-CH ₃ -0]	10,354	2,023	1,967	1,948	1,246	1,362	99,24	179,23	179,39	0,09
[3-CH ₃ -90] _C	10,314	2,023	1,966	1,947	1,246	1,362	98,70	176,92	177,74	87,87
3_{RX}	10,262	2,019(7)	1,970(7)	1,988(9)	1,170(10)	1,379(11)	96,55(3)	173,23(13)	175,48(10)	1,12
[4-CH ₃ -1]	12,932	2,024	1,967	1,944	1,247	1,358	99,21	179,19	179,34	0,19
[4-CH ₃ -90] _C	12,934	2,024	1,966	1,942	1,247	1,358	99,38	180,0	180,0	88,49
4_{RX}	12,834	2,033(9)	1,951(8)	1,935(13)	1,210(16)	1,382(16)	99,34(4)	178,55(13)	179,59(16)	0,77

Tableau 3.6: Énergies des OMs en fonction du solvant (CH_3CN et CH_2Cl_2).

	HOMO (eV)	HOMO (CH_2Cl_2) Pt ₂ /C _n	LUMO (eV)	LUMO (CH_2Cl_2) Pt ₂ /C _n
[1-CH ₃ -36]	-5,84 -6,18	 31/55	-2,80 -3,18	 6/1
[1-CH ₃ -90]c	-5,95 -6,28	 30/57	-2,70 -3,07	 7/2
[2-CH ₃ -1]	-5,86 -6,14	 20/68	-2,84 -3,19	 6/2
[2-CH ₃ -90]c	-5,92 -6,21	 9/52	-2,77 -3,14	 6/4
[3-CH ₃ -0]	-5,88 -6,14	 15/75	-2,88 -3,23	 5/3
[3-CH ₃ -90]c	-5,94 -6,19	 12/78	-2,82 -3,16	 6/3
[4-CH ₃ -1]	-5,92 -6,15	 11/82	-2,92 -3,25	 6/4
[4-CH ₃ -90]c	-5,96 -6,17	 9/84	-2,85 -3,18	 6/5

Les spectres simulés des composés [1-CH₃-90]c, [2-CH₃-90]c, [3-CH₃-90]c, [4-CH₃-90]c, [1-CH₃-36], [2-CH₃-1], [3-CH₃-0], et [4-CH₃-1] sont représentés sur la figure 3.11

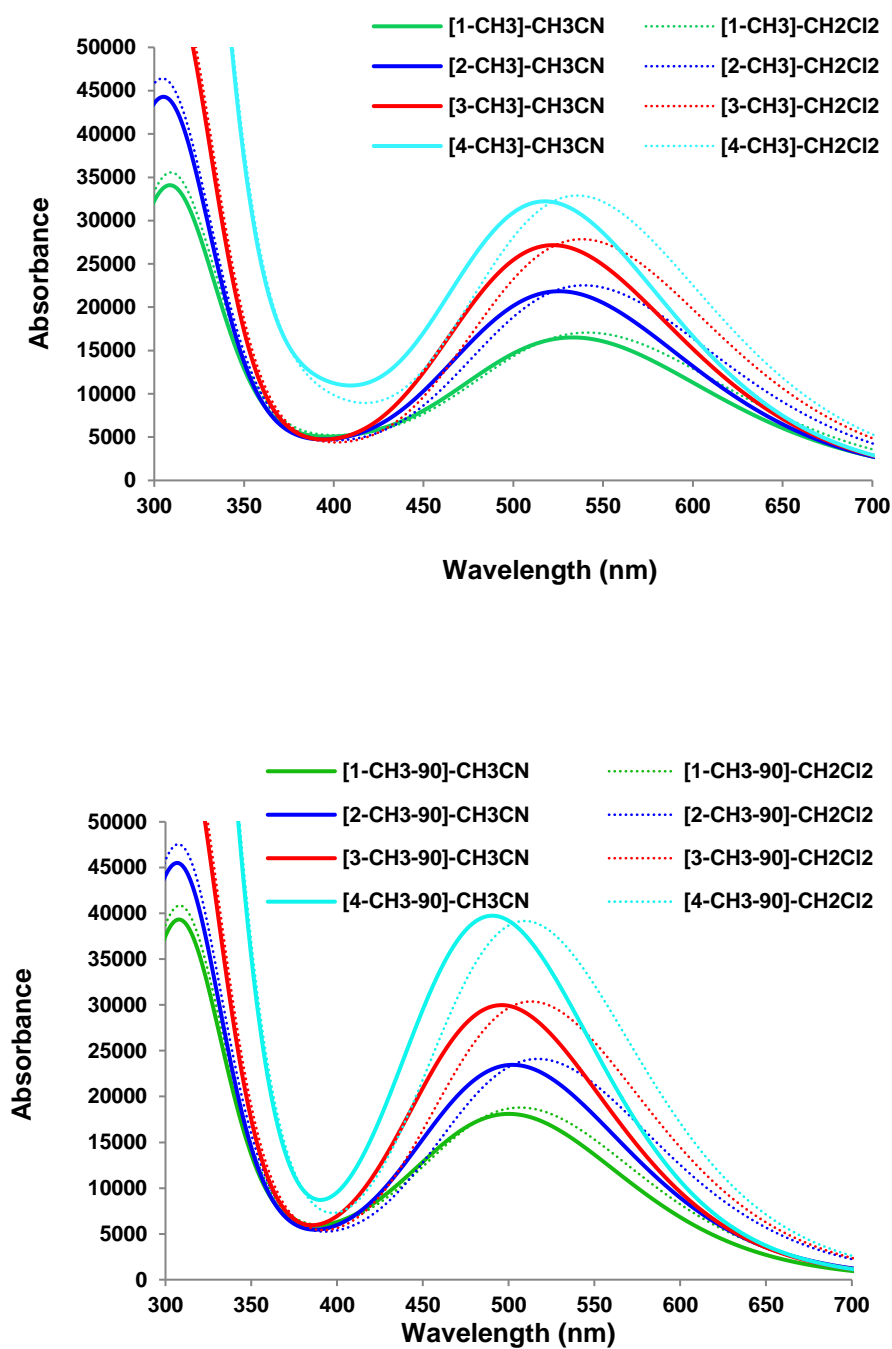


Figure 3.11: Comparaisons des spectres d'absorption électronique des complexes [1-CH₃], [2-CH₃], [3-CH₃], [4-CH₃], [1-CH₃-90], [2-CH₃-90], [3-CH₃-90] et [4-CH₃-90] dans les solvants MeCN et CH₂Cl₂.

On peut remarquer la nature du solvant modifie de manière significative la longueur d'onde. En effet, on constate que la longueur d'onde d'absorption augmente. La comparaison des spectres UV-Vis calculés pour les complexes [1-CH₃], [2-CH₃], [3-CH₃], [4-CH₃] et [1-CH₃-90], [2-CH₃-90], [3-CH₃-90] et [4-CH₃-90] montrent un léger déplacement vers le bleu des bandes maximales d'absorption de faible énergie. La nature des transitions électroniques mises en jeu sont de type LMCT.

3.4.4. Phosphorescence

Les molécules considérées dans ce travail possèdent des propriétés émissives intéressantes. Nous avons étudié les premiers états excités triplet de ces composés.

Afin d'obtenir la structure géométrique des composés à l'état triplet, nous avons procédé à l'optimisation de géométrie pour cet état au moyen d'un simple calcul sans contrainte de spin (spin unrestricted). L'optimisation de ces états a été effectuée. Les valeurs des distances et angles caractéristiques de ces états excités ont été comparées à celles de l'état fondamental (tableau 3.7).

3.4.4.1. Propriétés structurales

De plus, on remarque l'allongement de la longueur de la triple liaison C≡C pour chacun de ces composés entre l'état fondamental et l'état excité triplet (passage de 1,24 Å à 1,26 Å) concomitant à la réduction de la distance Pt-C entre le métal et l'atome de carbone de la chaîne (1,95 Å à l'état fondamental et 1,91 Å à l'état excité). L'allongement de la triple liaison C≡C à l'état triplet pour ces complexes s'explique du fait que si la HOMO est fortement liante pour cette liaison.

Tableau 3.7: Paramètres structuraux de l'état triplet pour les composés [1-CH₃-90], [2-CH₃-90], [3-CH₃-90], [4-CH₃-90],[1-CH₃],[2-CH₃],[3-CH₃], et [4-CH₃]. Les longueurs de liaison sont en Å et les angles en °/PBE/PBE dans CH₃CN.

Modèle	E _T (eV)	Pt...Pt	Pt-N	Pt-N'	Pt-C(α)	C(α)-C(β)	C(β)-C(γ)	N- Pt-C(α)	Pt-C(α)-C(β)	C(α)-C(β)-C(γ)	N-Pt-Pt-N
[1-CH ₃ -36](S)	-55319,927	5,186	2,023	1,971	1,966	1,253	/	99,46	180,0	/	25,57
[1-CH ₃ -26](T)	-55318,103	5,115	2,023	1,976	1,919	1,277	/	99,53	180,0	/	25,84
[1-CH ₃ -90] _c (S)	-55319,925	5,186	2,023	1,966	1,966	1,253	/	99,42	180,0		90,52
[1-CH ₃ -90](T)	-55317,949	5,103	2,024	1,969	1,911	1,281	/	99,31	180,0	/	90,01
[2-CH ₃ -1](S)	-57389,822	7,774	2,024	1,969	1,953	1,246	1,374	99,43	180,0	180,0	25,37
[2-CH ₃ -25](T)	-57389,805	7,677	2,025	1,971	1,901	1,271	1,331	99,81	180,0	180,0	25,47
[2-CH ₃ -45] _c (S)	-57387,814	7,773	2,023	1,967	1,953	1,246	1,374	99,02	178,66	179,23	47,73
[2-CH ₃ -48](T)	-57387,922	7,688	2,022	1,961	1,909	1,266	1,338	99,39	179,32	179,48	53,74
[2-CH ₃ -90] _c (S)	-57389,816	7,774	2,024	1,969	1,953	1,246	1,374	99,35	180,0	180,0	90,21
[2-CH ₃ -90](T)	-57387,835	7,682	2,025	1,965	1,904	1,268	1,335	99,33	180,0	180,0	90,0
[3-CH ₃ -0](S)	-59459,542	10,329	2,023	1,967	1,946	1,247	1,362	99,42	177,37	178,21	0,0
[3-CH ₃ -0](T)	-59457,653	10,263	2,025	1,962	1,904	1,262	1,329	99,47	179,91	180,0	16,69
[3-CH ₃ -90] _c (S)	-59459,545	10,318	2,024	1,966	1,947	1,247	1,363	99,61	176,87	177,64	90,40
[3-CH ₃ -90](T)	-59452,717	10,265	2,027	1,970	1,905	1,264	1,324	99,58	180,0	180,0	87,71
[4-CH ₃ -1](S)	-61529,221	12,932	2,026	1,968	1,944	1,248	1,358	99,79	179,17	179,22	0,27
[4-CH ₃ -0](T)	-61527,327	12,854	2,023	1,953	1,905	1,271	1,316	99,53	180,0	180,0	16,41
[4-CH ₃ -90] _c (S)	-61529,230	12,935	2,024	1,966	1,942	1,248	1,358	99,38	179,93	180,0	90,0
[4-CH ₃ -90](T)	-61527,270	12,850	2,023	1,970	1,904	1,266	1,316	99,52	180,0	180,0	90,0

Tableau 3.8: Paramètres structuraux de l'état triplet pour les composés [1-CH₃-90], [2-CH₃-90], [3-CH₃-90], [4-CH₃-90],[1-CH₃],[2-CH₃],[3-CH₃], et [4-CH₃]. Les longueurs de liaison sont en Å et les angles en °/M062X dans CH₃CN.

Modèle	E _T (eV)	Pt...Pt	Pt-N	Pt-N'	Pt-C(α)	C(α)-C(β)	C(β)-C(γ)	N- Pt-C(α)	Pt-C(α)-C(β)	C(α)-C(β)-C(γ)	N-Pt-Pt-N
[1-CH ₃ -36](S)	-55350,983	5,175	2,047	1,997	1,963	1,247	/	99,88	180,0	/	24,0
[1-CH ₃ -24](T)	-55348,601	5,077	2,047	1,992	1,897	1,282	/	100,46	179,79	/	25,12
[1-CH ₃ -90](S)	-55350,961	5,176	2,048	1,996	1,965	1,249	/	99,95	178,55	/	82,79
[2-CH ₃ -1](S)	-57422,582	7,778	2,047	1,991	1,956	1,239	1,387	99,80	179,59	179,66	0,1
[2-CH ₃ -0](T)	-57420,239	7,667	2,047	1,972	1,900	1,261	1,343	99,83	179,73	180,0	17,76
[2-CH ₃ -90](S)	-57422,599	7,773	2,047	1,994	1,953	1,239	1,387	99,83	179,69	179,36	82,25
[2-CH ₃ -90](T)	-57420,212	7,673	2,047	1,982	1,903	1,262	1,344	99,92	179,63	179,37	76,03,0
[3-CH ₃ -0](S)	-59494,033	10,364	2,047	1,991	1,949	1,237	1,377	99,83	179,61	179,56	0,11
[3-CH ₃ -0](T)	-59491,501	10,244	2,047	1,991	1,897	1,258	1,336	100,21	179,71	179,81	24,35
[3-CH ₃ -90](S)	-59494,039	10,366	2,047	1,993	1,948	1,239	1,376	99,78	176,63	177,40	84,16
[3-CH ₃ -90](T)	-59491,559	10,202	2,045	1,969	1,901	1,266	1,333	99,56	176,75	177,18	96,04
[4-CH ₃ -1](S)	-61565,406	12,950	2,048	1,991	1,946	1,235	1,373	99,88	179,67	179,53	0,15
[4-CH ₃ -0](T)	-61562,809	12,826	2,048	1,992	1,898	1,257	1,338	100,04	179,77	179,77	24,11
[4-CH ₃ -90](S)	-61565,424	12,921	2,048	1,994	1,946	1,240	1,371	99,88	177,19	178,43	85,85
[4-CH ₃ -90](T)	-61562,858	12,833	2,045	1,992	1,901	1,256	1,335	99,81	179,81	180,0	90,1

3.4.4.2. Propriétés optiques

Les spectres d'émission enregistrés expérimentalement pour la série des complexes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ $n= 1,4$ sont représentés sur la figure 3.12. De la même manière qu'en absorption un léger décalage vers le bleu entre **1et2**(625 nm) et **3et4**(589 nm). Les complexes **1,2, 3** et **4** présentent une émission hypsochrome par rapport à l'émission observée à température ambiante. Cet effet est caractéristique des complexes dont la luminescence est attribuée à un état MLCT. Ces complexes permet d'attribuer l'émission à de la phosphorescence due à l'état excité triplet de transfert de charge du métal vers le ligand terpyridine $^3\text{MLCT}$ [$d\pi(\text{Pt})\rightarrow\pi(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})$] et, avec probablement une contribution de l'état excité triplet du transfert de charge du ligand vers le ligand $^3\text{LLCT}$ [$\pi(\text{C}\equiv\text{C})_n\rightarrow\pi(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})$] et intraligand ^3IL [$\pi\rightarrow\pi^*(\text{C}\equiv\text{C})_n$].

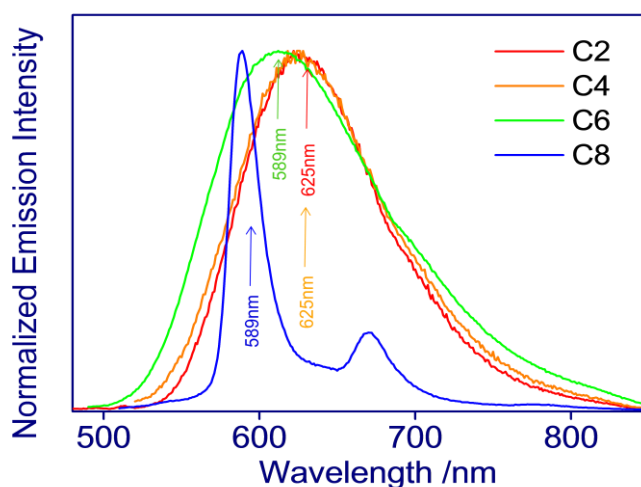


Figure 3.12: Spectres d'émission des complexes **1, 2, 3** et **4**.

Les résultats théoriques présentent une émission dont la longueur d'onde d'émission est déplacée vers le rouge, en désaccord avec les données expérimentales. Nous avons pensé que la fonctionnelle PBE0 utilisée n'est peut-être pas adaptée pour traiter ce genre de propriétés liées au phénomène de transfert de charge associé à l'allongement de l'espaceur entre les deux ligands donneur et accepteur qui forment ce genre de système moléculaire. Nous avons alors décidé de tester une autre fonctionnelle. Notre choix s'est porté vers la

fonctionnelle M062X[25] implémentée dans le programme de calcul Gaussian 09 [19] qui tient compte des effets de correction à longue portée et qui est capable, d'après la littérature de reproduire les transitions électroniques. [26] Nous avons donc reoptimisé les géométries ces complexes avec cette fonctionnelle M062X et une base LANL2TZ(f). Les résultats correspondants sont représentés dans le tableau 3.9. De façon satisfaisante, les résultats montrent cette fois un léger déplacement bathochrome avec l'allongement du pont carboné pour n allant de 1 à 4. Ces résultats montrent que le calcul de ce genre de propriétés optiques dépend fortement du choix de la fonctionnelle utilisée. Une étude conformationnelle en utilisant cette fonctionnelle dans nos calculs pourrait être utile à réaliser dans le futur sur l'ensemble de ces systèmes afin de tenter de reproduire quantitativement les longueurs d'ondes mesurées expérimentalement. Les énergies des fréquences de vibration des liaisons triples C≡C qui sont caractéristiques de ce genre de complexes organométalliques, ont été calculées et comparées aux valeurs expérimentales. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau 3.9. Globalement, les fréquences calculées se comparent assez bien aux valeurs expérimentales. Comme expérimentalement observé, pour tous les composés, la liaison C≡C proche du centre métallique vibre à une énergie légèrement plus petite par rapport aux autres liaisons triples. Aucune variation de l'énergie n'est observée pour la fréquence de vibration de cette liaison après allongement de la chaîne de carbone. Ceci en fait est en accord avec les propriétés nodales des orbitales HOMO qui sont localisées majoritairement sur la liaison triple C≡C adjacente à l'atome de platine.

Tableau 3.9: Principales données de spectroscopie d'émission observées et simulées : PBE0, M062X dans CH₃CN.

Modèle	$\lambda_{em,exp}(nm)$	$\lambda_{em,cal}(nm)$	E(eV)	$\nu(C\equiv C)_{cal}(cm^{-1})$	Nature des excitations
[1-CH ₃ -26](T)	625	731,62	1,695	2064,75	67% H→L
[1-CH ₃ -24](T)		519,51	2,386	2104	64% H→L 12% H-1→L
[2-CH ₃ -25](T)	625	757,07	1,638	2080,53	67% H→L
[2-CH ₃ -0](T)		517	2,394	2105,92	11% H→L+1 11% H-1→L 60% H→L

					13% H→L+8
					10% H-2→L
[3-CH ₃ -0](T)	589	798,2	1,552	2209,11	61% H→L
[3-CH ₃ -0](T)		573	2,164	2233,61	26% H→L+8
					19% H-1→L+9
					42% H→L
					37% H→L+8
					32% H-1→L+9
[4-CH ₃ -0](T)	589	1059,86	1,169	2075,80	45% H→L
[4-CH ₃ -0](T)		682,48	1,817	2278,13	11% H→L+1
				2110,83	41% H→L+5
					42% H-1→L+4
					12% H-1←L+4
					11% H←L+5

Conclusion

La première partie fait état de mes travaux effectués sur la structure électronique du composé [(^tBu₃-tpy)Pt-(C≡C)₂-Pt(^tBu₃-tpy)]²⁺. Les résultats montrent que la substitution et la rotation des fragments métalliques ne change pas qualitativement la structure électronique du composé. Au niveau orbitalaire et énergétique, les valeurs de l'écart HOMO-LUMO restent importantes et augmentent avec l'angle dièdre entre les deux fragments métalliques. Je m'intéresse dans ce chapitre à l'étude des complexes [(^tBu₃-tpy)Pt-(C≡C)_n-Pt(^tBu₃-tpy)]²⁺, (n =1-4). Les résultats montrent cette fois-ci un léger déplacement hypsochrome des bandes d'absorption de faibles énergies lors de l'allongement du pont carboné pour n allant de 1 à 4. Elles font intervenir des transitions HOMO→LUMO dominées par un transfert de charge de type MLCT comme prévu expérimentalement. Nous avons également montré le rôle important du solvant qui peut conduire, en fonction de sa polarité, à une modulation de la longueur d'onde d'absorption de toutes les molécules. La bande d'émission peut être attribuée à l'état triplet du transfert de charge métal-ligand (³MLCT).

Bibliographie

- [1] Jude, H.; Krause Bauer, J. A.; Connick, W. B. *Inorg Chem.* **2005**, *44*, 1211-1220.
- [2] Yao, D.; Wang, H.; Guo, J.; Wang, T.; Zhang, Liying; Shao, Junfeng.; Guo, F. *Journal of Organometallic Chemistry.***2014**, *752*, 6-11.
- [3] Nguyen, M-H.; Wong, C-Y.; Yip, J. H. K. *Organometallics.***2013**, *32*, 1620-1629.
- [4] Ziessel, R.; Diring, S. *Tetrahedron Letters.* **2006**, *47*, 4687-4692.
- [5] Tao, C-H.; Wong, K M-C.; Zhu, N.; Yam, V W-W. *New J. Chem*, **2003**, *27*, 150-154.
Ziessel, R.; Diring, S.; Retailleau, P. *Dalton Trans.*, **2006**, 3285–3290.
- [6] Baranova, Z.; Amini, H.; Bhuvanesh, N.; Gladysz, J. A. *Organometallics.***2014**, *33*, 6746-6749.
- [7] Li, Y.; Winkel, R.W. ; Weisbach, N.; Gladysz, J A.; Schanze, K. S. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*, 10333–10339.
- [8] Paul, F.; Costuas, K.; Toupet, L.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *J. Organometallic Chemistry.***2003**, *683*, 368.
- [9] Kuhn, H.; Hampel, F.; Gladysz, J A. *Organometallics.***2009**, *28*, 17.
- [10] Samoc, M.; Dalton, G T.; Gladysz, J A.; Zheng, Q.; Velkov, Y.; Ågren, H.; Norman, P.; Humphrey, M G. *Inorganic Chemistry.***2008**, *47*, 21.
- [11] Yam, V. W.-W.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. *Angew. Chem. Int. Ed.***2003**, *42*, 12.
- [12] Xu, P.; Wu, H.; Jia, H.; Ye, S.; Du, P. *Organometallics*,**2014**, *33*, 2738-2746
- [13] Che, C. M.; Chao, H. Y.; Miskowski, V. M.; Li, Y.; Cheung, K. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4985.
- [14] Lu, W.; Xiang, H. F.; Zhu, N. ; Che, C. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2343.

- [15] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [16] H. F. Schaefer III, ed., PLENUM PRESS. **1977**, 2.
- [17] Na – Hg. P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-299.
- [18] Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, **1995**.
- [19] Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669.
- [20] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; in GAUSSIAN 09, revision A. 02; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [21] Gorelsky, S.; Lever, A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187-196.
- [22] Gorelsky, S. I.; AOMix Program for Molecular Orbital Analysis; University of Ottawa; 2007; <http://www.sg-chem.net>.
- [23] Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J.; *Gauss View Version 5*; Semichem Inc. Shawnee Mission KS 2009.
- [24] Szafert, S.; Gladysz, J. A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, PR1-PR33.
- [25] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.

- [26] Steffen, A.; Costuas, K.; Boucekkine, A.; Thibault, M -H.; Beeby, A.; S. Batsanov, A.; CharafEddin, A.; Jacquemin, D; Halet, J -F.; Marder, B. T. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7055-7069.

Chapitre 4

Étude des propriétés spectroscopique de complexes de Pt(II) à ligands terpyridyle

4.1. Introduction

Afin d'améliorer ou tout du moins de modifier les propriétés optique de complexes à base de platine, plusieurs possibilités s'offrent aux expérimentateurs. La première d'entre elles consiste à jouer sur la longueur de l'espaceur dans le but d'accroître les interactions entre les centres métalliques. C'est pourquoi, bien qu'une grande majorité de ces composés présentent un chaînon butadiynyle C₄, certains complexes contiennent des chaînes comportant 2, 6, 8, 12, 16 voire 20 atomes de carbone[1-12]. Une autre manière d'influer sur les propriétés de conduction de ces molécules consiste à insérer au sein de la chaîne carbonée des groupements riches en électrons tels que des entités conjuguées (phényle, pyridine, thiofène...) [13-17]. Il n'est pas non plus rare de trouver, en lieu et place de l'entité conjuguée, un élément métallique tel que le platine ou le mercure [18-21]. L'entité insérée peut ne pas se limiter à un seul atome métallique mais peut également prendre la forme d'un cluster poly-métallique.

Les complexes synthétisés au laboratoire ont permis de montrer que l'introduction d'un cycle aromatique dans l'espaceur butadiynyle avait pour effet de faciliter la synthèse de complexes binucléaires et d'atteindre des nouveaux complexes à la fois plus longs et plus stables tout en conservant la plus grande interaction possible entre les centres métalliques. La recherche de nouvelles architectures des ponts organique devrait donc permettre l'accès à de nouveaux complexes bi- et polymétalliques pouvant posséder des caractéristiques stéréo-électroniques spécifiques et présenter des propriétés inédites du processus de transfert de charge entre les terminaisons métalliques.

Le groupe de C. Lapinte à Rennes étudie depuis de nombreuses années différents composés organofer de géométries variées où les unités électro-actives sont reliées, soit directement par un pont polyène, soit par un espaceur organique central au moyen de fonctions éthylnes intermédiaires. Ces composés possèdent des propriétés inusuelles qui résultent de la relation intime entre les atomes métalliques et les ligands riches en carbone. En particulier, les transferts d'électrons entre les sites électro-actifs sont très rapides et les interactions magnétiques entre les porteurs de spin sont remarquablement fortes.

L'introduction d'un espaceur aromatique tel que le benzène, le naphthalène et l'anthracène a été considéré comme un moyen pour stabiliser les radicaux cations avec des longues chaînes et maintenir leurs propriétés électroniques. Lapinte et collaborateurs ont également découvert que des complexes Fe(II)-alcynyle possédant un groupement anthracène présentaient un important changement de couleur associé à la densité électronique (schéma 4.1) [22-23].

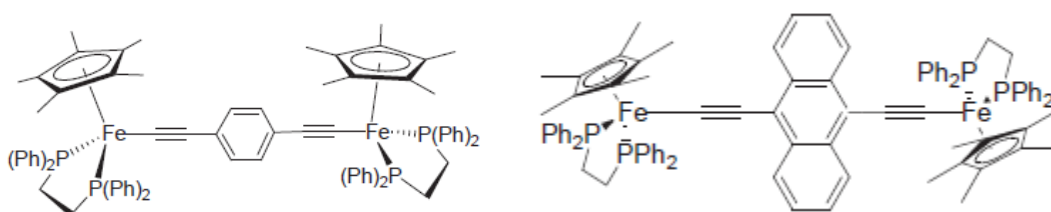


Schéma 4.1: présentation des complexes décrit par C. Lapinte

Nous nous focalisons dans ce chapitre, sur l'étude à l'aide d'une analyse théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de la nature des interactions entre la chaîne de carbone et l'espaceur aromatique au sein de tels assemblages organiques et inorganiques caractérisés expérimentalement, à leurs propriétés structurales et électroniques.

Notre travail c'est porté sur l'étude de composés organométalliques à base de platine. Nous avons voulu étendre l'étude aux dérivés Pt(II) à ligands terpyridyle dans le but d'augmenter notre compréhension sur les propriétés structurales et photo-physiques. Cette étude sera détaillée en deux parties, axées premièrement sur les composés mono-nucléaires et ensuite sur les composés bi-nucléaires.

4.2. Méthodes de calculs

La même procédure a été utilisée pour tous les complexes. Nous avons dans un premier temps optimisé les géométries des différents composés à l'état fondamental en utilisant la fonctionnelle PBE1PBE et la base LANL2TZ(f) augmentée de fonctions de polarisation sur tous les atomes à l'exception des hydrogènes, avec le programme Gaussian 09. Tous les calculs ont été effectués en prenant en compte l'effet du solvant au moyen du modèle CPCM. Afin de simuler les spectres d'absorption, la méthode TD-DFT a été utilisée au même niveau de calcul théorique que pour les optimisations de géométries.

4.3. Complexes (t_{py}Pt-C≡C-R)⁺

Ces études ont été basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, la structure électronique des acétylures de platine (II). Les résultats ont montré, que la HOMO avait une contribution des électrons d du métal et des électrons des orbitales π de l'acétylures, tandis que la LUMO est principalement centrée sur le ligand polypyridine [24]. L'idée cette fois-ci, était d'étudier l'effet de modifier le groupement R semble être une voie de choix pour influencer sur les propriétés structurales et optiques de ces complexes. L'ensemble de ces complexes de formule générale t_{py}Pt-C≡C-R et R un groupement défini dans le Schéma 4.2.

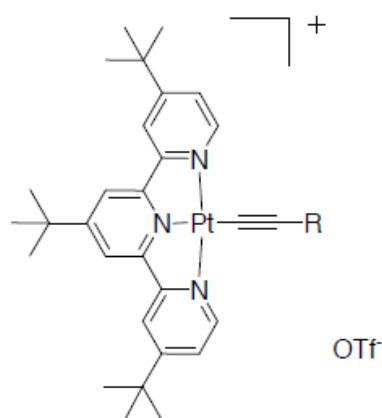


Schéma 4.2: Ligands considérés ($R = -Ph-C\equiv C-$; $Ph = 1,4$ -phénylène, $-T-C\equiv C-$; $T =$ anthracène ; $2,2':6,2''$ -terpyridine ; $2,2'$ -bipyridine ; $2,2'$ -bipyrimidine)

Deux séries de complexes notés **1a-b** et **2a-b**, présentant chacune des propriétés particulières, seront étudiées. Nous noterons L le ligand terpyridine, et L' le ligand R (Schéma

4.2). Pour les deux séries des complexes **1a-b** et **2a-b**, qui diffèrent par la nature de l'espaceur aromatique (benzène et l'anthracène), nous étudierons l'influence de la nature de cet élément sur leurs propriétés structurales, spectroscopiques et de luminescence. Ces complexes sont : $[(\text{CH}_3)_3\text{tpyPt-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CH}]^+[\text{2-CH}_3\text{-Pt}]$, $[(\text{CH}_3)_3\text{tpyPt-C}\equiv\text{C-Ph-C}\equiv\text{CH}]^+$ (**1a**), $[(\text{CH}_3)_3\text{tpyPt-C}\equiv\text{C-T-C}\equiv\text{CH}]^+$ (**1b**), $[(\text{CH}_3)_3\text{tpyPt-C}\equiv\text{C-2,2':6',2''-terpyridine}]^+$ (**2a**), $[(\text{CH}_3)_3\text{tpyPt-C}\equiv\text{C-2,2'-bipyridine}]^+$ (**2b**).

4.3. 1. Propriétés structurales et électroniques

a. Complexes **1a-b**

Le groupe de V. W.-WYam a synthétisé et caractérisé par diffraction des rayons X, le complexe $[(\text{tBu}_3\text{-tpyPt-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CH}]^+[\text{25}]$ (voir chapitre 1). Pour étudier cette molécule et minimiser le temps de calcul, on a, comme précédemment, remplacé les groupements tertibutyle par des groupements méthyles. On a étudié également les complexes hypothétiques **1a** et **1b**. Les optimisations des géométries des différents complexes ont été effectuées en considérant les molécules en solution dans le solvant (CH_3CN). Dans le Tableau 4.1 nous avons rassemblé les distances internucléaires (Å), angles de liaisons et angles dièdres (°) des molécules optimisées (**1a-b** (Figure 4.1)). Après l'étude des géométries de composé monométallique $[\text{2-CH}_3\text{-Pt}]$ (chapitre 2), une comparaison de leur structure électronique nous a semblé nécessaire. Les résultats expérimentaux disponibles obtenus par diffraction des rayons X, sont également reportés à titre de comparaison.

Les distances calculées pour le complexe $[\text{2-CH}_3\text{-Pt}]$ montrent un accord satisfaisant avec les distances mesurées expérimentalement. Globalement, les distances de la chaîne carbonée sont bien reproduites, ainsi que les distances platine-carbone qui sont de l'ordre de 1,95 Å. Ceci donne confiance dans nos résultats concernant les complexes hypothétiques **1a** et **1b**. Les distances calculées pour les complexes **1a** et **1b** qui n'ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X, sont très similaires à celles calculées pour le complexe $[\text{2-CH}_3\text{-Pt}]$. L'introduction d'un espaceur aromatique tel que le benzène et l'anthracène ne modifie pas de manière marquante les distances de la chaîne de carbone. Globalement, les tendances restent similaires à ce qui est trouvé pour le complexe $[\text{2-CH}_3\text{-Pt}]$. Les valeurs des quatre angles de liaisons autour du platine sont conformes à celles attendues pour la coordination carré-plan de celui-ci, ces valeurs étant comprises dans la gamme 80-100 °. L'angle dièdre par le plan du métallacycle de platine et le ligand acétylure L', montre que ces deux parties de la molécule sont pratiquement augmentées. En prenant l'exemple des composés **1a** et **1b**, la

différence apparaît au niveau de l'angle dièdre dont la valeur est $1,47^\circ$ pour le composé **1a** et $26,14^\circ$ pour le composé **1b**.

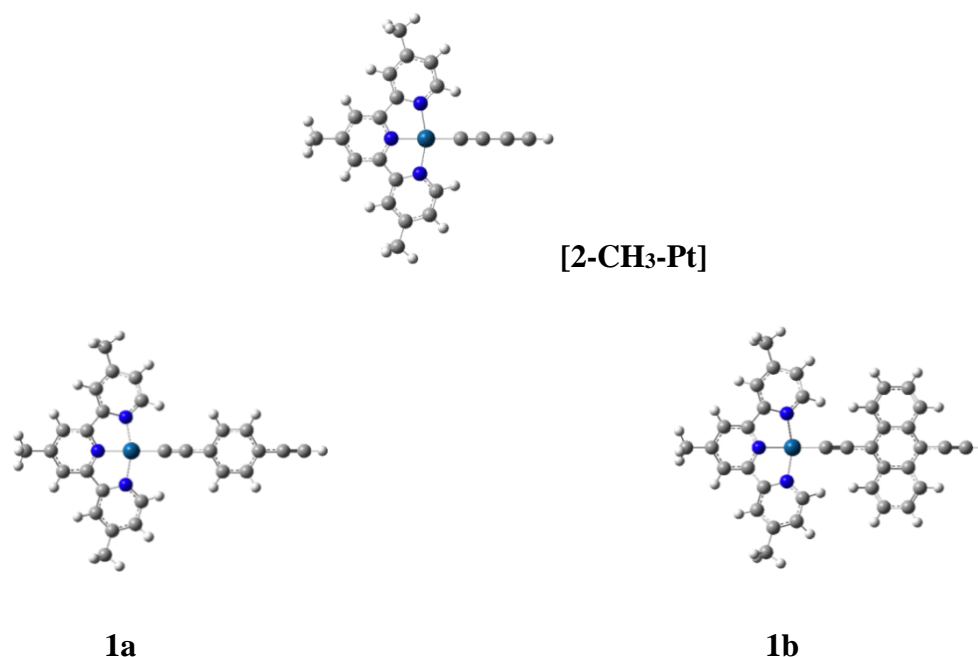


Figure 4.1: Complexes **1a-b** étudiées

Tableau 4.1: Principales données structurales calculées et expérimentales (entre crochets) des systèmes [2-CH₃-Pt] et **1a-b**

Modèle	[2-CH ₃ -Pt][RX] [25]	1a	1b
Pt...H	6,872[6,470]	11,205	11,218
Pt-N	2,025[2,027(17)]	2,024	2,023
Pt-N'	1,967[1,961(13)]	1,967	1,969
Pt-C(α)	1,95[2,00(2)]	1,959	1,954
C-H	1,073[0,932]	1,073	1,074
C(α)-C(β)	1,243[1,17(3)]	1,241	1,241
N'-Pt-C(α)	180[177,9(7)]	180,0	180,0
N- Pt-C(α)	99,48[99,4(7)]	99,47	99,38
Pt-C(α)-C(β)	180[177,2(19)]	180,0	180,0
N _{tpy} -Pt-C _{Ph} -C _{Ph}	/	1,47	26,14

b. Complexes 2a-b

Au cours de ce travail, notre objectif a été d'étudier l'influence de l'extension du pont insaturé entre les groupements donneur et accepteur R sur les propriétés électroniques et spectroscopiques de ces nouveaux systèmes. L'engagement de l'atome d'azote de la pyridine dans la coordination de cations métalliques doit entraîner des perturbations électroniques pouvant être relayées jusqu'au centre métallique. Ces perturbations électroniques devraient se traduire par des modifications des spectres UV-visible et de luminescence. Des calculs DFT ont été tout d'abord effectués sur le système **2a-b** synthétisé et caractérisé expérimentalement [26].

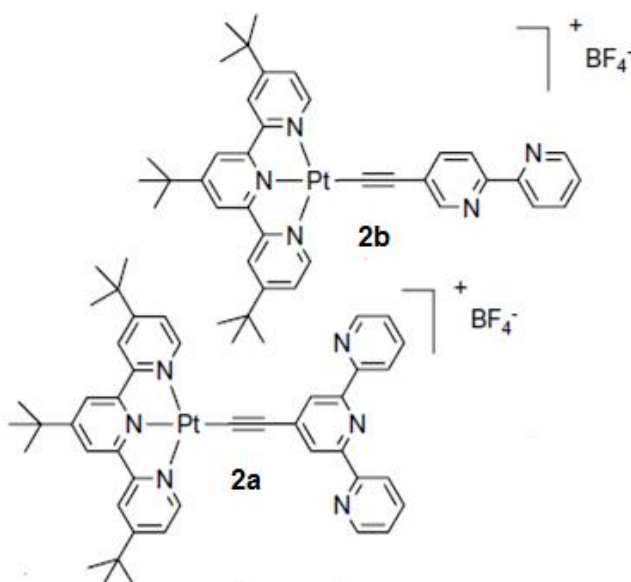


Figure 4.2: Complexes synthétisés **2a-b**[26].

Les complexes **2a** et **2b** (Figure 4.2) ont été simplifiés en remplaçant les groupements *tert*iobutyle des complexes synthétisés par des groupements méthyles. Les principaux paramètres géométriques des composés optimisés en tenant compte du solvant (CH₃CN) sont rassemblés dans le Tableau 4.2.

Les distances optimisées pour les complexes **2a-b** montrent un accord satisfaisant avec les distances mesurées expérimentalement pour [2-CH₃-Pt][25]. Globalement, un accord satisfaisant entre les structures obtenues par diffraction des rayons X et les structures calculées théoriquement a été constaté pour les trois systèmes. Les distances de la chaîne

carbonée C₂ sont bien reproduites, ainsi que les distances platine-carbone qui sont de l'ordre de 1,95 Å. Les angles de liaison N'-Pt-C(α), N-Pt-C(α) et Pt-C(α)-C(β) sont pratiquement les mêmes pour tous les composés et sont très proches des valeurs expérimentales.

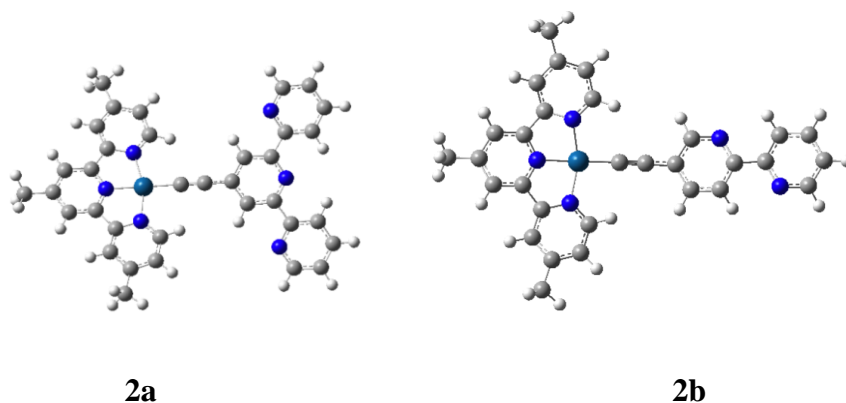


Figure 4.3: Complexes 2a-b étudiées

Tableau 4.2: Principales données structurales des composés 2a et 2b

Modèle	2a	2b
Pt-N	2,036	2,024
Pt-N'	1,971	1,967
Pt-C(α)	1,954	1,957
C(α)-C(β)	1,236	1,240
N'-Pt-C(α)	180,0	180,0
N- Pt-C(α)	99,41	99,46
Pt-C(α)-C(β)	180,0	179,85
N _{tpy} -Pt-C _{Ph} -C _{Ph/tpy}	24,18	0,19

4.3.2. Propriétés spectroscopiques : les spectres UV-Visible

a. Complexes 1a-b

Dans le but d'avoir une meilleure et précise idée sur les propriétés optiques de ces composés, nous avons effectué des calculs TD-DFT sur ces complexes. Nous nous intéressons

à présent à la structure électronique des molécules **1a-b**. Le diagramme des orbitales moléculaires (OMs) frontières est représenté sur la figure 4.4 pour les complexes **1a** et **1b**.

Les orbitales les plus hautes occupées (HOMOs) possèdent un caractère métallique important. HOMO et HOMO-1 possèdent aussi un important caractère acétylure (C≡C). Les LUMOs sont principalement localisées sur le ligand L terpyridine. Ce résultat était attendu en raison du caractère fortement accepteur de ce ligand.

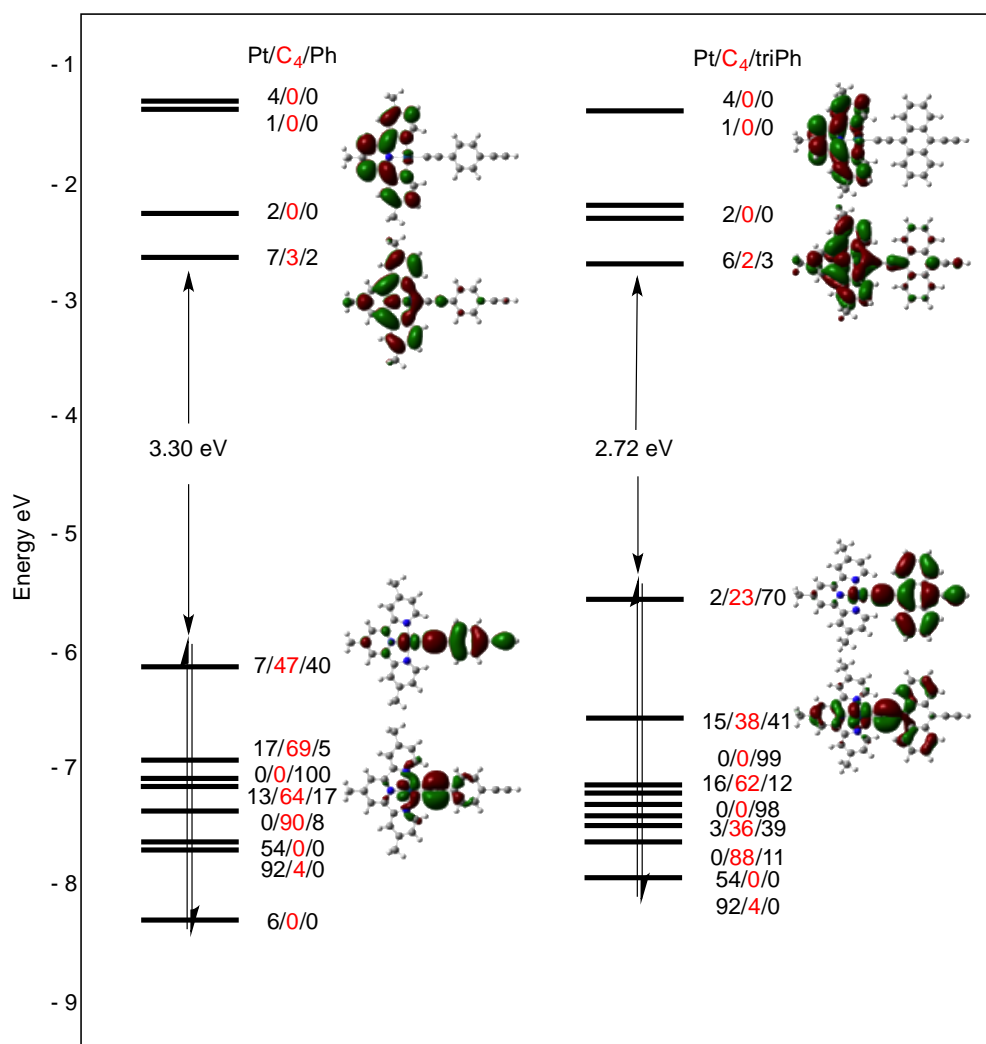


Figure 4.4: Diagramme des orbitales frontières pour les complexes **1a** (Gauche) et **1b** (droite). Les contributions Pt et ligand sont donnés sous forme Pt/C₄/ligand%

Des calculs TD-DFT ont été effectués afin de déterminer les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées des complexes étudiés, pour en déduire leurs spectres électroniques. La figure 4.5 représente les différents spectres d'absorption simulés pour les complexes de la série **1a-b**; les trois complexes ont des ligands identiques et il n'est pas

attendu de fortes différences sur les spectres d'absorption. En revanche, le spectre d'absorption du complexe **1b** présente une bande d'absorption de basse énergie plus large que les complexes **[2-CH₃-Pt]** et **1a**. La dilatation vers les basses énergies du spectre d'absorption du complexe **1b** est due à la participation des électrons π du fragment (-C \equiv C-T-C \equiv C- ; T = l'anthracène) à la HOMO, conduisant à un transfert de charge interligand L'LCT (L = tpy et L' = -C \equiv C-T-C \equiv C-). L'état excité de plus basse énergie est un mélange de MLCT/L'LCT. La participation de -C \equiv C-T-C \equiv C- à la HOMO, qui est fonction du type de ce complexe. Des études théoriques réalisées par DFT et TD-DFT sur des complexes de platine (II) à ligand terpyridine et alkylacétylure ont été réalisées. Elles montrent que les électrons π du pont éthyne participent au peuplement de la HOMO et que plus la densité électronique augmente au niveau du ligand acétylure [27].

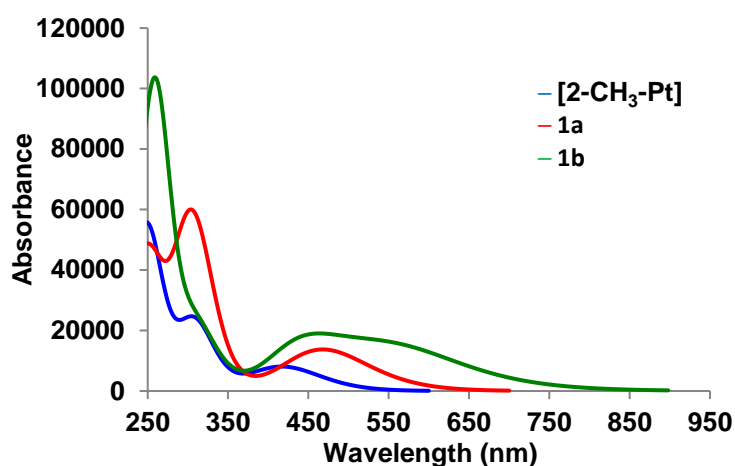


Figure 4.5: Spectres d'absorption théoriques des complexes **[2-CH₃-Pt]**, **1a** et **1b**

Ces spectres comportent deux bandes principales. Une première moins intense de basse énergie (400-570 nm) attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*[\text{tpy}]$) et au transfert de charge interligands, une seconde intense de haute énergie (250-350 nm) attribuée aux transitions intraligands ($\pi \rightarrow \pi^*$). Le déplacement vers les plus basses énergies (425, 471 et 565 nm pour respectivement **[2-CH₃-Pt]**, **1a**, et **1b**) (voir tableau 4.3), est proportionnel à l'augmentation de la conjugaison.

Tableau 4.3: Caractéristiques d'absorption des complexes **[2-CH₃-Pt]**, **1b** et **1c**

Complexes	λ (f)	Composition
[2-CH₃-Pt]	425(0,17)	70% HOMO \rightarrow LUMO
1a	471(0,33)	70% HOMO \rightarrow LUMO
1b	565(0,33)	70% HOMO \rightarrow LUMO

b. Complexes **2a-b**

Regardons les diagrammes d'orbitales moléculaires représentés sur la figure 4.6 qui correspondent respectivement à la série des complexes **2a** et **2b**. Les écarts HOMO-LUMO sont respectivement de 3,39, 3,67 eV pour **2b** et **2a**. Les HOMOs et LUMOs de ces complexes sont similaires. Les HOMOs présentent un certain caractère métallique, respectivement de 6 % et 12 % pour les composés **2a-b**, et se développent également sur le fragment(C≡C) avec les valeurs respectives de 25 % et 23 % pour **2b** et **2a**. Les LUMOs sont principalement localisées sur le ligand L terpyridine voir figure 4.7. On remarque la HOMO **2a** et **2b** est stabilisée énergétiquement alors que le niveau énergétique de la LUMO ne varie pas. Généralement, ces orbitales moléculaires résultent d'une combinaison antiliante entre les orbitales métalliques $d\pi$ et les orbitales π de la chaîne de carbone. En fait, elles sont antiliantes entre l'atome métallique de platine et l'atome de carbone adjacent et antiliantes entre les atomes de carbone impliqués dans les liaisons simples et liantes entre les atomes de carbone qui forment les liaisons triples.

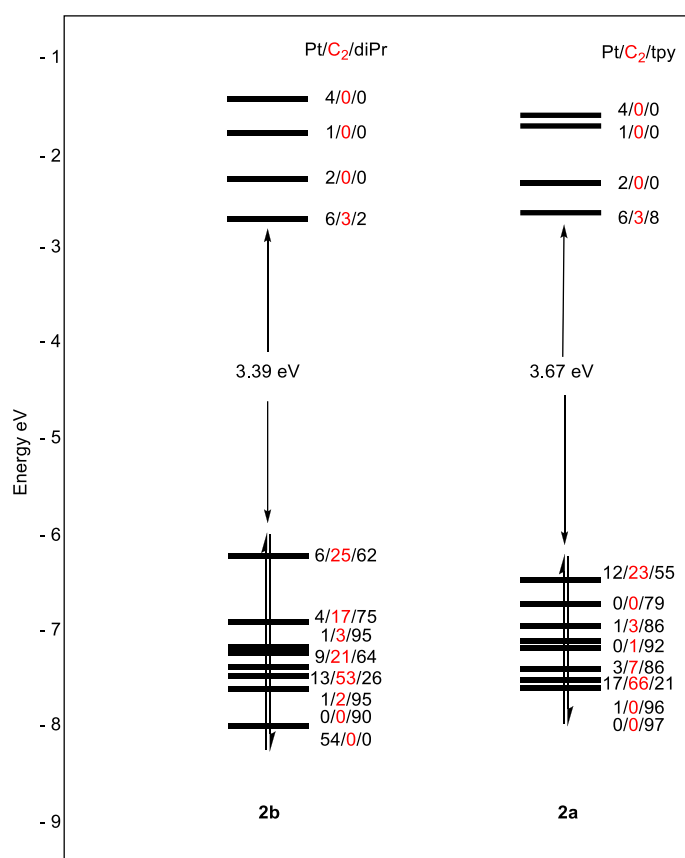


Figure 4.6: Diagramme des orbitales frontières pour les complexes **2a** et **2b**. Les contributions Pt et ligand sont donnés sous forme Pt/C₂/tpy%

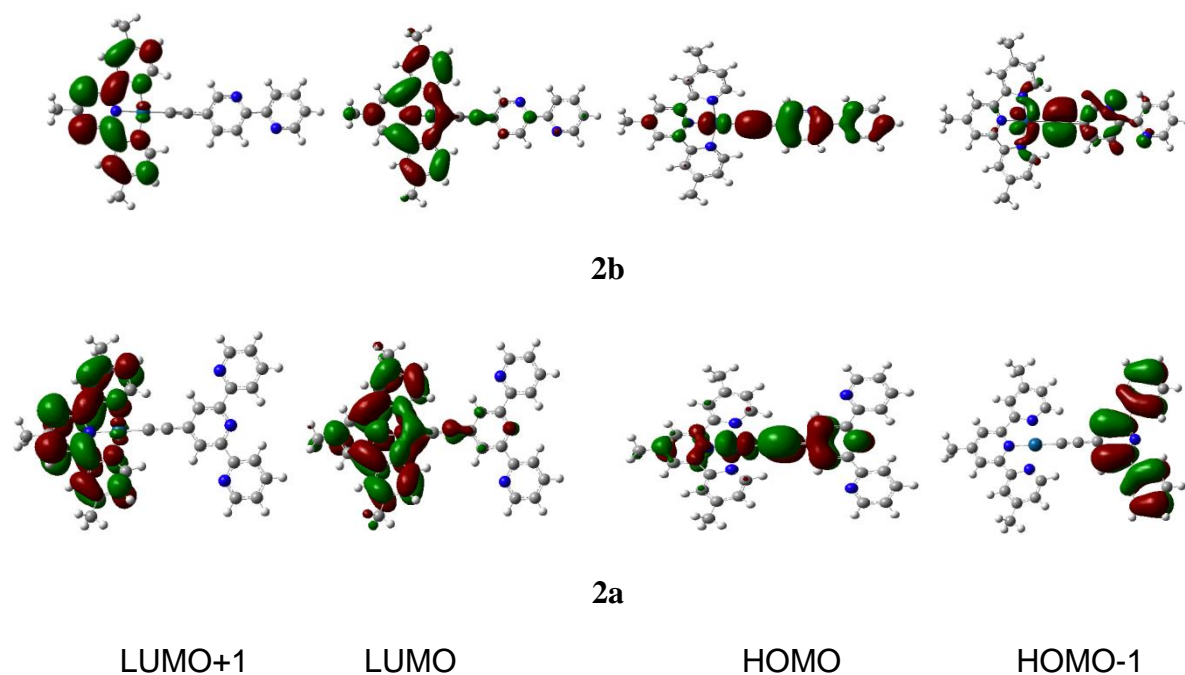


Figure 4.7: Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 des composés **2a** et **2b**.

Comme décrit précédemment, le spectre d'absorption présente des bandes comprises entre 250 et 350 nm, qui sont attribuées à des transitions $\pi - \pi^*$ localisées au niveau des fragments terpyridiniques des ligands. La bande d'absorption de plus basse énergie, quant à elle, découle d'un transfert de charge du métal vers le ligand coordonné (MLCT), avec cependant une contribution importante des orbitales π acétyléniques dans la plus haute orbitale moléculaire occupée (LLCT).

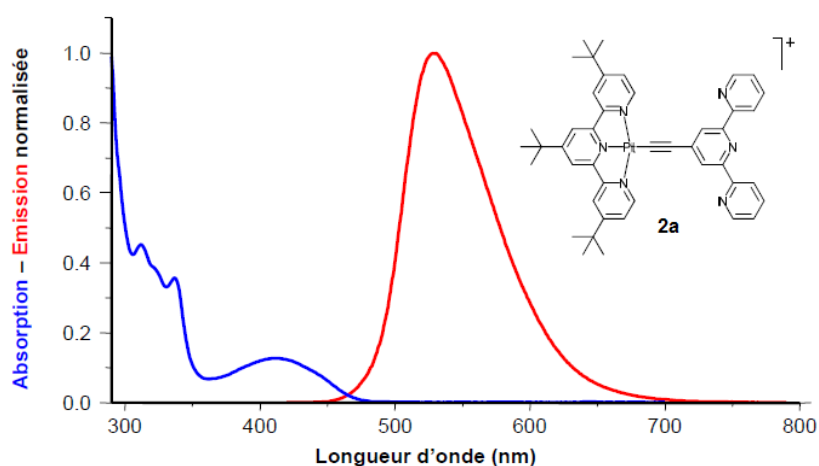


Figure 4.8: Spectres normalisés d'absorption et d'émission du complexe **2a** (CH_2Cl_2)

Le complexe **2a** présente une émission intense et large à $\lambda_{\text{max}} = 529 \text{ nm}$, avec un rendement quantique de luminescence de 20%. A température ambiante, la durée de vie de son état excité est de $2.17 \mu\text{s}$. [28].

Les calculs TD-DFT sur ces composés dans leurs géométries optimisées, permettent l'indexation des bandes du spectre d'absorption. En effet, les longueurs d'onde d'absorption des bandes de plus basse énergie calculées qui valent 430 et 461 nm pour respectivement **2a** et **2b** (voir tableau 4.4). Lorsqu'un atome d'azote sur le cycle aromatique s'insère entre le ligand et la chaîne carbonée on constate un fort déplacement des bandes d'absorption vers les plus basses énergies. La transition de plus grande longueur d'onde, identique pour tous les composés, est une transition de la HOMO vers la LUMO. Plusieurs bandes sont présentes entre 250 et 360 nm.

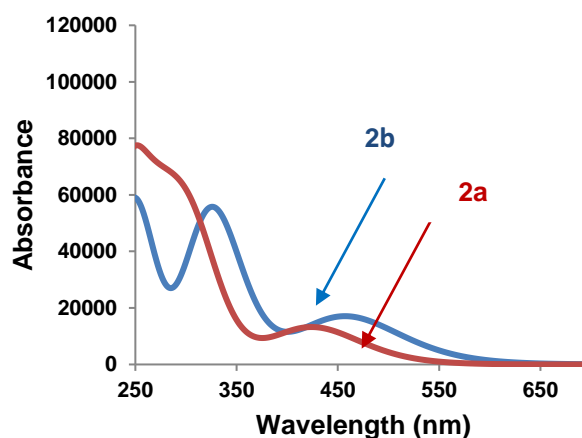


Figure 4.9: Spectres d'absorption théoriques des complexes 2a et 2b

Le spectre d'absorption du complexe **2a** montre un léger déplacement vers le bleu de la bande d'absorption de plus basse énergie (MLCT) par rapport aux complexes **2b** (effet hypsochrome). Le terpyridine provoque des changements sur le spectre du complexe **2a**. Il nous a semblé intéressant de comparer ces résultats avec ceux établis pour les complexes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ $n=1,4$ ayant des ligands terpyridine. Un déplacement vers le bleu du spectre d'absorption proportionnel au pouvoir électro-attracteur du ligand terpyridine a été observé précédemment (voir chapitre 3).

Tableau 4.4: Caractéristiques d'absorption des complexes **2a**, **2b** et **2c**

Complexes	λ (f)	λ_{exp}	Composition
2a	430(0,30)	403	70% HOMO \rightarrow LUMO
2b	461(0,41)	420	70% HOMO \rightarrow LUMO

4.4. Le cas des complexes bimétalliques

4.4.1. Etude théorique : propriétés structurales, électroniques et optiques

Les complexes moléculaires conjugués possédant une structure électronique π délocalisée au sein d'une chaîne rigide organique ou organométallique suscitent de plus en plus d'intérêt. En effet, ces composés peuvent, pour la plupart, se targuer de présenter de potentielles applications en électronique moléculaire ainsi qu'en électrochimie. Plusieurs études théoriques sur des composés dinucléaires de Pt(II) existent dans la littérature, généralement centrées sur les propriétés structurales ou de luminescence de monomères [29].

Dans ce partie, nous allons nous intéresser à étudiera l'insertion d'autres groupements attractifs au sein d'une chaîne carbonée (schéma 4.3). Afin d'élargir notre étude, on a étudié l'effet de l'introduire un cycle aromatique au milieu de la chaîne carbonée. L'introduction de cycles aromatiques, ou encore d'entités organométalliques dans l'espaceur π poly-yne constitue une stratégie intéressante pour contourner cette instabilité chimique et éventuellement pour modifier leurs propriétés physiques.

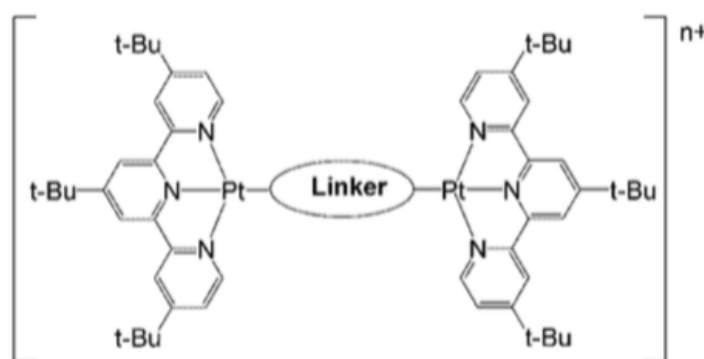


Schéma 4.3: Structure de complexes pour l'étude de l'effet de l'introduire un cycle aromatique au milieu de la chaîne carbonée

Notons que pour comprendre les propriétés optiques des complexes monocationique et dicationique, nous avons réalisé notre étude sur les complexes simplifiés **3** [30], **4**, **5** et **6** [26] afin de réduire les temps de calcul. La structure RX du composé **4** n'a pas non plus été déterminée expérimentalement (voir figure 4.10).

4.4.1.1. Propriétés Structurales

La structure électronique du complexe bimétallique est représentée sur la figure 4.11. Les principaux résultats des optimisations de géométrie effectuées sur les complexes **3-6** sont présentés dans le tableau 4.5.

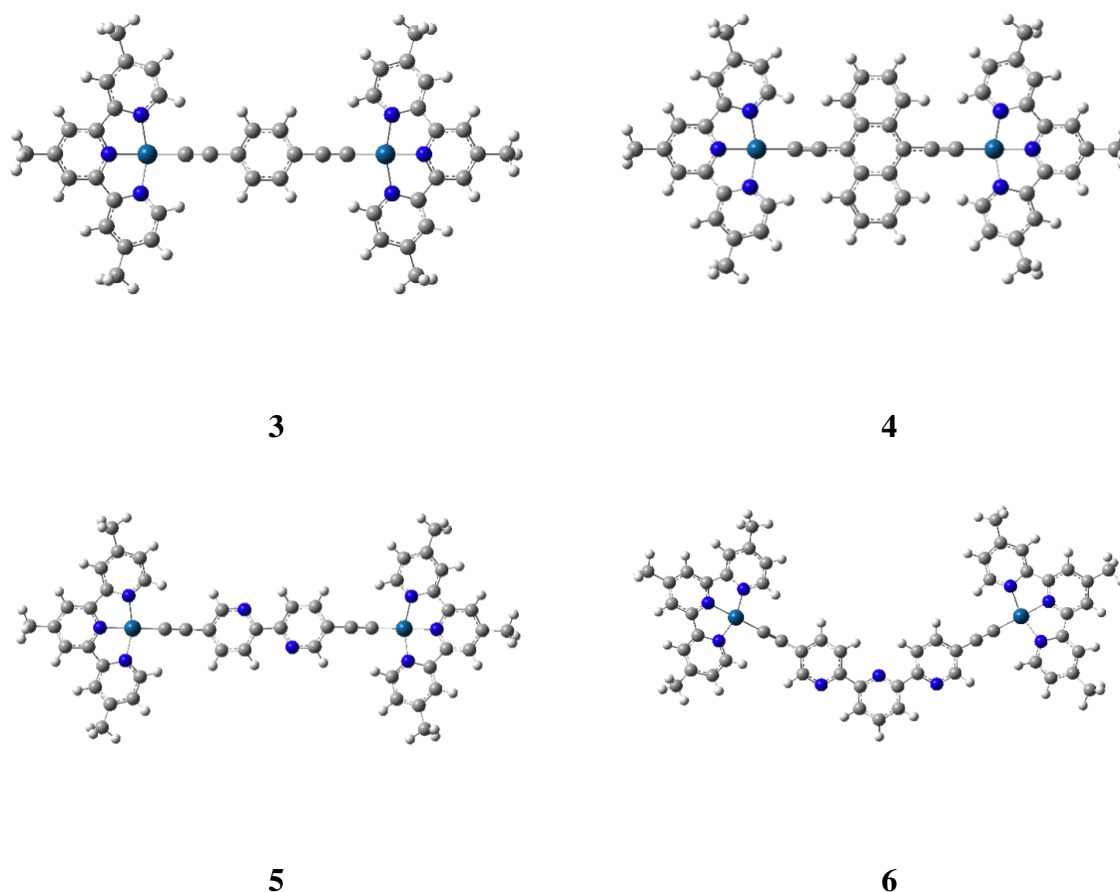


Figure 4.10: Complexes 3-6 étudiées

Tableau 4.5: Principales données structurales des composés 3-6.

Modèle	3	4	5	6
$E_T(\text{eV})$	-63669,008	-72020,022	-70820,287	-77535,625
Pt...Pt	12,089	12,155	16,273	17,787
Pt-N	2,023	2,027	2,023	2,024
Pt-N'	1,967	1,971	1,968	1,967
Pt-C(α)	1,957	1,961	1,956	1,956
C(α)-C(β)	1,241	1,243	1,241	1,240
N- Pt-C(α)	99,34	99,57	99,47	99,52
Pt-C(α)-C(β)	177,65	180,00	178,18	179,63
N-Pt-Pt-N	0,23	26,72	24,91	37,80

4.4.1.2. Structure électronique et propriété spectroscopiques

Les orbitales les plus basses vacantes de ce composé sont localisées sur le ligand terpyridine. Par contre, les orbitales les plus hautes occupées sont localisées sur le platine et l'espaceur. La nature de ces HOMO est classique pour tous les composés organométalliques contenant un espaceur organique (voir figure.4.11 et la figure 4.12).

La structure électronique des composés bimétalliques sont une « superposition » des structures des composés monométalliques. Les LUMO sont similaires aux LUMO des complexes monométalliques, localisées sur la terpyridine. A titre d'exemple la LUMO de **1c** est 91 % terpyridine, identique à celle du complexe **4** 1 qui est aussi 91 % terpyridine. Les orbitales les plus hautes occupées de notre composé bimétallique sont comparables aux HOMO complexes monométalliques. Elles sont localisées sur le platine et l'espaceur.

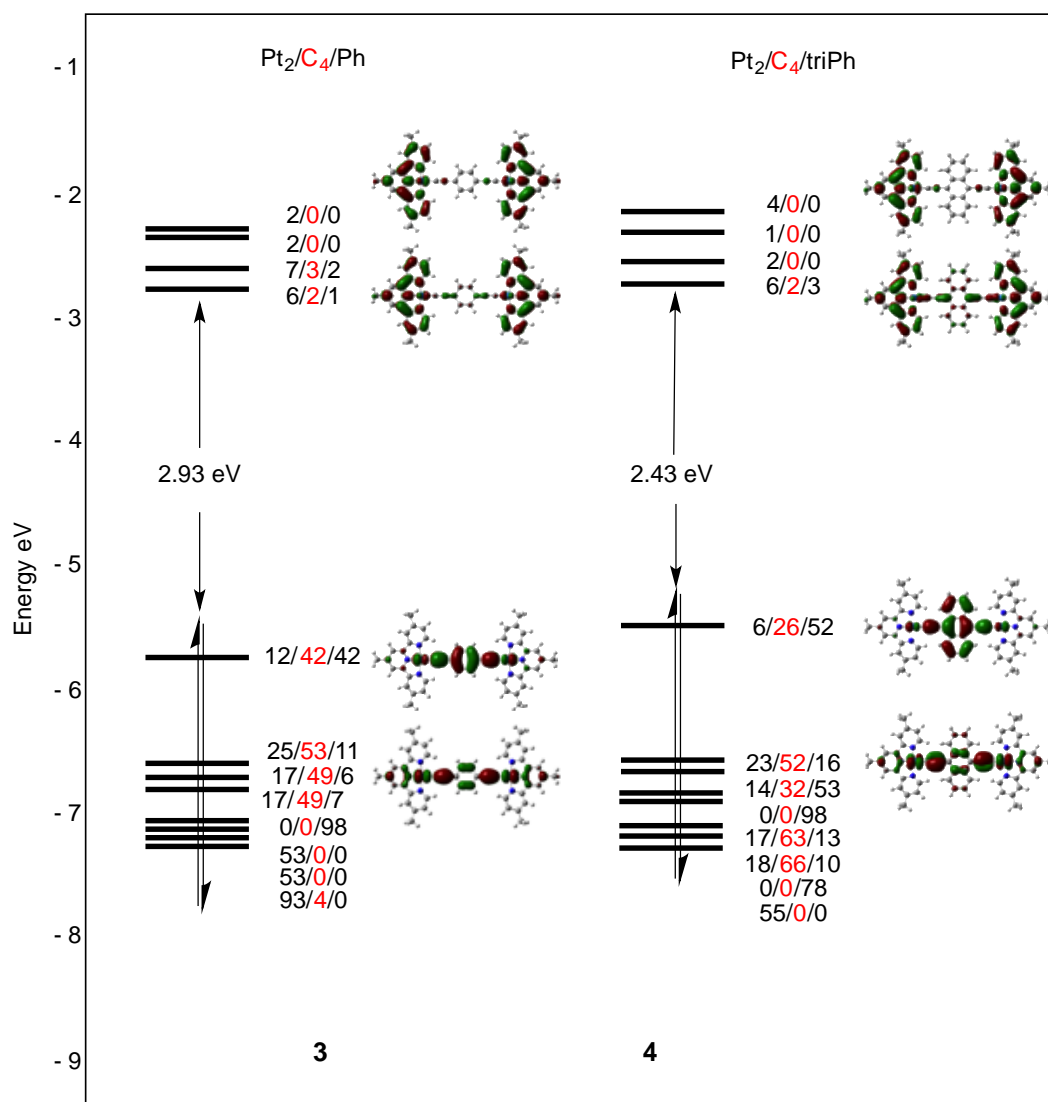


Figure 4.11: Diagramme des orbitales frontières pour les complexes 3 et 4. Les contributions Pt et ligand sont donnés sous forme Pt/C₄/ligand%

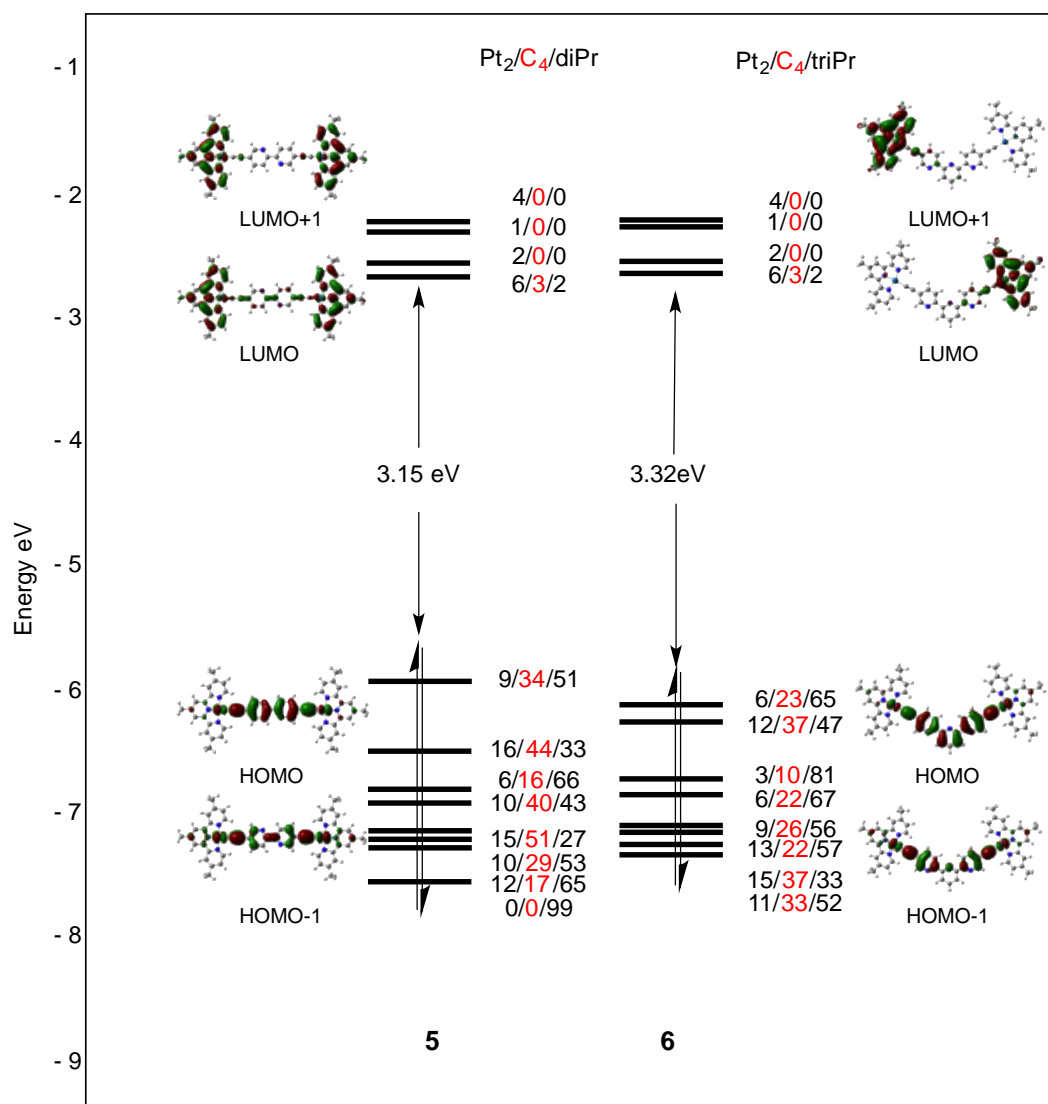


Figure 4.12: Diagramme des orbitales frontières pour les complexes 5 et 6. Les contributions Pt et ligand sont données sous forme Pt₂/C₄/ligand

La « superposition » des structures électroniques des composés monométalliques pour engendrer celle des composés bimétallique conduit à un faible écart HOMO-LUMO.

Les absorptions UV-Visible théorique des composés 3, 4, 5 et 6, sont représentées dans la figure 4.14. Les quatre complexes ont des ligands identiques il n'est pas attendu de fortes différences sur les bandes d'absorption situées entre 250 nm et 350. Ce qui est en effet le cas pour les complexes 3 et 4. En revanche, le spectre d'absorption du complexe 4 présente une bande d'absorption de basse énergie plus large à 647 nm que le complexe 3 à 529 nm.

Les spectres d'absorption des deux complexes 5 et 6 (Figure 4.13) sont d'allure similaire avec un léger déplacement hypsochrome entre le spectre d'absorption de 6 et celui

de **5**. Le spectre du complexe **5** présente une large bande moins intense centrée sur 485 nm (1,05). De la même manière, le spectre d'absorption du composé **6** présente une bande large moins intense autour de 464 nm (0,68).

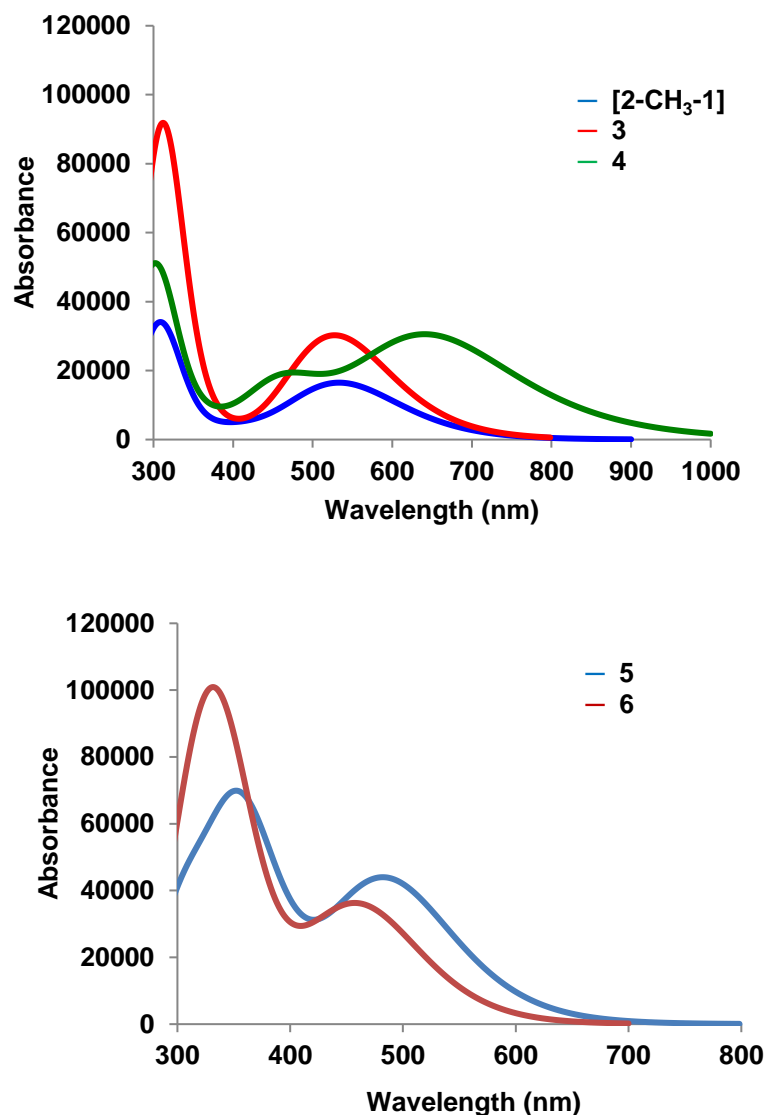


Figure 4.13: Spectres d'absorption théoriques des complexes **3**, **4**, **5** et **6**.

Les bandes d'absorption situées entre 250 nm et 350 nm sont attribuées aux transitions intraligand avec les transitions observées dans le même domaine spectral pour des complexes ayant un ligand terpyridine. La large bande entre 400 nm et 675 nm est attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand terpyridine (MLCT, $d_{\pi}(\text{Pt}) \rightarrow \pi^* \text{ tpy}$) avec probablement une contribution du transfert de charge interligand.

4.5. Etude des propriétés émissives de complexe $[\text{Pt}(\text{tBu}_3\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-4)\text{Pt}(\text{tBu}_3\text{tpy})]^{3+}$

Le groupe de V. W. Yam à Hong Kong avec lequel nous collaborons, a constaté que lorsqu'on modifie l'espaceur en introduisant un cycle aromatique au milieu de la chaîne carbonée, on change les propriétés de luminescence de ces composés à base de platine. Afin de comprendre les changements induits par cette modification sur la structure électronique, nous avons effectué des études du composé $[\text{Pt}(\text{tBu}_3\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-4)\text{Pt}(\text{tBu}_3\text{tpy})]^{3+}$ (figure 4.14) [31]. Ce composé a été caractérisé par différentes techniques expérimentales (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, UV-Visible...).

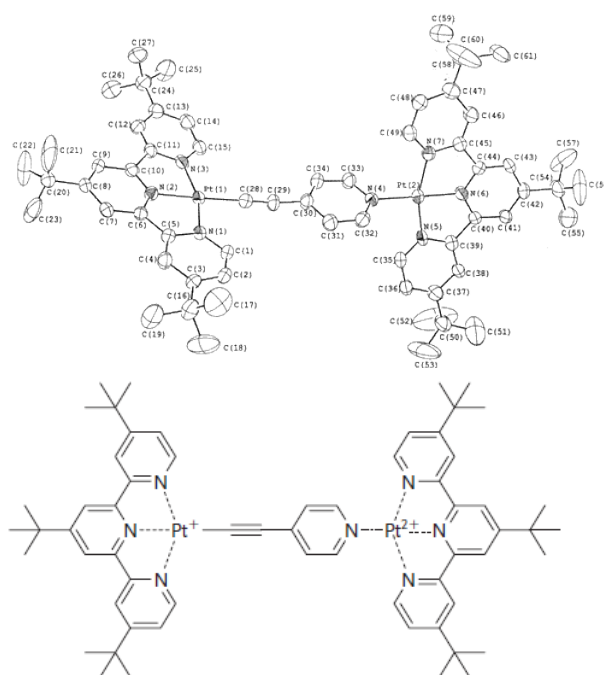


Figure 4.14 : Droite : complexe de platine binucléaire à ligand terpyridine 7 ;
Gauche: ORTEP du complexe 7.

5.5.1. Structure géométrique

Nous commençons par une étude de la structure électronique du ce complexe dans le but de comprendre tout d'abord, la nature de la liaison platine-carbone dans ce genre d'assemblages moléculaires et de la comparer à celle observée dans le complexe à base de

platine discuté dans le chapitre 3. Nous avons tout d'abord étudié théoriquement la structure électronique du complexe modèle $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-4)\text{Pt}(\text{CH}_3\text{tpy})]^{3+}; 7\text{-CH}_3$. En

première approximation, les groupements *tertiobutyles* ont été modélisés par des groupements méthyles afin de simplifier notre analyse. Des calculs DFT ont été effectués sur le modèle **7-CH₃**. Le logiciel GAUSSIAN a été utilisé avec la fonctionnelle PBE0.

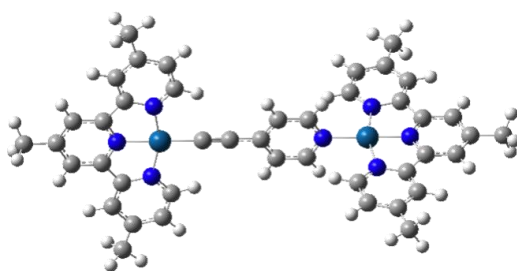


Figure 4.15: Complexes 7-CH₃.

En effet, on note que les données structurales du système **7-CH₃** optimisé sans aucune contrainte de symétrie. Les principales données structurales du complexe optimisé sont données dans le tableau 4.6 et comparées aux valeurs expérimentales disponibles. Les distances calculées pour **7-CH₃** optimisée en tenant compte du solvant (CH₃CN) reproduisent bien les distances expérimentales du composé **7**, on constate qu'il n'y a pas de variation significative des distances interatomiques. La variation la plus importante est observée pour la distance C(α)-C(β) qui passe de 1,24Å dans le composé **7-CH₃** à 1,198 Å dans le composé **7**. La diminution de la longueur de cette liaison est due à la substitution du fragment métallique à base de platine par un groupement méthyle, annulant le retour π des orbitales métalliques occupées vers les orbitales π* vacantes de la triple liaison C(α)-C(β).

Les longueurs des liaisons simples Pt-C optimisées se comparent également assez bien avec les valeurs expérimentales avec la plus importante déviation de 0,029 Å. Toutes les distances Pt-N des complexes de platine (II) d'un ligand terpyridine sont observées généralement dans la gamme [2,02-2,04] [32-36] voir par exemple [Pt-N, 2,025Å]. Néanmoins, la surestimation des longueurs de liaisons Pt-N_{py} dans ce système est de 0,004 Å. En revanche, de légères différences apparaissent pour les angles de liaison.

Ceci a été évalué en calculant l'angle dièdre formé par les deux fragments métalliques (65,13° expérimentalement vs 83,08° théoriquement).

Des calculs d'optimisation ont été également effectués sur ce complexe avec effet de solvant (dichlorométhane). Les résultats sont résumés dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6: Principales données structurales de la géométrie expérimentale du composé **7** et géométrie optimisée (S0) du composé **7-CH₃**: CH₃CN, CH₂CL₂ et le premier état triplet (T1) dans CH₂CL₂/PBE0.

	RX	S0:CH ₃ CN-CH ₂ CL ₂	T1: CH ₂ CL ₂ /PBE0
<i>Distances (Å)</i>			
Pt...Pt	9,398	9,484-9,484	9,435
Pt-C(α)	1,982(12)	1,953-1,951	1,908
Pt-N	2,027(11)	2,025-2,026	2,029
Pt-N_{Pr}	2,036(9)	2,040-2,042	2,037
C(α)-C(β)	1,198(15)	1,241-1,241	1,257
<i>Angles (°)</i>			
N-Pt-C(α)	99,46(5)	99,43-99,51	99,04
N-Pt-N_{Pr}	99,25(4)	98,91-98,94	98,96
Pt-C(α)-C(β)	178,92(4)	180-180	179,86
<i>Dièdre (°)</i>			
N-Pt-Pt-N	65,13	83,08-17,64	90,08

En revanche, lorsque le complexe est mis en CH_2CL_2 on observe une diminution de cet angle dièdre avec la polarité du solvant. (Tableau 4.6). Ce résultat est important car la planéité de la molécule conditionne la délocalisation du système π .

5.5.2. Structure électronique

Sur la figure 4.16 est présenté le diagramme orbitalaire de ce complexe. Les LUMO sont localisées sur les ligands terpyridine tandis que les HOMO sont localisées sur le platine et le chaînon carboné. La comparaison des compositions des orbitales frontières, indique que le remplacement du chaînon C_2 par un chaînon $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ne change pas la composition des LUMO, mais change la composition des HOMO. Ceci influe sur leurs énergies et entraîne donc une modification des propriétés de luminescence. L'orbitale HOMO est antiliante entre les atomes métalliques et $\text{C}(\alpha)$, ainsi qu'entre les atomes $\text{C}(\beta)$ et $\text{C}(\beta')$ et liantes entre $\text{C}(\alpha)$ et $\text{C}(\beta)$. Avec la prise en compte de l'effet de solvant, la première remarque qui peut être faite pour ce complexe est l'augmentation de l'écart énergétique entre les orbitales les plus hautes occupées (HOMO) et les orbitales les plus basses vacantes (LUMO). Les écarts HOMO-LUMO sont respectivement de 3,75 à 3,86 eV pour **7-CH₃** (CH_3CN) et **7-CH₃** (CH_2CL_2). Dans la figure 4.16, nous pouvons remarquer l'augmentation de l'écart HOMO-LUMO en présence d'un solvant CH_2CL_2 . Cela est principalement dû à la déstabilisation de l'orbitale vacante. HOMO et LUMO étant les orbitales mises en jeu pour la transition de plus grande longueur d'onde pour chacun des composés, on s'attend à une diminution de cette longueur d'onde en présence d'un solvant (CH_2CL_2).

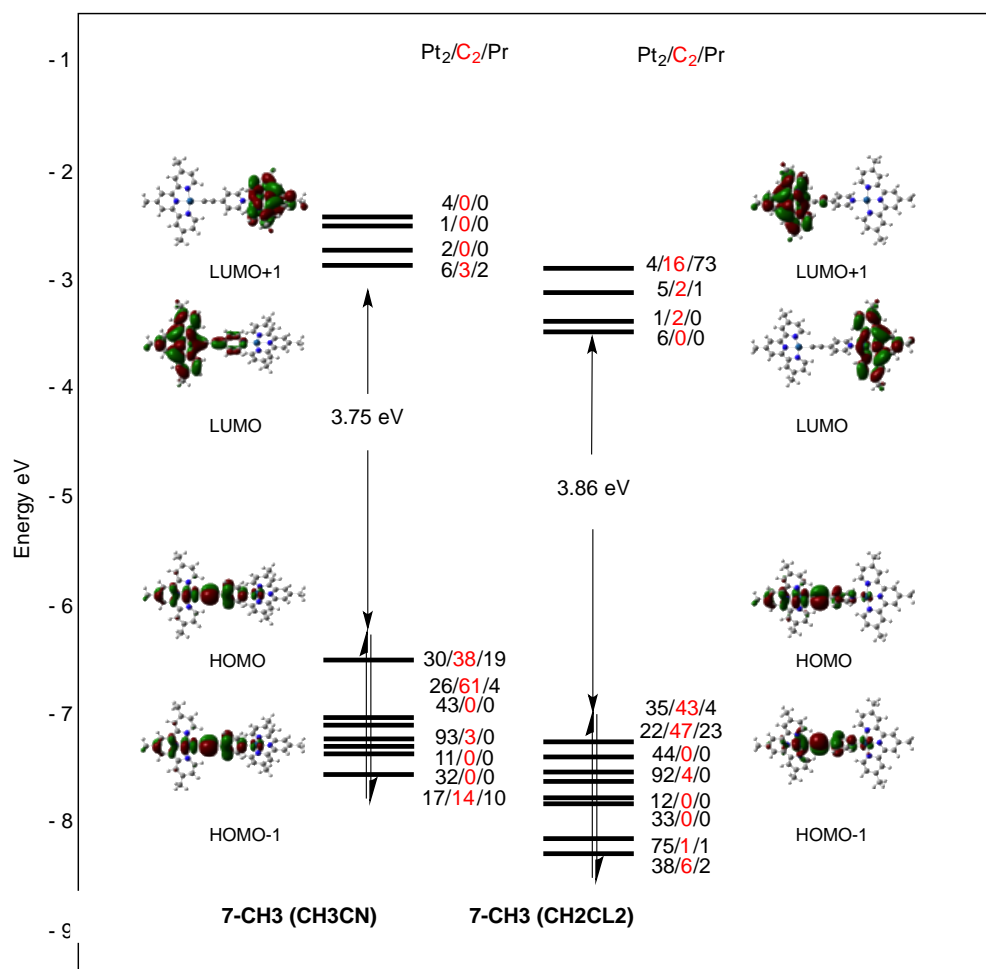


Figure 4.16: Diagramme des orbitales frontières pour le complexe 7-CH₃. Les contributions Pt et ligand sont donnés sous forme Pt₂/C₂/Pr%

4.4.3. Spectroscopie UV-Visible

Comme nous l'avons déjà mentionné, les systèmes à base de platine présentent des propriétés optiques intéressantes lorsque la chaîne de carbone s'allonge (voir chapitre 3). Le spectre UV-Visible enregistré expérimentalement dans le dichlorométhane, montrent un comportement assez intéressant dans leurs bandes d'absorption énergétiquement les plus faibles. Théoriquement, les premières énergies d'excitation verticales de ce système a été calculée en utilisant une approche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (TD-DFT) dans le but de comprendre la nature de ces transitions électroniques responsables de ce comportements qui agissent de façon opposée avec l'introduction un cycle aromatique au milieu de la chaîne carbonée.

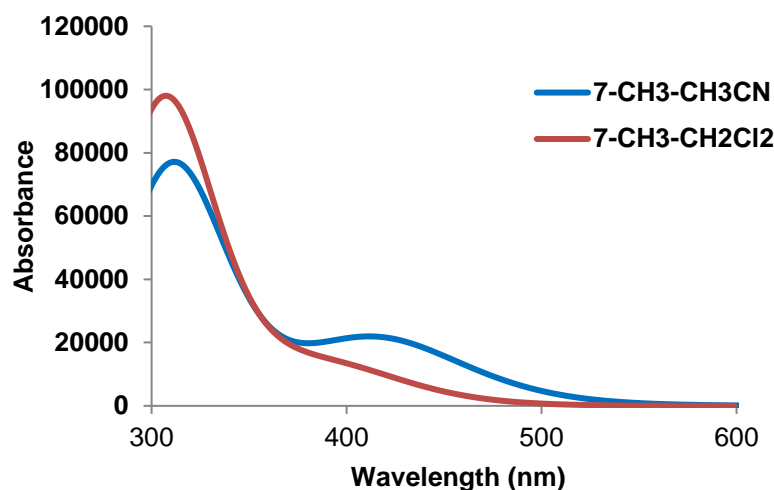


Figure 4.17: Spectres d'absorption théoriques du complexe 7-CH₃(CH₃CN, CH₂CL₂)

Les spectres d'absorption UV-Visible théoriques de complexe 7 mesurés expérimentalement dans une solution de dichlorométhane sont reportés sur la figure 4.18. Conformément aux propriétés optiques des complexes de type acétylure à base de platine [37-35], ce système présente une bande d'absorption de faible énergie (400 nm) de type transfert de charge métal-ligand (MLCT) $d_{\pi}(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{trpy})$. Notons qu'expérimentalement, des bandes sont observées aux 288-360 nm, ces bandes d'absorption sont principalement dues à des transitions électroniques impliquant des transferts de charge de type ligand (intra-ligand (IL)). Des calculs de type TD-DFT des premières énergies d'excitation verticales ont été effectués en utilisant la fonctionnelle PBE0 et le programme Gaussian sur ce complexe. Les valeurs des longueurs d'onde maximales calculées sont reportées dans le tableau 4.7 accompagnées de leurs forces d'oscillateurs (f), leurs compositions principales et la nature des transitions électroniques correspondantes. Globalement, on remarque un accord théorie-expérience, avec l'allure du spectre expérimental bien reproduit théoriquement avec, cependant, un décalage vers le bleu d'environ 5 nm pour le spectre calculé (395 nm pour la géométrie calculé dans une solution de dichlorométhane). On note une très faible excitation électronique calculée pour ce complexe à 395 nm avec une force d'oscillateur à 0.24 impliquant principalement des transitions HOMO-LUMO. Plusieurs bandes sont présentes entre 390 et 260 nm. En accord avec les données expérimentales, nous pouvons dire que la bande de haute énergie, pour le complexe 7-CH₃, correspond à un transfert de charges intra-ligand (terpyridine).

Les résultats obtenus avec effet de solvant (dichlorométhane et l'acétonitrile) montrent un déplacement de ces bandes d'absorption vers les énergies les plus faibles d'environ 20 nm pour le spectre calculé dans une solution de dichlorométhane (419 nm pour la géométrie

calculé dans une solution d'acétonitrile vs 395 nm pour la géométrie calculé dans une solution de dichlorométhane).

Tableau 4.7: Premières énergies d'excitation verticales (λ , nm), forces d'oscillateur ($f > 0,02$), compositions principales et nature des transitions électroniques calculés pour le complexe **7-CH₃**

	λ (f)	λ_{exp} (nm)	Composition
7-CH₃ (CH₂CL₂)	395(0,24)	400	68% HOMO→LUMO+1
	381(0,02)		70% HOMO-5→LUMO
	379(0,02)		70% HOMO-2→LUMO
	349(0,02)		20% HOMO-1→LUMO+3 66% HOMO→LUMO+3
	339(0,09)		63% HOMO-6→LUMO
	316(0,86)		52% HOMO-2→LUMO+3
	312(0,14)		56% HOMO-8→LUMO 16% HOMO-1→LUMO+2
	301(0,48)		20% HOMO-2→LUMO+3 51% HOMO-1→LUMO+4
	299(0,37)		37% HOMO-8→LUMO 55% HOMO-6→LUMO+2
	271(0,11)		23% HOMO-7→LUMO+3 52% HOMO-3→LUMO+13
			21% HOMO-2→LUMO+8
	267(0,4)		41% HOMO-8→LUMO+2 25% HOMO-3→LUMO+13
	7-CH₃(CH₃CN)	419(0,48)	
386(0,02)			70% HOMO-4→LUMO+1
343(0,07)			63% HOMO-6→LUMO+1 25% HOMO-4→LUMO+2
321(0,81)			43% HOMO→LUMO+4
314(0,08)			50% HOMO-8→LUMO+1
313(0,03)			46% HOMO-4→LUMO+2

	33% HOMO-2→LUMO+4
310(0,43)	68% HOMO-7→LUMO
306(0,17)	20% HOMO-4→LUMO+2
	30% HOMO-3→LUMO+3
	50% HOMO→LUMO+4
301(0,4)	47% HOMO-8→LUMO+1
	48% HOMO-6→LUMO+2
278(0,11)	56% HOMO-9→LUMO
266(0,21)	61% HOMO-8→LUMO+2
	15% HOMO-4→LUMO+2
	23% HOMO-4→LUMO+6
264(0,19)	25% HOMO-9→LUMO
	58% HOMO-7→LUMO+3
	15% HOMO-3→LUMO+3

La molécule considérée dans ce travail possède des propriétés émissives intéressantes. Expérimentalement, le composé **7** présente une bande d'émission à 505 nm (580 nm à l'état solide) (Figure 4.19). En se référant aux études spectroscopiques sur les autres systèmes platine (II) –terpyridyl [**37-40**]. Cette émission est indexée comme une transition de transfert de charge du métal vers le ligand ³MLCT [$d_{\pi}[\text{Pt}] \rightarrow \pi^*(\text{Bu}_3\text{trpy})$] et entre les ligands (intraligand ³IL [$\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$] et ligand vers le ligand ³LLCT [$\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*(\text{Bu}_3\text{trpy})$]).

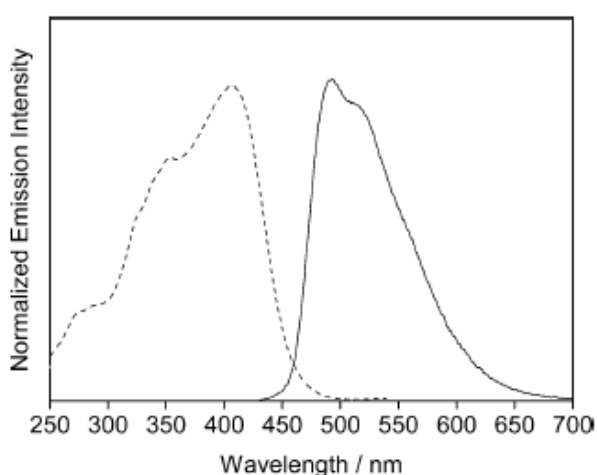


Figure 4.18: Spectres d'excitation (....) et émission(—) de **7-CH₃** enregistrés expérimentalement dans une solution de CH₂Cl₂ à 298 K [29].

Nous avons étudié les premiers états excités triplet du composé **7**. L'optimisation de ces états a été effectuée en utilisant la TD-DFT. Les valeurs des distances et angles caractéristiques de ces états excités ont été comparées à celles de l'état fondamental (Tableau 4.6).

Un raccourcissement important de la distance Pt-C apparait passant de 1,953 Å à l'état fondamental à 1,908 Å pour le premier état excité triplet. De plus, on remarque l'allongement de la longueur de la triple liaison C≡C pour ce composé entre l'état fondamental et l'état excité triplet (passage de 1,24 Å à 1,26 Å).

Une propriété structurale importante est mise en évidence : la molécule optimisé a l'état triplet ne sont pas planes. L'angle dièdre formé par les atomes N-Pt-Pt-N, montre que ces deux parties de la molécule sont pratiquement perpendiculaires.

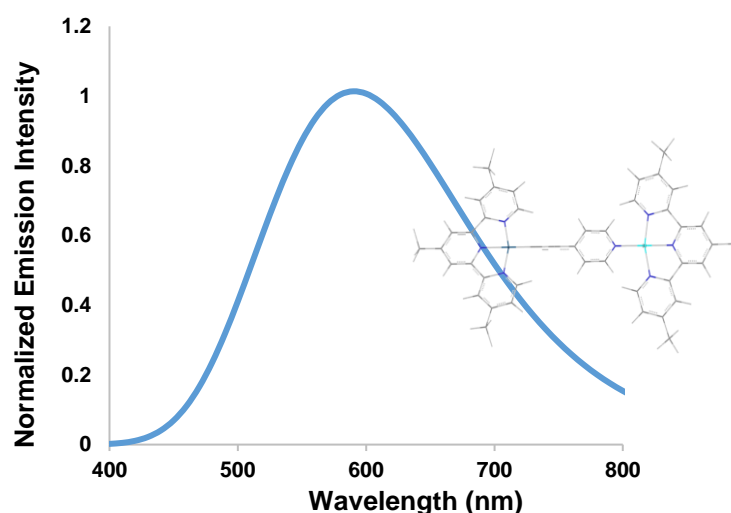


Figure 4.19: Spectre d'émission de **7-CH₃**.

La longueur d'onde d'émission du composé **7-CH₃** calculée en méthode TD-DFT, à partir du premier état triplet relaxé (phosphorescence), vaut 592 nm ; elle est supérieure à celle observée expérimentalement (505 nm). D'autres fonctionnelles et bases d'OAs ont été testées, mais sans amélioration significative de l'accord théorie-expérience. Nous avons pensé que la fonctionnelle PBE0 utilisée n'est peut-être pas adaptée pour traiter ce genre de propriétés liées au phénomène de transfert de charge (voir chapitre 3). Nous avons alors décidé de tester une autre fonctionnelle. Notre choix s'est porté vers la fonctionnelle M062X

[41]. Nous avons réalisé des calculs TD-DFT de premier état triplet. De façon satisfaisante, les résultats montrent cette fois une longueur d'onde d'émission se situe autour de 470 nm. La luminescence de ce complexe a été attribuée à l'état triplet du transfert de charge du métal vers le ligand terpyridine ($^3\text{MLCT}$). Ces résultats montrent que le calcul de ce genre de propriétés optiques dépend fortement du choix de la fonctionnelle utilisée.

Conclusion

Nous avons réalisé dans ce chapitre une analyse théorique des aspects structural, électronique et spectroscopique de quelques systèmes synthétisés dans le groupe de Raymond Ziessel (Strasbourg) et V. W.-W. Yam à Hong Kong. Nous avons cherché tout d'abord à comprendre l'effet de l'entité insérée sur les propriétés d'optique des complexes de platine considérés. Les résultats théoriques obtenus dans le cas du complexe monométallique et bimétallique montrent que la participation des électrons π de l'entité insérée à la HOMO, est provoquée un déplacement vers le rouge de la bande d'absorption. Notamment, l'énergie de l'absorption observée décroît avec l'augmentation de la richesse électronique du ligand acétylure. Les complexes monométallique et bimétallique présentent un profil d'absorption similaire, qui suggère une première énergie d'excitation verticale de même nature. Les excitations électroniques responsables de ce comportement observé expérimentalement font principalement appel à des transitions HOMO \rightarrow LUMO dominées par un transfert de charge de type MLCT.

En accord avec les études précédentes, Pour le complexe **7-CH₃**, les résultats montrent que la présence des dérivés pyridines riches en électrons sur la chaîne carbonée engendre un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption de basse énergie (La comparaison à partir des deux complexes **7-CH₃** et [**1-CH₃-36**])

Bibliographie

- [1] Akita, M.; Chung, M.-C.; Sakurai, A.; Sugimoto, S.; Terada, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics***1997**, *16*, 4882-4888.
- [2] Sakurai, A.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics***1999**, *18*, 3241-3244.
- [3] Coat, F.; Lapinte, C. *Organometallics***1996**, *15*, 477-479.
- [4] Mohr, W.; Stahl, J.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Inorg. Chem.***2001**, *40*, 3263-3264.
- [5] Brady, M.; Weng, W.; Gladysz, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.***1994**, 2655-2656.
- [6] Meyer, W. E.; Amoroso, A. J.; Horn, C. R.; Jaeger, M.; Gladysz, J. A. *Organometallics***2001**, *20*, 1115-1127.
- [7] Peters, T. B.; Bohling, J. C.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *Organometallics***1999**, *18*, 3261-3263.
- [8] Bruce, M. I.; Kelly, B. D.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.***2000**, *604*, 150-156.
- [9] Bruce, M. I. *Coord. Chem. Rev.***1997**, *166*, 91-119.
- [10] Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.***1998**, *178-180*, 431-509.
- [11] Dembinski, R.; Bartik, T.; Bartik, B.; Jaeger, M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.***2000**, *122*, 810-822.
- [12] Schermann, G.; Grosser, T.; Hampel, F.; Hirsch, A. *Chem. Eur. J.***1997**, *3*, 1105-1112.
- [13] Le Narvor, N.; Lapinte, C. *Organometallics* **1995**, *14*, 634-639.
- [14] Weyland, T.; Lapinte, C.; Frapper, G.; Calhorda, M. J.; Halet, J.-F.; Toupet, L. *Organometallics***1997**, *16*, 2024-2031.

- [15] Weyland, T.; Costuas, K.; Mari, A.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics*. **1998**, *17*, 5569-5579.
- [16] Weyland, T.; Costuas, K.; Toupet, L.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics*. **2000**, *19*, 4228-4239.
- [17] Schwab, P. F. H.; Levin, M. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863-1933.
- [18] Bruce, M. I.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Halel, B. C.; Low, P. J.; Nicholson, B. K.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 383-398.
- [19] Weng, W.; Bartik, T.; Brady, M.; Bartik, B.; Ramsden, J. A.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11922-11931.
- [20] Bitner, T. W.; Wedge, T. J.; Hawthorne, M. F.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5428-5433.
- [21] Bruce, M. I.; Hall, B. C.; Low, P. J.; Smith, M. E.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 633-644.
- [22] N. Le Narvor, C. Lapinte, *Organometallics*, **1995**, *14*, 634-639.
- [23] F. De Montigny, G. Argouarch, K. Costuas, J.-F. Halet, T. Roisnel, L. Toupet, C. Lapinte, *Organometallics*. **2005**, *24*, 4558-4572.
- [24] Castellano, F. N.; Pomestchenko, I. E.; Shikhova, E.; Hua, F.; Muro, M. L.; ajapakse, N. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1819-1828.
- [25] Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506- 6507.
- [26] Ziessel, R.; Diring, S. *Tetrahedron Letters*. **2006**, *47*, 4687-4692
- [27] Zhou, X.; Zhang, H.-X.; Pan, Q.-J.; Xia, B.-H.; Tang, A.-C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8809-8818.
- [28] Diring, S. **2009** ; Thèse de doctorat ; Université de Strasbourg.

- [29] Bruce, M. I.; Le Guennic, B.; Scoleri, N.; Zaitseva, N. N.; Halet, J.-F. *Organometallics*. **2012**, *31*, 4701-4706.
- [30] Peng, Xu.; Wu, H.; Jia, H.; Ye, S.; Du, P. *Organometallics*. **2014**, *33*, 2738-2746
- [31] Yam, V. W. W.; Hui, C.-K.; Yu, S.-Y.; Zhu, N. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 812.
- [32] Tao, C. H.; Wong, K. W. M. C.; Zhu, N.; Yam, V. W. W. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 150-154.
- [33] Aldridge, T. K.; Stacy, E. M.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 722.
- [34] Lai, S. W.; Chan, M. C. W.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4262-4267.
- [35] Tzeng, B. C.; Fu, W. F.; Che, C. M.; Chao, H. Y.; Cheung, K. K.; Peng, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1017.
- [36] Yam, V. W. W.; Wong, K. W. M. C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506-6507.
- [37] Yam, V. W. W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 555-563.
- [38] Yam, V. W. W. *Chem. Commun.* **2001**, 789-796.
- [39] Wong, K. M. C.; Hui, C. K.; Yu, K. L.; Yam, V. W. W. *Yam Coord. Chem. Rev.* **2002**, *229*, 123-132.
- [40] Tao, C. H.; Wong, K. W. M. C.; Zhu, N.; Yam, V. W. W. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 150-154.
- [41] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 41-215

Chapitre 5

*Effet de l'agrégation sur les propriétés de
luminescence de complexes de platine
(II) à ligand terpyridine*

5.1. Introduction

Des complexes de platine (II) à ligand terpyridine carré plan pouvant donner lieu à la formation d'oligomères, ont suscité une grande attention en raison de leurs propriétés photophysiques intéressantes. [1-7] La particularité de leurs propriétés de luminescence, liées à la présence des interactions Pt...Pt et/ou π ... π stacking [8-13] trouvent des applications dans la technologie OLED (Organic Light-Emitting Diode). [14,15]

L'arrangement de ces complexes de platine (II) à présenter des interactions métal-métal a été largement étudiée sur des complexes de platine (II) à ligand terpyridine. Il a été démontré que la formation d'oligomères dans ces systèmes peut être contrôlée par divers paramètres, à savoir la température, la nature du contre-ion et le solvant utilisé. [16-29]

Une distance des centres métalliques d'environ 3-3,5 Å est propice à l'interaction de deux orbitales dz^2 de deux complexes. L'interaction va conduire à un nouveau diagramme des orbitales moléculaires ; les orbitales dz^2 devenant $d\sigma$ (liante) et $d\sigma^*$ (antiliante) (Figure 5.1).

D'un point de vue photophysique, une des conséquences de ces interactions est que la nouvelle orbitale moléculaire d'orbitale de plus haute énergie $d\sigma^*$ (HOMO) est de plus haute énergie que l'orbitale dz^2 du complexe initiale. Dans le même temps, la nouvelle orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO) subit aussi une baisse de son niveau énergétique (π^*).

Ainsi, de nouvelles transitions de plus basse énergie, par rapport aux complexes isolés, sont possibles : des transitions intraligand (1IL , $\pi \rightarrow \pi^*$) et un transfert de charge métal-métalligand (1MMLCT , $d\sigma^* \rightarrow \pi^*$) (Figure 5.1).

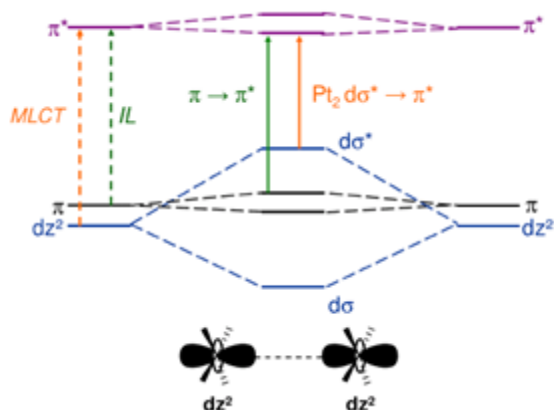


Figure 5.1 : Diagramme simplifié des orbitales moléculaires frontières

consécutif d'une interaction entre deux dz^2 .

Ce chapitre est consacré à une approche originale liée à la possibilité de formation d'interactions Pt--Pt au sein de composés bimétalliques. Nous avons envisagé de contrôler ces interactions au moyen de la coordination de cations métalliques. Les modifications des propriétés d'absorption des complexes lorsque les interactions métal-métal existent ou non ?

Les complexes de platine (II), objet de notre étude, ont été synthétisés au sein du groupe Yam. Nous nous focalisons dans ce chapitre, sur l'étude à l'aide d'une analyse théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de la nature des interactions entre métal-métal au sein de tels assemblages organiques et inorganiques caractérisés expérimentalement, à leurs propriétés structurales et électroniques. Parmi ces complexes de platine (II), nous nous sommes particulièrement intéressés aux composés de formule générale $\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})^+$ [24] et $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ [31] notés respectivement **1** et **2** sur le Schéma 5.2.

Les interactions Pt--Pt sont possibles. Yam *et al.* ont décrit des complexes de platine à ligand terpyridine ayant des interactions Pt--Pt à l'état fondamental. Nous étudierons le complexe **1** (Schéma 5.1).

Le complexe **1** cristallise sous deux formes différentes. Une forme de couleur rouge, où la distance entre les atomes de platine est alternativement de 3,394 Å et 3,648 Å et une forme de couleur verte, où la distance Pt--Pt est régulière et de 3,388 Å. Les deux formes cristallines, dans lesquelles existent des interactions Pt--Pt, sont solubles dans l'acétonitrile et

ont, en solution, les mêmes spectres d'absorption (bandes d'absorption intenses à 313 nm, 329 nm et 340 nm attribuées aux transitions 1IL et une bande d'absorption de basse énergie 416 nm attribuée au transfert de charge 1MLCT (typiquement des complexes mononucléaires de platine à ligand terpyridine [24])).

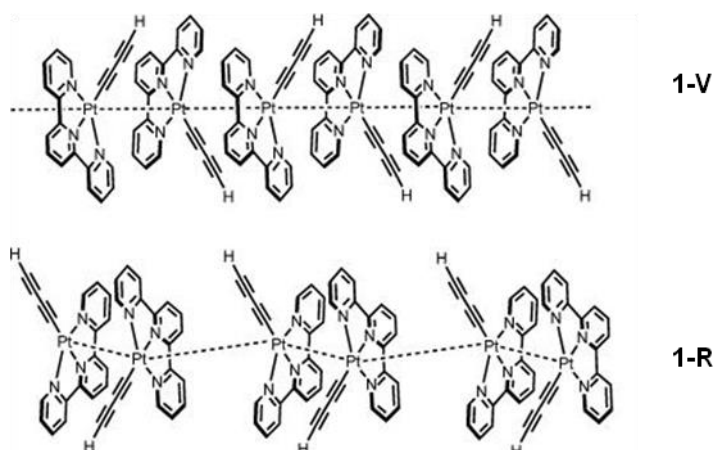


Schéma 5.1 : Interaction Pt...Pt ; **1-V** forme de couleur verte et **1-R** forme de couleur rouge

L'addition d'éther diéthylique à une solution de **1** (dans CH_3CN) provoque un changement de couleur du jaune au bleu. En effet, l'étude UV-visible montre l'apparition d'une bande d'absorption de basse énergie (615 nm, MMLCT) et une diminution de la bande d'absorption attribuée à la MLCT (416 nm) (Figure 5.1 droite). La baisse de la solubilité par l'addition du second solvant (Et_2O) provoque la formation d'agrégats, c'est-à-dire d'interactions intermoléculaires de type Pt--Pt et π -- π entre les molécules de **1**.

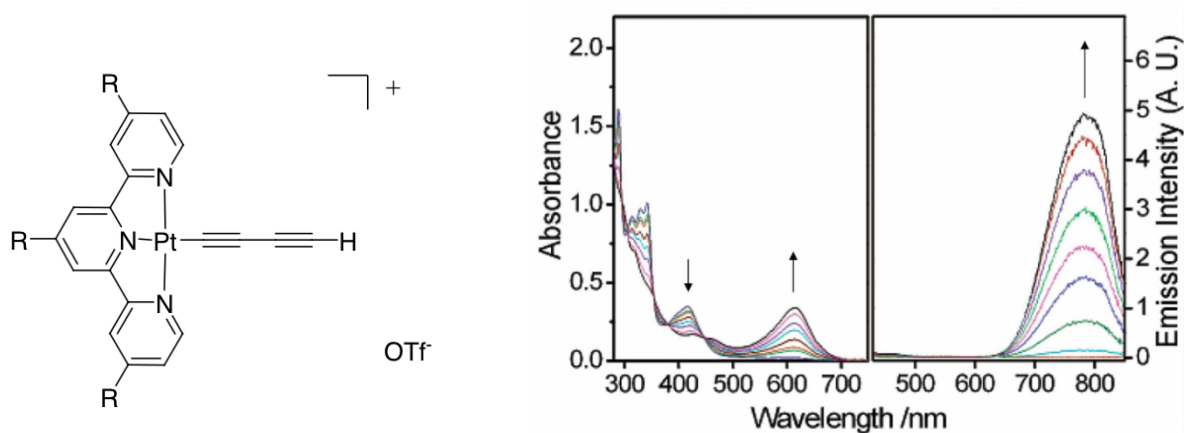


Figure 5.2: Gauche: complexes **1** et **2** (**1** : R = H ; **2** : R = t-Bu) ; droite: spectre d'absorption et d'émission du complexe **1** dans l'acétonitrile avec une addition de Et_2O .

Pour notre part, nous nous proposons d'examiner les propriétés structurales et photophysiques de ces complexes au moyen des techniques de calcul basées sur la DFT et la TD-DFT. Il s'agit donc, d'analyser les propriétés structurales des oligomères possibles (dimères et trimères) dans l'état fondamental de complexes **1** et **2**. En raison d'une possible présence d'interactions Pt...Pt dans ces complexes, l'optimisation de géométrie est effectuée en DFT avec prise en compte des forces de dispersion, au moyen de la correction de Grimme. Nous porterons ensuite notre attention sur l'effet de l'agrégation sur les propriétés photophysiques de ces espèces.

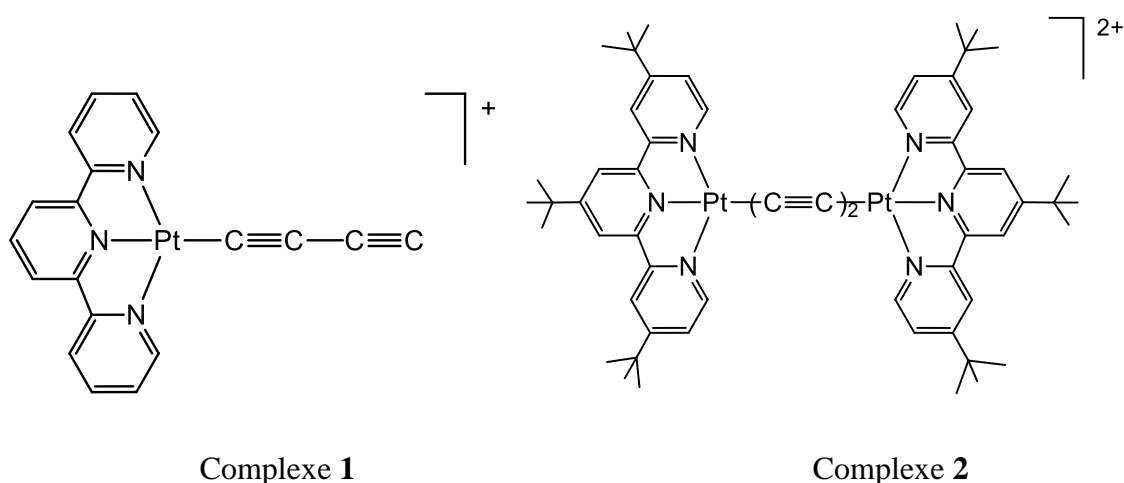


Schéma 5.3 : Structures des complexes 1 $Pt(tpy)(C\equiv C-C\equiv CH)]^+$ et 2 $[(^tBu_3-tpy)Pt-(C\equiv C)_2-Pt(^tBu_3-tpy)]^{2+}$

5.2. Méthodes de calculs

La même procédure a été utilisée pour tous les complexes. Nous avons dans un premier temps optimisé les géométries des différents composés à l'état fondamental en utilisant la fonctionnelle PBE1PBE et la base LANL2TZ(f) augmentée de fonctions de polarisation sur tous les atomes à l'exception des hydrogènes, avec le programme Gaussian 09. Tous les calculs ont été effectués en prenant en compte l'effet du solvant au moyen du modèle CPCM. Afin de simuler les spectres d'absorption, la méthode TD-DFT a été utilisée au même niveau de calcul théorique que pour les optimisations de géométries.

En outre, nous avons refait les optimisations des géométries en utilisant d'autre fonctionnelle corrigée pour les forces de dispersion à savoir PBE0-D3 associée à la base

LANL2DZ augmentée avec les mêmes fonctions de polarisation que précédemment. Signalons aussi que les effets du solvant sont modélisés au moyen du modèle CPCM lorsqu'on utilise le programme Gaussian 09.

5.3. Résultats et discussion

5.3. 1. Complexe $\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})^+$

5.3. 1.1. Géométries

Les structures initiales des trimères du complexe **1** ont été construite à partir de la géométrie optimisée de monomère à l'état fondamental. En utilisant le même niveau de théorie, nous avons optimisé les géométries des trimères dans l'état fondamental. Les géométries correspondantes ont toutes été optimisées sans simplification, avec contrainte de distance Pt...Pt et avec l'effet de solvant (CH_3CN et Et_2O). Les structures optimisées sont représentées sur la Figure 5.3.1.1. En outre, des paramètres géométriques et les énergies des trimères considérés sont rassemblés dans le Tableau 5.1.

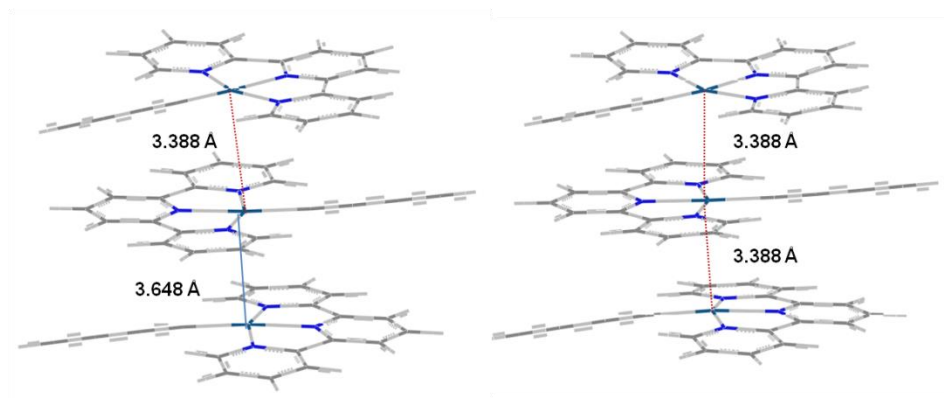


Figure 5.4: Structures optimisées des trimères du complexe **1** à l'état fondamental niveau PBE0/LANL2DZ avec la distance Pt...Pt associée.

Les résultats obtenus indiquent que les énergies des deux trimères au niveau BPE0/LANL2DZ dans le CH_3CN sont très proches (la différence d'énergie est égale à 2 kcal/mol).

Les résultats BPE0/LANL2DZ consignés dans le Tableau 5.1, montrent que les longueurs de liaison et les angles de valences des trimères optimisés à l'état fondamental restent proches de ceux deux trimères.

Tableau 5.1. Paramètres géométriques sélectionnés et énergies (eV) des trimères optimisés dans CH₃CN

	RX_{1-V}[10]	RX_{1-R}[10]	1-V	1-R
Energie (eV) *	/	/	-82720.498	-82720.547
d(Pt1...Pt2) (Å)	3.388	3.394	3.388	3.388
d(Pt2...Pt3) (Å)	3.388	3.648	3.388	3.648
dPt1-N2	2.027	2.027	2.037/2.035	2.037/2.035
dPt1-C α	2.00	2.00	1.963	1.962
dC α -C β	1.17	1.17	1.242	1.242
dC β -C γ	1.28	1.28	1.374	1.374
(Pt-Pt-Pt)(deg)	179.2°	154.3°	179.225	175.552
(Pt1C α C β)(deg)	177.2	177.6	176-178	176-178

*Energie totale de liaison

Comme montre que le trimère **1-V** présente une courte distance Pt...Pt de 3.338 et Å qui est significativement plus faible que la somme des rayons de van der Waals des atomes de Pt, égale à 3.4 Å, traduisant une forte interaction intermoléculaire entre les deux centres métalliques. On peut noter sur la Figure 5.4, que les deux sont superposés d'une manière à permettre aux deux ligands N[^]N[^]N d'être parallèles, favorisant ainsi les interactions π ... π . Ces résultats soulignent un fait significatif de l'important rôle que joue les interactions π ... π stacking entre les ligands N[^]N[^]N dans la stabilité du trimère **1-R** et **1-V** à l'état fondamental.

5.3.2. Propriétés spectroscopiques : les spectres UV-Visible

Nous nous intéressons à présent aux propriétés photophysiques de ces complexes notamment à leurs propriétés d'absorption UV-Visible. Expérimentalement, les spectres d'absorption des complexes 1-V et 1-R ont été mesurés dans l'acétonitrile à 298 K avec une addition d'Et₂O. Afin de simuler les spectres d'absorption et d'appréhender la nature des transitions électroniques relatives aux bandes d'absorptions UV-Visible mesurées expérimentalement, nous avons effectué des calculs TD-DFT au moyen de PBE0/LANL2DZP dans CH₃CN et Et₂O sur les géométries optimisées des complexes 1-R et 1-V. Les spectres UV-Visible simulés sont représentés sur la Figure 5.5, les longueurs d'onde d'absorption et forces d'oscillateur (*f*) ainsi que la composition de l'excitation du

calcul TD-DFT sont regroupés dans le Tableau 5.2. De plus, les OM impliquées dans les transitions de plus grande force d'oscillateur des complexes 1 et 2 sont représentées sur la Figure 5. 5.

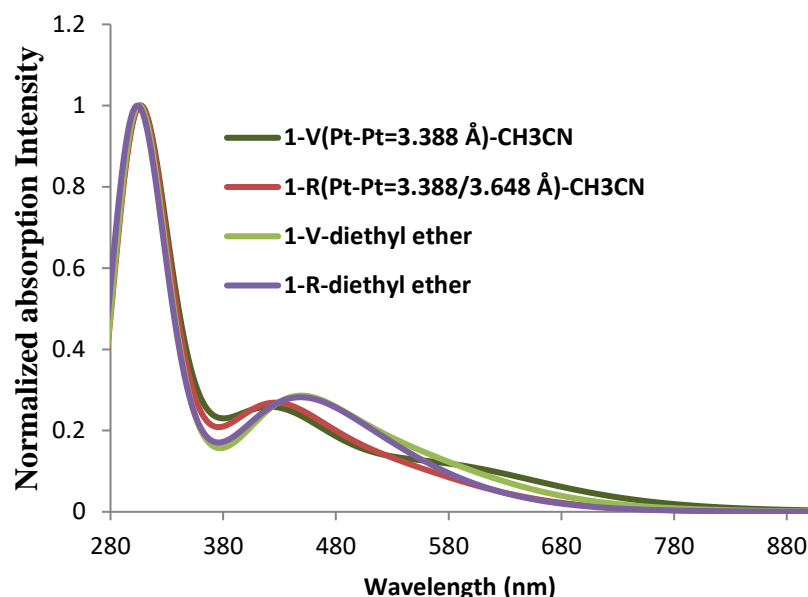


Figure 5.5 : Spectres simulés des composés 1-V et 1-R

Les spectres d'absorption des deux trimères 1-V et 1-R ont été mesurés dans l'acétonitrile et Et₂O. Ils sont d'allure similaire avec un déplacement bathochrome entre le spectre d'absorption de **1-V** dans Et₂O et celui de **1-V** dans l'acétonitrile. Un bon accord entre la théorie et l'expérience avait été obtenu pour le spectre d'absorption du composé **1** (1-V et 1-R). Les longueurs d'onde d'absorption des bandes de plus basse énergie calculées (en tenant compte du solvant CH₃CN) qui valent 591 et 542 nm, correspondent aux bandes observées expérimentalement à 685 et 510 nm pour les trimères **1-V** et **1-R** respectivement, et correspond à une transition HOMO → LUMO (+67 %) (Voir tableau 5.2).

Les compositions des orbitales frontières du trimère du composé **1** sont similaires à celles du monomère à l'exception de la HOMO qui possède une contribution plus importante en Pt et plus faible en terpyridine. Des calculs DFT ont montrés que la HOMO était centrée sur le fragment métallique et que la LUMO était quasi exclusivement localisée sur le ligand terpyridine.

Tableau 5.2 : Caractéristiques d'absorption des complexes **1-V** et **1-R**

Composé	$\lambda_{\text{exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{calc}}(\text{nm})$	f	Nature des excitations (poids)
1-V-CH ₃ CN	685	591	0.09	HOMO→LUMO(+68%) HOMO → LUMO+2(+10%)
1-R-CH ₃ CN	510	542	0.09	HOMO→LUMO(+67%) HOMO → LUMO+2(+15%)
1-V- Et ₂ O	/	562	0.09	HOMO→LUMO(+67%)
1-R- Et ₂ O	/	562	0.08	HOMO→LUMO(+67%)

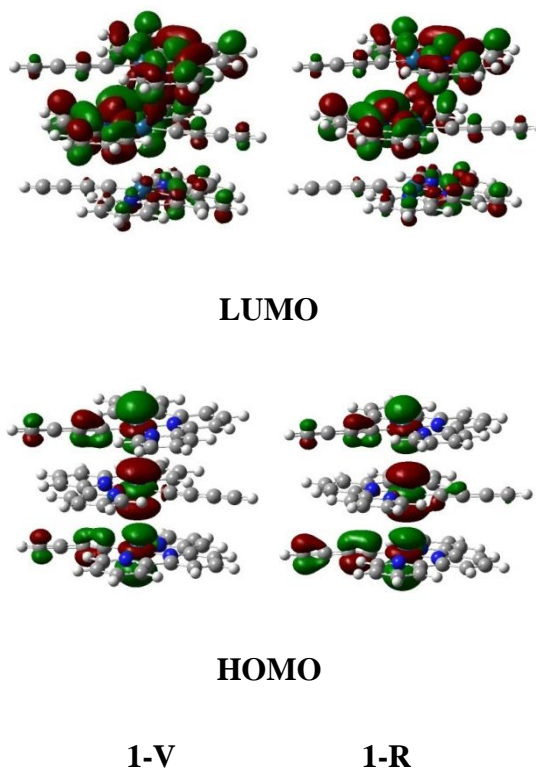


Figure 5.6 : OM impliquées dans les transitions de plus grande force d'oscillateur des composés **1-V** et **1-R**

Une étude de l'effet de la distance Pt...Pt a ensuite été effectuée sur ce trimère. À cet effet, nous avons effectué des calculs TD-DFT en considérant la géométrie préalablement optimisée à l'état fondamental de ce trimère en considérant plusieurs distances Pt...Pt. Les spectres UV-visible simulés en fonction de la distance Pt...Pt sont représentés sur la Figure 5.6. Ainsi qu'on le voit sur la Figure 5.6, à grande distance entre les deux atomes de platine

les spectres simulés du **1** sont similaire. En revanche, à partir une distance de 3.648 Å entre les deux centres métalliques le spectre UV-Visible du trimère-**1** montre une bande d'absorption à environ 510 nm.

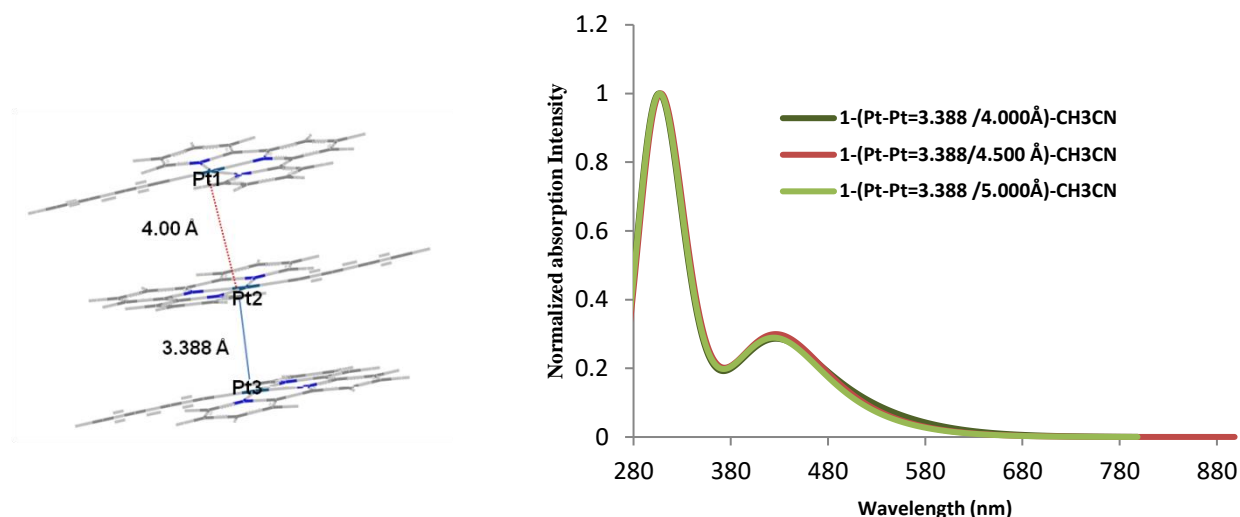


Figure 5.7: Gauche: Structure optimisée du trimère du complexe **1** à l'état fondamental niveau PBE0/LANL2DZ; droite : Spectre d'absorption du trimère-**1** en fonction de la distance Pt...Pt.

Tableau 5.2 : Caractéristiques d'absorption du trimère du complexe **1** en fonction de la distance Pt...Pt.

Composé	E(eV)	λ calc(nm)	f	Nature des excitations (poids)
1-Pt1-Pt2/Pt2-Pt3 4.000Å/3.388Å	2.4276	510.73	0.06	HOMO→LUMO(+63%) HOMO→LUMO+1(+22%)
1-Pt1-Pt2/Pt2-Pt3 4.500Å/3.388Å	2.4820	499.53	0.09	HOMO→LUMO(+64%)
1-Pt1-Pt2/Pt2-Pt3 5.000 Å/3.388Å	2.4844	499.05	0.05	HOMO→LUMO(+62%) HOMO-3→LUMO(+17%)

5.3. 2. Complexe [(^tBu₃-tpy)Pt-(C≡C)₂-Pt(^tBu₃-tpy)]²⁺; **2**

Les structures initiales des dimères du complexe **2** ont été construites à partir de la géométrie optimisée de monomère à l'état fondamental. En utilisant d'autre fonctionnelle corrigées pour les forces de dispersion PBE0-D3 associées à la base LANL2DZ augmentée avec les mêmes fonctions de polarisation que précédemment. Les géométries correspondantes ont toutes été optimisées sans et avec contrainte de distance Pt...Pt dans l'acetonitrile. Le complexe **2** a été simplifié en remplaçant les groupements tertibutyle des complexes synthétisés par des groupement méthyle puisque la présence des groupements *t*-butyles génère une gêne stérique, empêchant la formation d'interactions Pt--Pt (dans le cristal Pt--Pt > 4,9 Å). Les structures optimisées sont représentées sur la Figure 5.8.

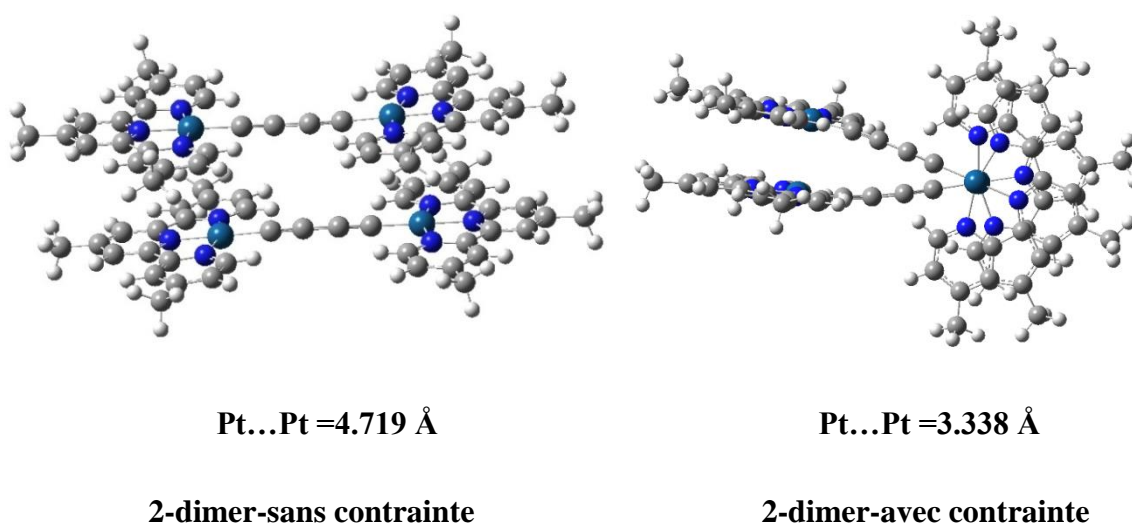


Figure 5.8: Structures optimisées des dimères du complexe **2** à l'état fondamental niveau PBE-D3/LANL2DZ avec la distance Pt...Pt associée.

La géométrie optimisée dans le solvant du dimère du complexe **2** sans contrainte la distance Pt...Pt présente une grande distance Pt...Pt de **4.719 Å** et par conséquent une très faible interaction bimétallique.

On s'intéresse maintenant aux propriétés spectroscopiques de ces dimères. Les spectres UV-Vis simulés du complexe **2** et de ses dimères (sans et avec contrainte les distances Pt...Pt) montrent une bande d'absorption située à 536 nm, 626 nm et 609 nm respectivement. La bande d'absorption du monomère est elle moins intense par rapport au dimère. Le spectre du dimère calculée sans contrainte les distances Pt...Pt est décalée vers le

bleu de 89 nm et 17 nm par rapport au « monomère » et au dimère calculée avec contrainte les distances Pt...Pt respectivement.

Des calculs de DFT dépendante du temps indiquent que les excitations électroniques pour ces dimères ne sont pas dues une transition HOMO vers LUMO, mais à plusieurs excitations entre des orbitales occupées de plus basse énergie et des orbitales vacantes plus hautes en énergie.

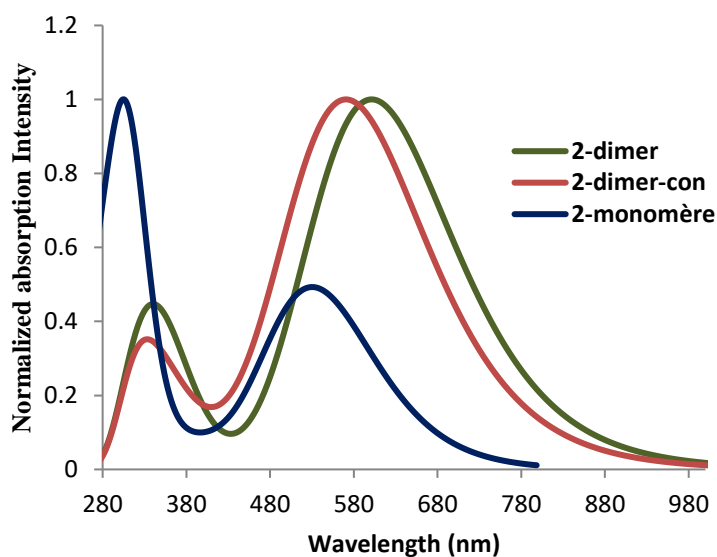


Figure 5.9: Spectres simulés du composé 2 et leurs dimères avec et sans contrainte la distance Pt...Pt.

Tableau 4.3: Caractéristiques d'absorption des dimères de complexe 2 sans et avec contrainte la distance Pt...Pt.

Complexes	E(eV)	λ (f)	Nature des excitations (poids)
2-dimer-sans con	1.9810	625.86 (0,03)	60% HOMO-2 \rightarrow LUMO
2-dimer-avec con	2.0359	608.99 (0,17)	28% HOMO-2 \rightarrow LUMO 32% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 39% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1
2-opt monomère	2,3118	536,31(0,53)	70% HOMO \rightarrow LUMO
2- exp monomère		466	

Conclusion

Dans ce travail, nous avons observé un déplacement de la bande d'absorption de basse énergie des complexes **1** et **2** vers le rouge par rapport au ces trimères et dimères. Il pourrait être dû à la présence d'interactions Pt...Pt. La présence d'une bande d'absorption de basse énergie (450–550 nm) peut laisser supposer la formation d'interactions Pt--Pt qui se manifestent en l'apparition d'une bande d'absorption entre 400 nm et 700 nm.

Un excellent accord entre les énergies d'absorption théoriques et expérimentales a été obtenu. Cette absorption résulte d'un transfert de charge MMLCT de la HOMO qui présente un caractère métal-métal dominant, vers la LUMO localisée sur ligand terpyridine.

Bibliographie

- [1] Williams, J. A. G. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 205–268.
- [2] Williams, S. Develay, J. A. G.; Rochester, D. L.; Murphy, L. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2596–2611.
- [3] Williams, J. A. G. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1783–1801.
- [4] Yersin, H.; Donges, D. *Top. Curr. Chem.* **2001**, *214*, 81–186.
- [5] Che, S. W. Lai, C. M. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 27–63.
- [6] Kato, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 287–294.
- [7] Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11579–11592.
- [8] Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958–4971.
- [9] Anderson, B. M.; Hurst, S. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *21*, 3041–3054
- [10] Utsono, M.; Yutaka, T.; Murata, M.; Kurihara, M.; Tamai, N.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11291–11296.
- [11] Yam, V. W. W.; Chan, K. H. Y.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4535–4543.
- [12] Ding, J.; Pan, D.; H. Tung, C.; Wu, L. Z. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5099–5106
- [13] Diez, A.; Fornies, J.; Fuertes, S.; Larraz, C.; Lalinde, E.; Lopez, J. A.; Martin, A.; Moreno, M. T.; Sicilia, V. *Organometallics* **2009**, *28*, 1705–1718.
- [14] Rossi, E.; Murphy, L.; Brothwood, P. L.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Ugo, R.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15501–15510.
- [15] Murphy, L.; Brulatti, P.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5817–5819.

- [16] Chung, C. Y.-S.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18775–18784.
- [17] Leung, S. Y.-L.; Tam, A. Y.-Y.; Tao, C.-H.; Chow, H. S.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1047–1056.
- [18] Cong, Y.; Chan, K. H.-Y.; Keith, M.-C. W.; Yam, V. W.-W. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 19652–19657.
- [19] Margaret, C.-L. Y.; Keith, M.-C. W.; Yuk, K. T. T.; Yam, V. W.-W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7709–7711.
- [20] Margaret, C.-L. Y.; Yam, V. W.-W. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11987–1990.
- [21] Cong, Y.; Chan, K. H.-Y.; Keith, M.-C. W.; Yam, V. W.-W. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4577–4584.
- [22] Chung, C. Y.-S.; Chan, K. H.-Y.; Yam, V. W.-W. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2000–2002.
- [23] Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, 424–434.
- [24] Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506–6507.
- [25] Po, C.; Tam, A. Y.-Y.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12136–12143.
- [26] Yam, V. W.-W.; Chan, H.-Y.; Wong, K. M.-C.; Chu, B. W.-K. *Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6169–6173.
- [27] Chan, H.-Y.; Chow, H.-S.; Wong, K. M.-C.; Yeung, M. C.-L.; Yam, V. W.-W. *Chem. Sci.*, **2010**, *1*, 477–482.
- [28] Chung, C. Y.-S.; Yam, V. W.-W. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13182–13192.
- [29] Ni, J.; Zhang, X.; Wu, Y.-H.; Zhang, L.-Y.; Chen, Z.-Ns. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1171–1183.5569-5579.
- [30] Yam, V. W.-W.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 12.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de mon travail de thèse je me suis intéressée à l'étude théorique de systèmes organométalliques mono et poly-nucléaires à ligands carbonés ayant des applications dans le domaine optique. Ces travaux ont été effectués à l'aide d'une méthode quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans un premier temps, j'ai abordé l'analyse et la rationalisation des propriétés physico-chimiques de complexe $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})](\text{OTf})$ et d'une série de complexes mononucléaires à base de platine de formule $[\text{Pt}(\text{Bu}_3\text{-tpy})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-H}]^+$ avec $n = 1-4$ en fonction de la longueur de la chaîne de carbone. Ces résultats montrent que le calcul de ce genre de propriétés optiques dépend fortement du choix de la fonctionnelle utilisée. Le choix de la fonctionnelle est important pour avoir un bon accord entre théorie et expérience. J'ai pu montrer que l'allongement de la chaîne de carbone n'a qu'un effet mineur sur les propriétés structurales et électroniques de ces systèmes. En revanche, leurs propriétés spectroscopiques sont largement affectées par l'extension de la chaîne de carbone. En perspective, je souhaiterais étudier l'important rôle des interactions Pt...Pt et du $\pi\cdots\pi$ stacking sur la stabilité des agrégats formés à l'état fondamental pour le complexe $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})](\text{OTf})$. Nous voudrions expliquer que la nouvelle bande d'émission de faible énergie observée expérimentalement pour ce complexe étudié, était due à la formation de dimères, et provenait de l'état excité $^3\text{MMLCT}$.

Afin de tenter de comprendre le phénomène inhabituel de diminution des longueurs d'onde d'absorption électronique lorsque l'on passe du complexe **1** au complexe **4**, j'ai réalisé une étude théorique sur des complexes $[(\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ avec $n = 1-4$. Les calculs que j'ai pu effectués ont montré que l'allongement de la chaîne carbonée entraîne une diminution de l'écart HOMO-LUMO. Les orbitales frontières HOMO sont

déstabilisées lorsque la chaîne de carbone s'allonge. En revanche, l'énergie des orbitales frontières LUMO de ces complexes ne change quasiment pas avec l'allongement puisqu'elles sont localisées sur les ligands terpyridine. Des calculs TD-DFT indiquent que les excitations électroniques responsables de ce comportement observé expérimentalement font principalement appel à des transitions HOMO→LUMO dominées par un transfert de charge de type MLCT.

L'étude théorique présentée dans dernière partie s'inscrit dans cadre du développement de nouveaux systèmes dans le domaine de la commutation à l'échelle moléculaire. Nos résultats démontrent l'importance de la nature l'entité insérée sur la propriété optique de ces composés. En perspective, nous voudrions rationaliser les propriétés d'optique importantes mesurées expérimentalement pour les systèmes hétéro-métalliques

Enfin, nos calculs TDDFT ont permis une indexation fine et précise des bandes d'absorption. Nos résultats montrent que la bande d'absorption de basse énergie (450–550 nm) peut laisser supposer la formation d'interactions Pt--Pt qui se manifestent en l'apparition d'une bande d'absorption entre 400 nm et 700 nm.

Annexe

Tableau 1: Nature des excitations calculées ($f > 0,04$) pour les géométries optimisées **1-revPBE**, **1-B3LYP** et **1-PBE0**.

Modèle	E(eV)	λ (nm)	Force d'oscillateur f	Nature des excitations (poids)
	1,6189	765,84	0,13	98% H-1→LUMO
1-revPBE	3,4982	354,41	0,11	45% HOMO4→LUMO+1 38% HOMO-5→LUMO 11% HOMO3→LUMO+2
	4,0014	309,85	0,08	43% HOMO3→LUMO+2
	3,524	351,80	0,15	29% HOMO1→LUMO+6 24% HOMO7→LUMO+1
	4,0610	305,29	0,04	40% HOMO3→LUMO+3 29% HOMO-7→LUMO 20% HOMO-8→LUMO
	4,2970	288,53	0,04	74% HOMO4→LUMO+3
	4,3422	285,52	0,15	50% HOMO8→LUMO+1 18% HOMO7→LUMO+1 18% HOMO4→LUMO+3
	4,3861	282,67	0,15	31% HOMO-8→LUMO 17% HOMO5→LUMO+3 14% HOMO5→LUMO+1 11% HOMO-7→LUMO 10% HOMO4→LUMO+2
	4,4298	279,88	0,3	35% HOMO8→LUMO+1

				29% HOMO7→LUMO+1
				10% HOMO-3→LUMO+4
	4,5266	273,90	0,04	59% HOMO-5→LUMO+2
				20% HOMO-3→LUMO+4
	4,6346	267,51	0,05	55% HOMO-5→LUMO+3
				11% HOMO-9→LUMO
	5,0538	245,32	0,11	63% HOMO-4→LUMO+4
				22% HOMO-14→LUMO
	2,1561	575,03	0,22	99% HOMO→LUMO
1-revPBE- CH3CN	3,2538	381,03	0,45	90% HOMO-4→LUMO
	3,3201	373,43	0,06	93% HOMO→LUMO+3
	3,3374	371,49	0,17	59% HOMO-2→LUMO+1
				27% HOMO→LUMO+2
	3,6587	338,87	0,04	78% HOMO-5→LUMO
				14% HOMO-4→LUMO+1
	3,7405	331,46	0,05	58% HOMO-4→LUMO+1
				16% HOMO-6→LUMO
				14% HOMO-5→LUMO
	4,1097	301,68	0,67	73% HOMO-2→LUMO+2
			18% HOMO-5→LUMO+1	
4,1466	298,99	0,49	43% HOMO-2→LUMO+3	
			26% HOMO-6→LUMO	
			19% HOMO→LUMO+5	
4,1527	298,56	0,24	38% HOMO-2→LUMO+3	
			24% HOMO-6→LUMO	
			13% HOMO→LUMO+5	

				24% HOMO-4→LUMO+1
4,3636	284,13	0,29		87% HOMO-6→LUMO+1
4,9291	251,53	0,18		59% HOMO-9→LUMO
				21% HOMO-5→LUMO+2
5,1902	238,88	0,16		75% HOMO-14→LUMO
5,2528	236,03	0,24		39% HOMO-6→LUMO+2
				16% HOMO-10→LUMO+1
				12% HOMO-12→LUMO+1

Tableau 2 : Nature des excitations calculées ($f > 0,04$) pour les géométries optimisées [2-CH₃-1], [2-CH₃-1]_C, [2-CH₃-17]_C, [2-CH₃-45]_C, [2-CH₃-75]_C, [2-CH₃-90]_C et [2]_{opt} dans CH₃CN.

Modèle	E (eV)	λ (nm)	Force d'oscillateur <i>f</i>	Nature des excitations (poids)
	2,3390	530,07	0,51	70% HOMO→LUMO
	2,8599	433,52	0,04	45% HOMO→LUMO+2
[2-CH ₃ -1]				53% HOMO→LUMO+3
	3,2299	383,87	0,04	11% HOMO-4→LUMO
				29% HOMO-4→LUMO+1
				44% HOMO-3→LUMO
				11% HOMO-3→LUMO+1
				12% HOMO-2→LUMO
				32% HOMO-2→LUMO+1
	3,8638	320,89	0,19	15% HOMO-4→LUMO+2

			29% HOMO-3→LUMO+2
			20% HOMO-3→LUMO+3
			18% HOMO-2→LUMO+2
4,0140	308,88	0,04	53% HOMO-8→LUMO
4,0284	307,78	0,64	53% HOMO-7→LUMO
4,0738	304,34	0,08	11% HOMO-9→LUMO
			60% HOMO-6→LUMO+1
			13% HOMO-3→LUMO+2
4,3700	283,7	0,09	56% HOMO-6→LUMO+3
4,4665	277,59	0,05	11% HOMO-10→LUMO+10
			15% HOMO-9→LUMO+10
			64% HOMO-1→LUMO+11
			13% HOMO→LUMO+10
4,4768	276,95	0,06	35% HOMO-1→LUMO+13
			29% HOMO→LUMO+8
			49% HOMO→LUMO+12
4,5920	270,00	0,29	13% HOMO-10→LUMO
			22% HOMO-8→LUMO+3
			22% HOMO-7→LUMO+2
			16% HOMO-7→LUMO+3
			12% HOMO-6→LUMO+1
			26% HOMO-5→LUMO+10
			24% HOMO-4→LUMO+11
			14% HOMO-3→LUMO+10
			16% HOMO-2→LUMO+6
			20% HOMO→LUMO+8

	2,323	532,28	0,53	70% HOMO→LUMO
	2,859	433,56	0,04	69% HOMO→LUMO+2
[2-CH₃-1]c				10% HOMO→LUMO+3
	3,2294	383,93	0,04	54% HOMO-3→LUMO
	3,8667	320,65	0,2	29% HOMO-6→LUMO+1
				41% HOMO-3→LUMO+2
				13% HOMO→LUMO+4
	4,0225	308,22	0,67	40% HOMO-8→LUMO+1
				54% HOMO-7→LUMO
	4,0648	305,0	0,10	15% HOMO-10→LUMO
				58% HOMO-6→LUMO+1
				19% HOMO-2→LUMO+3
	4,3504	285,00	0,11	16% HOMO-10→LUMO+2
				11% HOMO-7→LUMO
				63% HOMO-6→LUMO+3
				10% HOMO-1→LUMO+11
	4,4733	277,16	0,05	18% HOMO-9→LUMO+10
				65% HOMO-1→LUMO+11
	4,4821	276,62	0,06	26% HOMO-1→LUMO+10
				27% HOMO→LUMO+8
				45% HOMO→LUMO+12
	4,5872	270,28	0,28	17% HOMO-10→LUMO
				30% HOMO-8→LUMO+3
				30% HOMO-7→LUMO+2
				25% HOMO-5→LUMO+10
				25% HOMO-6→LUMO+11

	2,3325	531,55	0,52	70% HOMO→LUMO
[2-CH ₃ -17]c	2,8564	434,05	0,04	70% HOMO→LUMO+2
	3,2291	383,96	0,04	53% HOMO-3→LUMO 40% HOMO-2→LUMO+1
	3,8633	320,93	0,19	26% HOMO-6→LUMO+1 41% HOMO-3→LUMO+2 39% HOMO-2→LUMO+3
	4,0274	307,85	0,65	53% HOMO-7→LUMO 13% HOMO-6→LUMO+3
	4,0690	304,70	0,09	12% HOMO-10→LUMO 10% HOMO-9→LUMO 59% HOMO-6→LUMO+1
	4,3594	284,41	0,10	12% HOMO-10→LUMO+2 12% HOMO-9→LUMO+2 63% HOMO-6→LUMO+3 11% HOMO-1→LUMO+11
	4,4705	277,34	0,05	11% HOMO-10→LUMO+10 64% HOMO-1→LUMO+11
	4,4733	277,16	0,06	30% HOMO→LUMO+8 49% HOMO→LUMO+12
	4,5905	270,09	0,29	15% HOMO-10→LUMO 29% HOMO-8→LUMO+3 26% HOMO-4→LUMO+11 17% HOMO-3→LUMO+7 10% HOMO-2→LUMO+11 21% HOMO→LUMO+8

	2,3633	524,63	0,43	70% HOMO→LUMO
[2-CH ₃ -45]c	2,5263	490,7	0,11	70% HOMO-1→LUMO+1 16% HOMO-1→LUMO+3 63% HOMO→LUMO+3
	3,2303	383,82	0,03	15% HOMO-5→LUMO 14% HOMO-4→LUMO 17% HOMO-4→LUMO+1 42% HOMO-3→LUMO 28% HOMO-3→LUMO+1 24% HOMO-2→LUMO 31% HOMO-2→LUMO+1
	3,863	320,89	0,08	21% HOMO-3→LUMO+2 44% HOMO-1→LUMO+5 19% HOMO→LUMO+4
	3,8809	319,47	0,15	17% HOMO-6→LUMO+1 11% HOMO-4→LUMO+3 22% HOMO-3→LUMO+2 21% HOMO-2→LUMO+2 20% HOMO-2→LUMO+3 44% HOMO-1→LUMO+5
	4,0172	308,63	0,12	38% HOMO-8→LUMO
	4,0285	307,77	0,58	36% HOMO-8→LUMO 37% HOMO-7→LUMO 30% HOMO-7→LUMO+1
	4,0929	302,92	0,06	13% HOMO-9→LUMO 60% HOMO-6→LUMO+1

				11% HOMO-3→LUMO+2
	4,4142	280,8	0,04	14% HOMO-9→LUMO+3
				30% HOMO-6→LUMO+2
				51% HOMO-6→LUMO+3
				10% HOMO-2→LUMO+3
	4,4749	277,07	0,05	11% HOMO-6→LUMO+2
				12% HOMO-6→LUMO+3
				58% HOMO-1→LUMO+11
				21% HOMO→LUMO+10
				12% HOMO→LUMO+13
	4,4930	275,95	0,04	36% HOMO-1→LUMO+13
				25% HOMO→LUMO+8
				46% HOMO→LUMO+12
	4,6007	269,49	0,35	29% HOMO-8→LUMO+2
				28% HOMO-5→LUMO+10
				15% HOMO-3→LUMO+6
				11% HOMO-3→LUMO+7
				12% HOMO-2→LUMO+11
				12% HOMO→LUMO+8
	2,4165	513,07	0,24	12% HOMO-1→LUMO+1
				70% HOMO→LUMO
[2-CH ₃ -75]c	2,4796	500,01	0,31	70% HOMO-1→LUMO+1
	3,8879	318,89	0,26	11% HOMO-9→LUMO
				16% HOMO-6→LUMO+1
				11% HOMO-5→LUMO+2
				30% HOMO-3→LUMO+3

	4,0266	307,92	0,28	49% HOMO-8→LUMO
	4,0306	307,61	0,46	49% HOMO-7→LUMO
	4,1353	299,82	0,04	26% HOMO-9→LUMO 58% HOMO-6→LUMO+1
	4,4954	275,80	0,04	28% HOMO-9→LUMO+2 13% HOMO-9→LUMO+3 48% HOMO-6→LUMO+2 13% HOMO-3→LUMO+5 12% HOMO-2→LUMO+4 30% HOMO→LUMO+11
	4,4964	275,74	0,05	12% HOMO-9→LUMO+2 19% HOMO-6→LUMO+2 48% HOMO-6→LUMO+3 18% HOMO-1→LUMO+11
	4,5965	269,74	0,36	19% HOMO-7→LUMO+2 34% HOMO-5→LUMO+10 32% HOMO-4→LUMO+11
	2,4319	509,83	0,01	55% HOMO-1→LUMO+1
[2-CH₃-90]c				43% HOMO→LUMO
	2,4541	505,21	0,55	55% HOMO-1→LUMO+1
	3,8825	319,34	0,27	13% HOMO-9→LUMO 14% HOMO-8→LUMO+1 42% HOMO-3→LUMO+2 15% HOMO-1→LUMO+5 14% HOMO→LUMO+4
	4,0300	307,66	0,36	48% HOMO-7→LUMO

	4,0303	307,63	0,38	48% HOMO-6→LUMO
	4,1444	299,16	0,04	43% HOMO-9→LUMO 47% HOMO-8→LUMO+1 12% HOMO-2→LUMO+3
	4,5078	275,04	0,04	40% HOMO-8→LUMO+3 15% HOMO-3→LUMO+4
	4,6053	269,22	0,44	27% HOMO-7→LUMO+3 27% HOMO-6→LUMO+2 31% HOMO-4→LUMO+11
	2,3118	536,31	0,53	70% HOMO→LUMO
[2] _{opt}	2,8735	431,47	0,04	69% HOMO→LUMO+2
	3,1782	390,11	0,04	53% HOMO-3→LUMO 43% HOMO-2→LUMO+1
	3,8389	322,97	0,06	25% HOMO-6→LUMO+1 36% HOMO-3→LUMO+2
	3,8935	318,44	0,08	14% HOMO-6→LUMO+1 15% HOMO-3→LUMO 13% HOMO-3→LUMO+2 43% HOMO→LUMO+4
	3,9009	317,83	0,09	14% HOMO-6→LUMO+1 14% HOMO-4→LUMO+1 12% HOMO-6→LUMO+1 15% HOMO-32→LUMO+1 41% HOMO→LUMO+4 44% HOMO→LUMO+7
	3,992	310,55	0,79	54% HOMO-7→LUMO

				10% HOMO-6→LUMO+3
4,0617	305,25	0,16		10% HOMO-10→LUMO
				57% HOMO-6→LUMO+1
				22% HOMO-2→LUMO+3
4,3757	283,35	0,10		14% HOMO-9→LUMO+2
				62% HOMO-6→LUMO+4
				13% HOMO-1→LUMO+11
4,4705	277,34	0,07		11% HOMO-10→LUMO+10
				14% HOMO-9→LUMO+10
				63% HOMO-1→LUMO+12
4,4754	277,04	0,05		32% HOMO→LUMO+8
				47% HOMO→LUMO+12
4,5910	270,06	0,39		17% HOMO-10→LUMO
				35% HOMO-8→LUMO+3
				35% HOMO-7→LUMO+2
				20% HOMO-5→LUMO+10
				16% HOMO-2→LUMO+6

Tableau 3 : Nature des excitations calculées ($f > 0,04$) pour les géométries optimisées [1-CH₃-36], [2-CH₃-1] (voir tableau 1), [3-CH₃-0] et [4-CH₃-1] dans CH₃CN.

Modèle	E (eV)	λ (nm)	Force d'oscillateur f	Nature des excitations (poids)
	2,2967	539,83	0,4	70% HOMO→LUMO
[1-CH ₃ -36]	2,8029	442,34	0,04	70% HOMO→LUMO+3
	3,1807	389,80	0,05	55% HOMO-4→LUMO

				11% HOMO-2→LUMO
	3,8164	324,88	0,18	39% HOMO-4→LUMO+3
				17% HOMO→LUMO+5
	3,8202	324,5	0,04	20% HOMO-5→LUMO
				50% HOMO-4→LUMO+1
				20% HOMO-4→LUMO+3
				33% HOMO-3→LUMO
	4,0140	308,88	0,04	57% HOMO-8→LUMO+1
				37% HOMO-7→LUMO+1
	4,0483	306,27	0,23	23% HOMO-8→LUMO+1
				45% HOMO-7→LUMO
				11% HOMO-3→LUMO+3
	4,5657	271,56	0,06	29% HOMO-5→LUMO+7
				42% HOMO-2→LUMO+6
				11% HOMO-2→LUMO+10
				10% HOMO→LUMO+8
	4,5848	270,43	0,119	16% HOMO-9→LUMO
				23% HOMO-8→LUMO+2
				22% HOMO-7→LUMO+3
				14% HOMO-6→LUMO+1
				14% HOMO-5→LUMO+5
				30% HOMO-5→LUMO+7
				27% HOMO-2→LUMO+6
				17% HOMO-2→LUMO+4
	2,3690	523,37	0,66	70% HOMO→LUMO
[3-CH₃-0]	2,9260	423,74	0,04	68% HOMO→LUMO+2

				14% HOMO→LUMO+3
3,2464	381,91	0,04		45% HOMO-3→LUMO+1
				53% HOMO-2→LUMO
3,8562	321,52	0,04		39% HOMO-6→LUMO+1
				13% HOMO-2→LUMO+2
				42% HOMO→LUMO+4
				28% HOMO→LUMO+8
3,9697	312,33	0,41		21% HOMO-2→LUMO+2
				51% HOMO-1→LUMO+6
4,0068	309,44	0,66		41% HOMO-8→LUMO+1
				51% HOMO-7→LUMO
4,2335	292,86	0,21		16% HOMO-10→LUMO+2
				14% HOMO-7→LUMO
				63% HOMO-6→LUMO+3
				10% HOMO→LUMO+2
4,5530	272,32	0,07		44% HOMO-10→LUMO
				24% HOMO-7→LUMO+2
				19% HOMO-6→LUMO+1
				18% HOMO-4→LUMO+13
				12% HOMO-2→LUMO+7
2,3892	518,93	0,79		11% HOMO-2→LUMO+1
[4-CH₃-1]				11% HOMO-1→LUMO+4
				68% HOMO→LUMO
3,1956	387,98	0,14		49% HOMO-1→LUMO+2
3,7038	334,75	0,08		11% HOMO-3→LUMO+2
				63% HOMO-2→LUMO+1

3,9523	313,70	1,33	11% HOMO-9→LUMO+2 11% HOMO-8→LUMO+3 43% HOMO-3→LUMO+2 16% HOMO-1→LUMO+2 18% HOMO→LUMO+5
3,9856	311,08	0,54	38% HOMO-9→LUMO 33% HOMO-9→LUMO+1 21% HOMO-8→LUMO+1 19% HOMO-2→LUMO+2 13% HOMO-2→LUMO+3
3,9926	310,53	0,04	10% HOMO-9→LUMO+2 13% HOMO-8→LUMO+1 43% HOMO-4→LUMO+3 19% HOMO-3→LUMO+2
4,1402	299,47	0,30	12% HOMO-10→LUMO+3 17% HOMO-8→LUMO 32% HOMO-2→LUMO+2 52% HOMO-2→LUMO+3
4,3318	286,22	2,35	39% HOMO-10→LUMO 23% HOMO-2→LUMO+1 32% HOMO-1→LUMO+2 30% HOMO→LUMO+5 19% HOMO→LUMO+7
4,5007	275,48	1,34	13% HOMO-11→LUMO+1 37% HOMO-10→LUMO 21% HOMO-9→LUMO+2

21% HOMO-8→LUMO+3
 20% HOMO-6→LUMO+13
 20% HOMO-5→LUMO+12
 11% HOMO-3→LUMO+8
 11% HOMO-2→LUMO+5

Tableau 4 : Nature des excitations calculées ($f > 0,04$) pour les géométries optimisées [1-CH₃-90]_C, [2-CH₃-90]_C (voir tableau 1), [3-CH₃-90]_C et [4-CH₃-90]_C dans CH₃CN.

Modèle	E(eV)	λ (nm)	Force d'oscillateur f	Nature des excitations (poids)
[1-CH ₃ -90] _C	2,423	511,67	0,01	58% HOMO→LUMO
				40% HOMO-1→LUMO+1
	2,4515	505,74	0,40	58% HOMO-1→LUMO
	3,8368	323,15	0,18	36% HOMO-4→LUMO+3
				18% HOMO-1→LUMO+5
			16% HOMO→LUMO+4	
	3,8372	323,11	0,07	23% HOMO-4→LUMO+3
				14% HOMO-1→LUMO+5
				33% HOMO-1→LUMO+6
				48% HOMO→LUMO+7
	4,0477	306,31	0,34	47% HOMO-7→LUMO+1

			48% HOMO-6→LUMO
			10% HOMO-3→LUMO+4
4,0486	306,24	0,36	48% HOMO-7→LUMO
			47% HOMO-6→LUMO+1
			10% HOMO-4→LUMO+4
4,6196	268,39	0,25	16% HOMO-8→LUMO+1
			28% HOMO-6→LUMO+2
			16% HOMO-5→LUMO+11
			23% HOMO-2→LUMO+10
			16% HOMO-1→LUMO+9
			17% HOMO→LUMO+8
<hr/>			
2,4632	503,3	0,04	50% HOMO→LUMO
[3-CH₃-90]c			36% HOMO-1→LUMO+1
2,4927	497,4	0,68	59% HOMO-1→LUMO+1
3,8717	320,2	0,05	13% HOMO-3→LUMO+2
			35% HOMO-1→LUMO+6
			13% HOMO→LUMO+4
3,9840	311,21	0,47	10% HOMO-9→LUMO+2
			10% HOMO-8→LUMO+3
			23% HOMO-7→LUMO+2

			36% HOMO-6→LUMO+1
			29% HOMO-3→LUMO+2
4,0091	309,26	0,07	20% HOMO-7→LUMO+1
			12% HOMO-6→LUMO+1
			12% HOMO-5→LUMO
			37% HOMO-4→LUMO
			22% HOMO-4→LUMO+1
4,0156	308,75	0,23	19% HOMO-9→LUMO
			35% HOMO-8→LUMO
			29% HOMO-8→LUMO+1
			24% HOMO-5→LUMO
4,3568	284,58	0,07	50% HOMO-6→LUMO+2
			11% HOMO-3→LUMO+5
4,5308	273,65	0,04	15% HOMO-7→LUMO+12
			13% HOMO-6→LUMO+12
			41% HOMO-1→LUMO+12
4,5633	271,70	0,75	21% HOMO-9→LUMO+2
			18% HOMO-8→LUMO+3
			33% HOMO-4→LUMO+12
2,5221	491,59	0,97	51% HOMO-1→LUMO+1

[4-CH ₃ -90]c	3,7261	332,7	0,12	46% HOMO-5→LUMO+9
				10% HOMO-2→LUMO+11
	3,9420	314,52	1,32	10% HOMO-8→LUMO+10
				42% HOMO-3→LUMO+10
	3,9944	310,39	0,19	34% HOMO-9→LUMO+8
				33% HOMO-8→LUMO+9
	4,2433	292,19	0,11	40% HOMO-7→LUMO+10
				16% HOMO-7→LUMO+11
				44% HOMO-6→LUMO+11
	4,3908	282,37	0,46	27% HOMO-11→LUMO+9
				13% HOMO10→LUMO+11
				29% HOMO-6→LUMO+13
				24% HOMO-5→LUMO+12
				134% HOMO→LUMO+13

Tableau 5 : Nature des excitations calculées ($f > 0,04$) pour les géométries optimisées [1-CH₃-36], [2-CH₃-1], [3-CH₃-0] et [4-CH₃-1] dans CH₂Cl₂.

Modèle	E (eV)	λ (nm)	Force d'oscillateur f	Nature des excitations (poids)
	2,2598	548,65	0,39	70% HOMO→LUMO

[1-CH₃-36]	2,7595	448,53	0,05	70% HOMO→LUMO+3
	3,1756	390,31	0,06	55% HOMO-4→LUMO
	3,8026	326,05	0,18	41% HOMO-4→LUMO+3
				16% HOMO→LUMO+5
	3,8194	324,62	0,06	57% HOMO-1→LUMO+4
				21% HOMO-4→LUMO+1
				20% HOMO-4→LUMO+3
				16% HOMO-3→LUMO
	4,0128	308,97	0,04	57% HOMO-7→LUMO+1
	4,0331	307,42	0,19	21% HOMO-7→LUMO+1
			58% HOMO-6→LUMO	
			13% HOMO-4→LUMO+2	
3,8194	324,62	0,06	22% HOMO-4→LUMO+1	
			20% HOMO-4→LUMO+3	
			16% HOMO-3→LUMO	
			57% HOMO-1→LUMO+4	
4,5657	308,97	0,04	57% HOMO-7→LUMO	
4,0331	307,42	0,19	21% HOMO-7→LUMO+1	
			58% HOMO-6→LUMO	
			12% HOMO-4→LUMO+2	

	4,0445	306,55	0,4	52% HOMO-8→LUMO 26% HOMO-6→LUMO
	4,5606	271,86	0,1	13% HOMO-12→LUMO 11% HOMO-10→LUMO 20% HOMO-8→LUMO+3 21% HOMO-4→LUMO+7 30% HOMO-3→LUMO+6 11% HOMO-3→LUMO+10 19% HOMO→LUMO+8
	4,5780	270,83	0,04	17% HOMO-7→LUMO+2 30% HOMO-5→LUMO+7 30% HOMO-2→LUMO+6
<hr/>				
	2,2781	544,25	0,52	70% HOMO→LUMO
[2-CH₃-1]	2,4849	498,96	0,04	70% HOMO-1→LUMO+1
	2,7901	444,36	0,04	53% HOMO→LUMO+3 44% HOMO→LUMO+2
	3,2249	384,46	0,05	19% HOMO5→LUMO 21% HOMO-4→LUMO+1 47% HOMO-3→LUMO 11% HOMO-3→LUMO+1

			14% HOMO-2→LUMO
			38% HOMO-2→LUMO+1
3,8477	322,23	0,21	12% HOMO-5→LUMO+2
			11% HOMO-4→LUMO
			33% HOMO-3→LUMO+2
			23% HOMO-3→LUMO+3
			23% HOMO-2→LUMO+3
			22% HOMO-2→LUMO+2
4,0117	309,06	0,04	53% HOMO-8→LUMO
4,0248	308,05	0,66	53% HOMO-7→LUMO
4,0531	305,90	0,09	11% HOMO-9→LUMO
			59% HOMO-6→LUMO+1
			14% HOMO-3→LUMO+2
			10% HOMO-3→LUMO+3
4,3389	285,75	0,11	10% HOMO-7→LUMO
			56% HOMO-6→LUMO+3
4,4367	279,45	0,06	64% HOMO-1→LUMO+10
4,4759	277,00	0,06	34% HOMO-1→LUMO+13
			33% HOMO→LUMO+8
			49% HOMO→LUMO+11

	4,5880	270,23	0,33	15% HOMO-10→LUMO
				27% HOMO-9→LUMO+3
				49% HOMO-8→LUMO+2
				34% HOMO-8→LUMO+3
				33% HOMO-7→LUMO+1
				49% HOMO-6→LUMO+11
				34% HOMO-5→LUMO+12
				33% HOMO-2→LUMO+6
				49% HOMO→LUMO+8
	2,2979	539,54	0,68	70% HOMO→LUMO
[3-CH₃-0]	2,9260	436,39	0,04	10% HOMO-6→LUMO+3
				69% HOMO→LUMO+2
	3,2451	382,06	0,04	44% HOMO-3→LUMO+1
				48% HOMO-2→LUMO
				13% HOMO-2→LUMO+1
	3,9514	313,77	0,54	11% HOMO-7→LUMO+2
				29% HOMO-6→LUMO+1
				40% HOMO-3→LUMO+3
				11% HOMO-3→LUMO+3
	4,0001	309,95	0,64	51% HOMO-7→LUMO

4,1899	295,91	0,27	17% HOMO-7→LUMO
			63% HOMO-6→LUMO+3
4,4884	276,23	0,04	67% HOMO-1→LUMO+12
<hr/>			
2,3103	536,66	0,81	11% HOMO-2→LUMO+1
[4-CH₃-1]			69% HOMO→LUMO
3,1989	387,59	0,12	49% HOMO-1→LUMO+4
3,6485	339,82	0,09	64% HOMO-2→LUMO+1
3,7948	326,72	0,05	48% HOMO→LUMO+5
3,9326	315,27	1,19	10% HOMO-9→LUMO+2
			10% HOMO-8→LUMO+3
			45% HOMO-3→LUMO+2
			14% HOMO-1→LUMO+4
			14% HOMO→LUMO+5
3,9720	312,14	0,36	35% HOMO-9→LUMO
4,0847	303,53	0,49	24% HOMO-9→LUMO
			11% HOMO-4→LUMO
			12% HOMO-4→LUMO+1
			32% HOMO-2→LUMO+2
			42% HOMO-2→LUMO+3
4,3137	287,42	2,21	43% HOMO-10→LUMO

				22% HOMO-2→LUMO+1
				31% HOMO-1→LUMO+4
				18% HOMO→LUMO+5
				29% HOMO→LUMO+7
4,4849	276,45	1,93		14% HOMO-11→LUMO+1
				37% HOMO-10→LUMO
				20% HOMO-9→LUMO+2
				20% HOMO-8→LUMO+3
				15% HOMO-6→LUMO+13
				15% HOMO-5→LUMO+12
				14% HOMO-4→LUMO+8
4,5318	273,79	0,04		63% HOMO-1→LUMO+12

Tableau 6: Nature des excitations calculées ($f > 0,04$) pour les géométries optimisées [1- CH_3-90]_c, [2- CH_3-90]_c, [3- CH_3-90]_c et [4- CH_3-90]_c dans CH_2Cl_2 .

Modèle	E (eV)	λ (nm)	Force d'oscillation r f	Nature des excitations (poids)
[1- CH_3-90] _c	2,3894	518,88	0,0156	58% HMO→LUMO
				40% HOMO-1→LUMO+1
	2,4189	512,56	0,42	58% HOMO-1→LUMO+1
	2,8214	439,45	0,04	47% HOMO-1→LUMO+2

				51% HOMO→LUMO+1
	3,1912	388,52	0,04	50% HOMO-4→LUMO
	3,8233	324,29	0,27	45% HOMO-4→LUMO+3
				45% HOMO-3→LUMO+2
				19% HOMO-1→LUMO+5
	4,0453	306,49	0,36	23% HOMO-6→LUMO+3
				14% HOMO-1→LUMO+5
				33% HOMO-1→LUMO+6
				48% HOMO→LUMO+7
	4,0477	306,31	0,34	48% HOMO-6→LUMO
	4,0462	306,42	0,38	48% HOMO-7→LUMO
	4,6127	268,79	0,22	15% HOMO-9→LUMO
				12% HOMO-9→LUMO+3
				14% HOMO-8→LUMO+2
				31% HOMO-7→LUMO+3
				31% HOMO-6→LUMO+2
				11% HOMO-5→LUMO+11
				11% HOMO-4→LUMO+4
				13% HOMO-4→LUMO+7
				13% HOMO-2→LUMO+10
	2,3834	520,20	0,55	40% HOMO-1→LUMO+1
[2-CH ₃ -90]c	3,8597	321,22	0,25	37% HOMO-3→LUMO+3
				43% HOMO-2→LUMO+2
				10% HOMO-1→LUMO+5
				22% HOMO-1→LUMO+7
				20% HOMO→LUMO+7

4,0189	308,50	0,40	67% HOMO-9→LUMO 10% HOMO-2→LUMO+5
4,0274	307,85	0,39	67% HOMO-8→LUMO+1 12% HOMO-3→LUMO+4
4,1149	301,31	0,05	42% HOMO-6→LUMO+1 10% HOMO-3→LUMO+6
4,4665	277,59	0,07	37% HOMO-7→LUMO+2 37% HOMO-6→LUMO+2 15% HOMO-1→LUMO+5 22% HOMO→LUMO+10 22% HOMO→LUMO+11
4,474	277,06	0,07	42% HOMO-6→LUMO+3 16% HOMO-1→LUMO+10 13% HOMO→LUMO+10
4,5994	269,57	0,36	46% HOMO-9→LUMO+2 24% HOMO-8→LUMO+3 16% HOMO-2→LUMO+7 17% HOMO-1→LUMO+8 15% HOMO→LUMO+8 11% HOMO→LUMO+9
2,4083	514,82	0,71	16% HOMO-1→LUMO
[3-CH₃-90]c			54% HOMO-1→LUMO+1 40% HOMO→LUMO
3,8289	323,81	0,06	36% HOMO-6→LUMO+1 26% HOMO-3→LUMO+2 28% HOMO-2→LUMO+3

			11% HOMO→LUMO+4
3,9537	313,59	0,18	16% HOMO-7→LUMO
			20% HOMO-7→LUMO+1
			39% HOMO-6→LUMO
			33% HOMO-6→LUMO+1
3,9559	313,42	0,16	36% HOMO-6→LUMO+1
3,9602	313,08	0,18	51% HOMO-7→LUMO
			20% HOMO-6→LUMO+1
			24% HOMO-3→LUMO+2
			17% HOMO-1→LUMO+3
4,0093	309,24	0,32	43% HOMO-8→LUMO+1
			10% HOMO-3→LUMO
4,0096	309,22	0,36	45% HOMO-9→LUMO
			25% HOMO-9→LUMO+1
			32% HOMO-8→LUMO+1
			14% HOMO-5→LUMO+1
4,0141	308,87	0,05	21% HOMO-8→LUMO+1
			47% HOMO-4→LUMO
			27% HOMO-4→LUMO+1
4,3008	288,2	0,09	12% HOMO-9→LUMO
			48% HOMO-6→LUMO+2
4,3038	288,08	0,09	43% HOMO-7→LUMO+3
			49% HOMO-6→LUMO+3
4,5735	271,09	0,98	25% HOMO-8→LUMO+3
			31% HOMO-5→LUMO+12
			24% HOMO-3→LUMO+7

				22% HOMO-2→LUMO+6
				11% HOMO-1→LUMO+7
	2,3103	536,66	0,81	69% HOMO→LUMO
[4-CH₃-90]c				11% HOMO-2→LUMO+1
	3,1989	387,59	0,12	46% HOMO-5→LUMO+9
				10% HOMO-2→LUMO+11
	3,9420	314,52	1,32	10% HOMO-8→LUMO+10
				42% HOMO-3→LUMO+10
	3,9944	310,39	0,19	34% HOMO-9→LUMO+8
				33% HOMO-8→LUMO+9
	4,2433	292,19	0,11	40% HOMO-7→LUMO+10
				16% HOMO-7→LUMO+11
				44% HOMO-6→LUMO+11
	4,3908	282,37	0,46	27% HOMO-11→LUMO+9
				13% HOMO-10→LUMO+11
				29% HOMO-6→LUMO+13
				24% HOMO-5→LUMO+12
				134% HOMO→LUMO+13

Tableau 7 : Nature des excitations calculées ($f \geq 0,04$) pour les géométries optimisées **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3**, **4**, **5** et **6**

Modèle	E (eV)	λ (nm)	Force d'oscillateur f	Nature des excitations (poids)
	2,6312	471,20	0,33	70% HOMO→LUMO
1a	3,8579	321,38	0,13	62% HOMO-2→LUMO+1

3,9526	313,68	0,30	16% HOMO-2→LUMO+1 67% HOMO→LUMO+2
4,0045	309,62	0,16	56% HOMO-4→LUMO 12% HOMO-2→LUMO+1
4,0209	308,35	0,37	64% HOMO-6→LUMO
4,1860	296,19	0,56	18% HOMO-4→LUMO 19% HOMO-2→LUMO+1 16% HOMO-2→LUMO+3 55% HOMO→LUMO+4
4,4390	279,31	0,04	65% HOMO-4→LUMO+1 15% HOMO-2→LUMO+2
4,6099	268,95	0,06	13% HOMO-5→LUMO+1 45% HOMO-3→LUMO+7 25% HOMO-2→LUMO+3 10% HOMO→LUMO+5
4,6708	265,44	0,12	45% HOMO-6→LUMO+1 48% HOMO-3→LUMO+7
4,7878	258,96	0,54	13% HOMO-6→LUMO 61% HOMO-2→LUMO+2 20% HOMO-2→LUMO+4
4,8980	253,13	0,06	11% HOMO-2→LUMO+2 64% HOMO-1→LUMO+7
5,1070	242,77	0,37	60% HOMO-9→LUMO
5,2996	233,95	0,34	63% HOMO-8→LUMO+1
5,4645	226,89	0,09	12% HOMO-10→LUMO 65% HOMO-4→LUMO+4
5,5971	221,51	0,08	30% HOMO-5→LUMO+4 48% HOMO-1→LUMO+6
5,6042	221,24	0,08	23% HOMO-5→LUMO+2 51% HOMO-1→LUMO+6 23% HOMO→LUMO+6

	2,1928	565,42	0,33	70% HOMO→LUMO
1b	2,7591	449,37	0,39	70% HOMO→LUMO+2
	4,0311	307,57	0,32	60% HOMO-7→LUMO 12% HOMO-1→LUMO+1
	4,1004	302,37	0,05	57% HOMO-5→LUMO 32% HOMO-5→LUMO+2
	4,5369	273,28	0,09	14% HOMO-9→LUMO 12% HOMO-3→LUMO+4 51% HOMO→LUMO+6
	4,5801	270,70	0,18	15% HOMO-9→LUMO 19% HOMO-3→LUMO+4 44% HOMO-1→LUMO+3
	4,6580	266,17	0,05	38% HOMO-6→LUMO+2 55% HOMO→LUMO+8
	4,6788	264,99	0,09	24% HOMO-4→LUMO+4 50% HOMO-4→LUMO+7
	4,6954	264,0 5	0,79	47% HOMO-5→LUMO+2 10% HOMO→LUMO+8
	4,7597	260,48	0,55	15% HOMO-7→LUMO 13% HOMO-5→LUMO+2 54% HOMO-3→LUMO+3
	4,7955	258,54	0,12	51% HOMO-9→LUMO 25% HOMO-7→LUMO+1 14% HOMO→LUMO+9
	4,8356	256,40	0,17	10% HOMO-9→LUMO+1 62% HOMO-7→LUMO+2 24% HOMO-3→LUMO+3
	4,8590	255,16	0,06	10% HOMO-2→LUMO+3 41% HOMO-2→LUMO+4 40% HOMO-1→LUMO+7
	5,0641	244,83	0,18	10% HOMO-11→LUMO 59% HOMO-10→LUMO

	5,0789	244,12	0,40	11% HOMO-8→LUMO+1 51% HOMO-8→LUMO+1 18% HOMO-3→LUMO+3
	5,3014	233,87	0,16	40% HOMO-9→LUMO+1 42% HOMO-8→LUMO+1
	5,4180	228,84	0,12	32% HOMO-2→LUMO+7 49% HOMO-1→LUMO+5 18% HOMO→LUMO+7
	5,4319	228,25	0,04	44% HOMO-10→LUMO+1 26% HOMO-7→LUMO+3
	5,5441	223,63	0,11	19% HOMO-7→LUMO+4 13% HOMO-2→LUMO+6 61% HOMO-1→LUMO+6
	5,6083	221,07	0,28	66% HOMO-2→LUMO+5
	5,6586	219,11	0,06	53% HOMO-13→LUMO
2a	2,6924	460,50	0,41	70% HOMO→LUMO
	3,7373	331,75	1,08	22% HOMO-2→LUMO+1 66% HOMO→LUMO+2
	4,0173	308,62	0,39	67% HOMO-6→LUMO
	4,6675	265,63	0,09	13% HOMO-3→LUMO+4 48% HOMO-3→LUMO+8
	4,7805	259,36	0,05	22% HOMO-9→LUMO 35% HOMO-8→LUMO 11% HOMO-2→LUMO+4
	4,7936	258,65	0,48	13% HOMO-6→LUMO 64% HOMO-2→LUMO+3
	4,9215	251,92	0,05	11% HOMO-7→LUMO+8 63% HOMO-1→LUMO+8
	4,9969	248,12	0,23	33% HOMO-9→LUMO 43% HOMO-4→LUMO+2
	5,0457	245,72	0,12	15% HOMO-10→LUMO 45% HOMO-9→LUMO

	5,1056	242,84	0,22	24% HOMO→LUMO+6 42% HOMO-10→LUMO 48% HOMO→LUMO+7
	5,2046	238,22	0,30	38% HOMO-9→LUMO+1 52% HOMO-8 →LUMO+1
	5,3849	230,24	0,07	23% HOMO-11→LUMO+1 46% HOMO-10→LUMO+1
	5,6894	217,92	0,12	17% HOMO-16→LUMO 65% HOMO-15→LUMO
2b	2,8857	429,65	0,30	70% HOMO→LUMO
	3,8789	319,64	0,33	11% HOMO-8→LUMO+1 43% HOMO-4→LUMO+1 45% HOMO-3→LUMO+1
	4,0274	307,86	0,33	56% HOMO-8→LUMO 12% HOMO-2→LUMO+2
	4,0287	307,75	0,24	37% HOMO-8→LUMO 13% HOMO-4→LUMO+1 13% HOMO-3→LUMO+1 49% HOMO→LUMO+2
	4,1641	297,75	0,14	62% HOMO-2→LUMO+2 14% HOMO-2→LUMO+9 21% HOMO→LUMO+2
	4,3333	286,12	0,38	24% HOMO-2→LUMO+3 59% HOMO-1→LUMO+2
	4,4428	279,07	0,09	62% HOMO-2→LUMO+3
	4,4981	275,64	0,46	10% HOMO-8→LUMO+1 64% HOMO-1→LUMO+3
	4,7291	262,17	0,10	46% HOMO-10→LUMO 48% HOMO-8→LUMO+1
	4,7481	261,12	0,21	16% HOMO-6→LUMO+1 42% HOMO-4→LUMO+4 40% HOMO-3→LUMO+4

	4,8664	254,78	0,12	24% HOMO-7→LUMO+1 50% HOMO-6→LUMO+1 23% HOMO-2→LUMO+10
	4,9054	252,75	0,28	30% HOMO-7→LUMO+3 34% HOMO-6→LUMO+3 30% HOMO-1→LUMO+6
	4,9161	252,20	0,13	14% HOMO-16→LUMO+10 58% HOMO-2→LUMO+10
	5,0559	245,23	0,12	13% HOMO-14→LUMO 56% HOMO-13→LUMO 19% HOMO-4→LUMO+5 22% HOMO-3→LUMO+5
	5,0870	243,73	0,34	60% HOMO-10→LUMO+1 18% HOMO-7→LUMO+1 18% HOMO-6→LUMO+1
3	2,3435	529,05	0,74	14% HOMO-1→LUMO+1 69% HOMO→LUMO
	3,2149	385,66	0,05	45% HOMO-5→LUMO+1 51% HOMO-4→LUMO
	3,7245	332,89	0,13	13% HOMO-1→LUMO+5 69% HOMO→LUMO+4
	3,8528	321,80	0,87	29% HOMO-5→LUMO+2 30% HOMO-5→LUMO+3 30% HOMO-4→LUMO+2 40% HOMO→LUMO+8
	4,0435	306,62	0,58	19% HOMO-10→LUMO 15% HOMO-10→LUMO+1 13% HOMO-4→LUMO+3 51% HOMO→LUMO+8
	4,0442	306,57	0,70	31% HOMO-10→LUMO 23% HOMO-10→LUMO+1 29% HOMO-9→LUMO 11% HOMO-5→LUMO+1

				12% HOMO-1→LUMO+3
	4,0466	306,39	0,05	11% HOMO-5→LUMO
				48% HOMO-5→LUMO+1
	4,6221	268,24	0,07	16% HOMO-11→LUMO
				32% HOMO-9→LUMO
				34% HOMO-9→LUMO+1
				21% HOMO-9→LUMO+3
				14% HOMO-7→LUMO+13
	4,6229	268,20	0,07	19% HOMO-10→LUMO+2
				32% HOMO-9→LUMO
				34% HOMO-9→LUMO+1
				15% HOMO→LUMO+10
	4,6763	265,13	0,07	22% HOMO-10→LUMO+2
				22% HOMO-9→LUMO+3
				41% HOMO-6→LUMO+12
	4,7285	262,21	0,39	21% HOMO-11→LUMO+3
				39% HOMO-5→LUMO+5
				39% HOMO-4→LUMO+4
	4,7613	260,40	0,09	16% HOMO-10→LUMO+2
				16% HOMO-9→LUMO+3
				52% HOMO→LUMO+10
	4,7949	258,57	0,16	18% HOMO-9→LUMO+3
				56% HOMO-1→LUMO+5
				25% HOMO→LUMO+10
4	1,9168	646,84	0,74	70% HOMO→LUMO
	2,6556	466,88	0,42	70% HOMO→LUMO+4
	3,6840	336,55	0,05	27% HOMO-4→LUMO+4
				39% HOMO-3→LUMO+1
				16% HOMO-2→LUMO
				26% HOMO-1→LUMO+1
	3,9070	317,34	0,21	26% HOMO-8→LUMO+3
				25% HOMO-7→LUMO+2
				20% HOMO-6→LUMO+2

				23% HOMO-5→LUMO+2
	4,0122	309,02	0,17	31% HOMO-12→LUMO+1
				38% HOMO-11→LUMO
				36% HOMO-9→LUMO
	4,0224	308,24	0,04	49% HOMO-12→LUMO
				41% HOMO-11→LUMO+1
				13% HOMO-9→LUMO+1
	4,0434	306,63	0,56	41% HOMO-9→LUMO
				23% HOMO-9→LUMO+4
	4,2977	288,49	0,14	66% HOMO→LUMO+10
	4,4914	276,05	0,39	11% HOMO-8→LUMO+12
				11% HOMO-6→LUMO+8
				16% HOMO→LUMO+10
				58HOMO→LUMO+15
5	2,5549	485,27	1,06	23% HOMO-1→LUMO+1
				66% HOMO→LUMO
	3,2142	385,74	0,05	34% HOMO-7→LUMO
				31% HOMO-5→LUMO
				17% HOMO-4→LUMO
	3,4705	357,25	1,48	68% HOMO→LUMO+2
	3,8882	318,87	0,05	31% HOMO-7→LUMO+2
				25% HOMO-5→LUMO+2
				25% HOMO-4→LUMO+2
				11% HOMO-1→LUMO+3
	4,0011	309,87	0,06	15% HOMO-1→LUMO+6
				53% HOMO→LUMO+6
	4,0272	307,87	0,68	17% HOMO-11→LUMO
				45% HOMO-10→LUMO
				22% HOMO-10→LUMO+1
				16% HOMO→LUMO+6
	4,5331	273,51	0,08	12% HOMO-15→LUMO
				16% HOMO-12→LUMO+2
				12% HOMO-8→LUMO+2

				11% HOMO-5→LUMO+2
				30% HOMO→LUMO+8
				18% HOMO→LUMO+12
	4,6298	267,79	0,04	19% HOMO-7→LUMO+12
				13% HOMO-4→LUMO+5
				10% HOMO-4→LUMO+13
				25% HOMO-2→LUMO+3
6	2,6729	463,86	0,68	29% HOMO-1→LUMO
				55% HOMO→LUMO
				16% HOMO→LUMO+1
	2,7144	456,77	0,17	51% HOMO→LUMO+1
	3,6075	343,69	1,49	10% HOMO-4→LUMO+3
				23% HOMO-1→LUMO+4
				63% HOMO→LUMO+5
	3,8491	322,11	0,19	21% HOMO-7→LUMO+2
				21% HOMO-4→LUMO+3
				52% HOMO-1→LUMO+4
	3,9432	314,42	0,04	15% HOMO-3→LUMO+1
				40% HOMO-2→LUMO+4
	3,9844	311,18	0,05	12% HOMO-2→LUMO+4
				59% HOMO-1→LUMO+5
	4,0267	307,90	0,47	12% HOMO-11→LUMO
				65% HOMO-11→LUMO+1
				10% HOMO-10→LUMO
				11% HOMO-7→LUMO+6

Résumé

Une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été réalisée sur un ensemble de complexes organométalliques mono, binucléaire à base de platine. Les résultats obtenus sur les complexes mononucléaires à base de platine révèlent que la longueur du chaînon π de carbone n'a qu'une influence mineure sur les propriétés électroniques mais affectent les propriétés spectroscopiques. Une étude entreprise sur des systèmes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ a montré que les excitations électroniques observées expérimentalement pour ces complexes sont dues une transition HOMO vers LUMO. Afin d'explorer la structure électronique d'un système qui comporte en son centre un métal de transition, l'information fournie par les spectres d'un seul composé n'est pas suffisante. On étudie une série de composés similaires, qui ont le même métal de transition

Mots clés: spectroscopie, théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT, structure électronique, platine.

A theoretical study based on density functional theory (DFT) was performed on several series of organometallic mono, binuclear platinum based complexes. The results on mononuclear platinum based complexes indicate that the length of the π carbon bridge in these systems has only a minor influence on the electronic properties but affect somewhat the spectroscopic properties. A study was conducted on systems $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ showing that the electronic excitations observed experimentally for these complexes are not a transition from HOMO to LUMO. Usually, the information gathered from spectra of a single compound is not sufficient to identify the most important influences determining its electronic structure. Historically, in order to collect more information on transition complexes, series of similar compounds with the same metal.

Keywords: spectroscopy, density functional theory, DFT, electronic structure, platinum