

ÉTUDES PHOTOPHYSIQUE DE COMPOSÉS
[*trans*-Pt(PR₃)₂(C≡CC₆H₄X)₂]
EN SOLUTION ET À L'ÉTAT SOLIDE

par

Gabriel Marineau Plante

Mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, mai 2018

Le 15 mai 2018

*le jury a accepté le mémoire de Monsieur Gabriel Marineau Plante
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Pierre D. Harvey

Directeur de recherche

Département de chimie

Professeur Armand Soldera

Codirecteur de recherche

Département de chimie

Dr. Alexandre Drouin

Évaluateur interne

Université Bishop's

Professeur Jérôme Claverie

Président-rapporteur

Département de chimie

SOMMAIRE

La conception de matériaux fonctionnels se voit donner une utilité grandissante avec les années, que ce soit dans les domaines de l'électronique organique ou inorganique, du stockage d'énergie, des piles à combustible ou encore du stockage de gaz.

Le but de ce travail est la conception et caractérisation de complexes de type [*trans*-Pt(PR₃)₂(C≡CC₆H₄X)₂] (R = Me, Et, Bu; X = H, OC₆H₁₃, OC₉H₁₉, OC₁₂H₂₅, OC₁₅H₃₁, SCH₃) pouvant potentiellement mener à des cristaux liquides luminescents. Ces complexes de structures plans carrées sont propices à la formation de phases liquides cristallines dues à leur faible niveau d'encombrement axial. Malheureusement, aucune phase liquide cristalline n'a été obtenue dans ce projet. Cependant nous rapportons les propriétés photophysiques particulièrement intéressantes à l'état solide à 298 et 77 K et en solution à 77 K pour les composés ciblés.

Le chapitre 1 traite de la théorie entourant la conception et classification des cristaux liquides, soit la terminologie et particularités structurales impliquées dans le domaine. Il sera aussi question de théorie sur la photophysique impliquée dans cette étude ainsi que quelques notions de base entourant les comportements thermiques des matériaux. Le chapitre 2 va se concentrer sur les procédures expérimentales, autant les synthèses que les caractérisations chimiques (IR, RMN) et structurales (DRX).

Les résultats expérimentaux obtenus sont séparés en deux parties. Au chapitre 3, une étude des propriétés photophysiques en solution et à l'état solide, 77 K et 298 K, des composés où X = H et SCH₃ et où R = Me, Et et Bu respectivement nommés **Me-H**, **Et-H** et **Bu-H** pour les composés où X = H et **Me-SMe** et **Et-SMe** pour les composés où X = SCH₃, est présentée en se concentrant sur la relation entre les conformations et le nombre de composantes retrouvées en décroissance d'émission. Ces conformations différentes sont définies par les angles diédraux formés par les plans aromatiques C₆H₄ et PtP₂(C≡C)₂. Il est important de noter que ces composés ont été utilisés comme modèles pour la série X = OC₆H₁₃, OC₉H₁₉, OC₁₂H₂₅, OC₁₅H₃₁ et aucun comportement mésogénique était attendu. Il a été démontré que dans un milieu rigide que ces complexes à l'état solide ou dans le 2-MeTHF à 77 K, présentaient plusieurs conformations chacune avec sa propre décroissance d'émission. De plus, certaines interactions intermoléculaires peuvent aussi causer l'apparition d'autres composantes.

Finalemment, le chapitre 4 présente les composés cibles originaux, c'est-à-dire ceux conçus dans le but d'obtenir des cristaux liquides. Pour ces composés le groupement PR_3 utilisé est toujours le PMe_3 et les groupements X vont être $X = OC_6H_{13}, OC_9H_{19}, OC_{12}H_{25}, OC_{15}H_{31}$, les composés sont nommés $[Pt]C_6$, $[Pt]C_9$, $[Pt]C_{12}$ et $[Pt]C_{15}$, respectivement. Pour ces composés il a été déterminé qu'un changement de phase solide-solide irréversible se produisait lorsque les composés $[Pt]C_9$, $[Pt]C_{12}$ et $[Pt]C_{15}$ étaient chauffés, *i.e.* un recuit. La distance inter-planaire est réduite après un traitement thermique et les temps de vie d'émission diminuent dû à l'augmentation des processus non-radiatifs de désactivation par interactions intermoléculaires (collisions intermoléculaires). De plus, le traitement thermique permet de relâcher la tension dans les chaînes alkyles, à la façon d'un recuit, et permet donc aux molécules de s'aligner de façon optimale, donc de se rapprocher, ce qui n'est pas possible lors de la précipitation rapide qui se produit pendant la partie synthèse.

Mots clés : platine, luminescence, état solide

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier mes superviseurs Prof. Pierre D. Harvey et Prof. Armand Soldera pour tout le support et la formation qu'ils m'ont fourni au cours de ce projet.

Je voudrais aussi remercier les membres et anciens membres du laboratoire professeur Pierre D. Harvey du qui m'ont aussi aidé à avancer en partageant avec grandes ouvertures leurs connaissances, incluant : Dr. Adam Langlois, Dr. Antoine Bonnot, Dr. Léo Bucher, Dr. Hu Lei, Dr. Gao Di, M. Frank Juvenal, M. Adrien Schlachter, M. Loïc Tanguy, M^{me} Isabelle Cantin-Savoie et M. Ahmed Soliman ainsi que les membres et anciens membres du laboratoire Soldera, incluant M. Clément Wespiser, M. Alexandre Fleury et M. Vincent St-Onge.

Je me dois aussi de remercier les professionnels qui m'ont aidé au fil des années, Dr. Daniel Fortin, responsable de la cristallographie du département de chimie ainsi que Mr. Carl St-louis et M^{me} Sonia Blais du centre de caractérisation des matériaux. Ainsi qu'un grand merci aux membres de mon jury Prof. Jérôme Claverie et Dr. Alexandre Drouin.

J'aimerais aussi remercier mon frère, David Marineau Plante et mes parents Daniel Plante et Line Marineau pour leur support tout au long de mes études ainsi que toute ma famille et mes amis qui ont été présent depuis le début.

Finalement j'aimerais remercier les organismes qui ont fournis le financement pour le projet, le conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), le centre Québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF) et l'université de Sherbrooke.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iv
Table des Matières	v
Liste des figures	viii
Liste des Tableaux.....	xi
Liste des équations	xii
Liste des abréviations	xii
INTRODUCTION	1
I.1 : Projet.....	1
I.2 : Les cristaux liquides	2
I.2.1 : Généralités	2
I.2.2 : Utilisation	3
I.3 : Platine	5
CHAPITRE 1 : THÉORIE	8
1.1 : Cristaux liquides.....	8
1.1.1 : Général	8
1.1.2 : Mésogène	10
1.1.3 : Mésophase	14
1.2 : Photophysique	15
1.2.1 : Général.....	15
1.2.2 : Règles de sélection.....	16
1.2.3 : Absorption	19
1.2.4 : Luminescence	20
1.2.5 : Fluorescence	23
1.2.6 : Phosphorescence	24
1.3 : Analyse photophysique	24
1.3.1 : Absorption	24
1.3.2 : Émission.....	27
1.3.3 : Excitation	28
1.3.4 : Temps de vie d'émission	29

1.4 : Composés Organométallique	31
1.4.1 : Général.....	31
1.4.2 : Émission induite par l'agrégation.....	32
1.4.3 : Platine	33
1.5 : Analyses thermiques	34
1.5.1 : Général.....	34
1.5.2 : Point de fusion	35
1.5.3 : Analyse thermogravimétrique.....	35
1.5.4 : Calorimétrie différentielle à balayage.....	36
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE	38
2.1 : Synthèse	38
2.1.1 : Ligands éthyyles	38
2.1.2 : Complexe platine	41
2.2 : Caractérisation.....	43
2.2.1 : Identification.....	43
2.3 : Instrumentation	49
2.4 : Données cristallographiques	50
CHAPITRE 3 : CONFORMÈRES DE [TRANS-PT(PR₃)₂(C≡CC₆H₄X)₂] EN MILIEU RIGIDE	51
3.1 : Introduction.....	51
3.2 : Synthèse des [<i>trans</i> -Pt(PR ₃) ₂ (C≡CC ₆ H ₄ X) ₂].....	51
3.3 : Résultats de photophysique et de cristallographie	52
3.4 : Conclusion.....	62
4.1 : Introduction.....	63
4.2 : Synthèse	64
4.3 : Résultats	64
4.3.1 : Cristallographie.....	64
4.3.2 : Analyse thermogravimétrique.....	67
4.3.3 : Calorimétrie différentielle à balayage et diffraction de rayon-X sur poudre.....	67
4.3.4 : Spectres d'émission et temps de vie	72
4.5 : Conclusion.....	77
CONCLUSION GÉNÉRALE	78

BIBLIOGRAPHIE	80
ANNEXE	85
Matériel	93
Caractérisation	94
Calculs DFT	115
Cristallographie	116
Résultats photophysique pour le CHAPITRE 2	124
Résultats photophysique pour CHAPITRE 3	133
Résultats des calculs DFT	140
Bibliographie	163

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structure des complexes <i>trans</i> -bis(alkynyl)bis(trimethylphosphine).....	1
Figure 2: Benzoate de cholestéryle (gauche) et du N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline (MBBA) (droite).	2
Figure 3: Schéma du fonctionnement d'une cellule TN.	4
Figure 4: Affichage de type TN sans éclairage intégré (gauche) et affichage de type IPS avec rétroéclairage (droite).	4
Figure 5: Mésogène d'or(I) par Fujisawa.	5
Figure 6: Mètre standard, alliage iridium-platine (12).	6
Figure 7: Exemple de complexe organométallique de Pt(IV) (14).	6
Figure 8: Structure générale de métallomésogène de platine (II).	7
Figure 9: Maille rhomboédrique à titre d'exemple.	8
Figure 10: Structure de SiO ₂ cristallin (A) et amorphe (B).	9
Figure 11: structure du N-(p-méthoxybenzylidène)-p-butylaniline (MMBA).	11
Figure 12: (A) micelles, (B) phase hexagonale et (C) phase lamellaire.	11
Figure 13: Exemple de structure de mésogènes discotiques (8).	13
Figure 14: Structure générale pour un mésogène «bent-core» (17).	14
Figure 15: Représentation des phases (A) nématique, (B) smectique A et (C) smectique C.	15
Figure 16: Diagramme de Jablonski d'états d'une molécule diamagnétique. Processus radiatifs (flèches) et non-radiatifs (lignes ondulées).	16
Figure 17: Photoisomérisation du but-2-ène.	16
Figure 18: Structure de la tétraphénylporphyrinezinc(II).	19
Figure 19: Spectre d'absorption d'une porphyrine de zinc dans le DCM.	19
Figure 20: Relation entre l'absorptivité des bandes d'absorption et les règles de sélection.	20
Figure 21: Spin possible, état singulet (gauche) et état triplet (droite).	21
Figure 22: Diagramme d'états (simplifié) et les constantes cinétiques de transitions électroniques.	22
Figure 23: Schéma d'un appareil d'absorption UV-visible à double faisceau.	27
Figure 24: Schéma d'un spectrofluoromètre.	29
Figure 25: représentation de la technique TCSPC.	30

Figure 26: Exemple de décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et fit (rouge).	31
Figure 27: Structure du ferrocène.....	32
Figure 28: Configuration électronique et état d'hybridation pour le Pt(II).....	33
Figure 29: Structure du <i>cisplantine</i>	33
Figure 30: Structure du sel vert de Magnus.	34
Figure 31: Structure d'un complexe de type pyridylpyrazolplantine(II) (14).	34
Figure 32: Schéma d'un appareil à analyse thermogravimétrique.....	35
Figure 33: Enthalpie de transition.	36
Figure 34: Exemple de thermogramme de DSC.	37
Figure 35: Cycle catalytique du couplage de Sonogashira.	38
Figure 36: synthèse des ligands éthylnes.	39
Figure 37: Synthèse des complexes de platine(II) désignés par les codes [Pt]C_n (n = 6, 9, 12, 15).	41
Figure 38: Spectre IR de [Pt]C₁₅ à titre d'exemple où l'on voit le pic d'intérêt à 2109 cm ⁻¹ (les spectres pour [Pt]C₆ , [Pt]C₉ et [Pt]C₁₂ sont placés en Annexe Figure A 21, Figure A 22, Figure A 23 et Figure A 24).	44
Figure 39: Spectre RMN ¹ H de [Pt]C₆ dans CD ₂ Cl ₂ ; l'agrandissement entre 1,90 et 1,65 ppm montre le signal provenant des CH ₃ des phosphines (les spectres pour [Pt]C₆ , [Pt]C₉ et [Pt]C₁₂ sont placés en Annexe Figure A 15, Figure A 17 et Figure A 19).....	45
Figure 40 : Spectre RMN ¹ H du précurseur [<i>cis</i> -bis(triméthylphosphine)dichloroplatinum(II)]; l'agrandissement entre 1,90 et 1,65 ppm montre le signal provenant des CH ₃ des phosphines.....	46
Figure 41: Spectre RMN ³¹ P pour [Pt]C₆ (les spectres pour [Pt]C₆ , [Pt]C₉ et [Pt]C₁₂ sont placés en Annexe Figure A 16, Figure A 18 et Figure A 20).	46
Figure 42: Spectre RMN ³¹ P pour le précurseur <i>cis</i> -[PtCl ₂ (PMe ₃) ₂].	47
Figure 43: Spectre RMN ¹³ C de [Pt]C₆ dans le CD ₂ Cl ₂	48
Figure 44: Spectre DEPT 135 pour le complexe [Pt]C₆ dans le CD ₂ Cl ₂	49
Figure 45: Structures et codes des complexes étudiés et plans utilisés pour le calcul des angles dièdres.	51
Figure 46: Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) pour le complexe Me-H en solution dans le 2-MeTHF à 77K (a), en solution dans le 2-MeTHF à 298K (b), à l'état solide à 77K (c) et à l'état solide à 298K (d).	52
Figure 47: Structure DRX pour Bu-H	54

Figure 48: Comparaison des diffractogrammes sur poudre expérimentaux (noir) et calculé à partir des structures cristallographiques (rouge), pour Me-H (gauche) et Bu-H (droite) (voir Annexe pour les diffractogrammes des autres composés, Figure A 35, Figure A 38 et Figure A 39).....	58
Figure 49: TRES pour Me-H (gauche) et Et-H (droite) à l'état solide à 298 K.....	60
Figure 50: Structure des complexes [Pt] avec chaînes alkoxy (n = 6, 9, 12, 15).....	63
Figure 51 : Arrangement cristallin de [Pt]C₆ à 172 K (haut). Modèle « Space filling » de deux molécules voisines de [Pt]C₆	65
Figure 52: Arrangement cristallin de [Pt]C₁₂ à 296 K (haut). Modèle « Space filling » des deux conformères de [Pt]C₁₂ à 296 K (bas).....	66
Figure 53: ATG de [Pt]C₁₂	67
Figure 54 : Patrons de DSC de [Pt]C₆ , [Pt]C₉ , [Pt]C₁₂ et [Pt]C₁₅ , entre 20-150 °C. Vitesse de balayage = 10 °C/min.....	68
Figure 55 : Comparaison des diffractogrammes de DRX sur poudre de [Pt]C₉ et [Pt]C₁₂ en dessous et au-dessus de leur température de transition.	69
Figure 56: Comparaison des diffractogrammes sur pour [Pt]C₁₅ avant et après chaque transition.	70
Figure 57 : Comparaison des diffractogrammes sur poudre de [Pt]C₆ (noir), [Pt]C₉ (rouge), [Pt]C₁₂ (bleu) et [Pt]C₁₅ (vert) à 298 K.....	72
Figure 58 : Comparaison des diffractogrammes sur poudre de [Pt]C₁₅ à 25 °C avant et après (2θ = 3,36°, d = 26,27 Å) traitement thermique à 120 °C pendant 2 h (gauche), et de [Pt]C₁₅ à 25 °C après le traitement thermique avec [Pt]C₁₂ à 25 °C et sans traitement thermique (droite). Il faut noter que [Pt]C₁₅ présente un diffractogramme différent ici qu'à la Figure 55 ce qui montre la présence de plusieurs phases cristallines obtenues après la synthèse, et donc précipitation rapide, mais qui rappelle le diffractogramme à 100 °C.....	72
Figure 59: Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de [Pt]C₆ dans le 2-MeTHF et à l'état solide, Les signaux à ~370 et ~450 nm sont la fluorescence et la phosphorescence, respectivement.	75
Figure 60 : Comparaison des émissions (gauche) et des décroissances d'émission (droite) de [Pt]C₆ , [Pt]C₉ , [Pt]C₁₂ , and [Pt]C₁₅ après traitement thermique (un traitement consiste à garder l'échantillon à 120 °C pour 1 h).....	76

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Exemple de composition possible pour des mésogènes calamitiques (8).....	13
Tableau 2: Temps de vie de phosphorescence en monocristal à 298 K ^a	54
Tableau 3: Temps de vie de phosphorescence en solution dans le 2-MeTHF à 77 K.	54
Tableau 4: Énergie total et angles dièdres des géométries optimisées par DFT pour Me-H	55
Tableau 5: Angles dièdres dans les complexes Me-H , Et-H , Bu-H , Me-SMe , et Et-SMe	56
Tableau 6: Temps de vie de phosphorescence poudre à 298 K.	57
Tableau 7: Angles dièdres des quatre géométries optimisées de Me-H	59
Tableau 8: Temps de vie de phosphorescence à l'état solide à 77 K.	61
Tableau 9: Distance entre les plans C ₆ H ₄ •••C ₆ H ₄ (d), l'angle ∠C-C≡C (°) et les angles dièdres. .	64
Tableau 10: Temps de vie d'émission à l'état solide à 298 K avant et après traitement thermique ^a	73
Tableau 11: Temps de vie d'émission à l'état solide à 298 K ^a	74

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1	16
Équation 1.2	16
Équation 1.3	16
Équation 1.4	17
Équation 1.5	17
Équation 1.6	18
Équation 1.7	18
Équation 1.8	19
Équation 1.9	22
Équation 1.10	22
Équation 1.11	22
Équation 1.12	23
Équation 1.13	23
Équation 1.14	26
Équation 1.15	30
Équation 1.16	31
Équation 1.17	36
Équation 1.18	36
Équation 1.19	36

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Me	Méthyle
Et	Éthyle
Bu	Butyle
MMBA	N-(4-méthoxybenzylidène)-4-butylaniline
ACL	Affichage à cristaux liquides
TN	«Twisted-nématique»
VA	«Vertical alignment»

IPS	«In-plane switching»
MLCT	«Metal to ligand charge transfer»
UV	Ultraviolet
THF	Tétrahydrofurane
AIE	Émission induite par l'agrégation
TGA	Analyse thermogravimétrique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
RMN	Résonance magnétique nucléaire
MOF	Metal-organic framework
TCSPC	Time-correlated single photon counting
IRF	Instrument response function
MEK	2-propanone
TMSA	Triméthylsilane acétylène
DCM	Dichlorométhane
TMS	Triméthylsilane
TBAF	Fluorure de tétra-n-butylammonium
TEBAC	Chlorure de benzyltriéthylammonium
CCM	Chromatographie sur couche mince
THT	Tétrahydrothiophène
TEA	Triéthylamine
DRX	Diffraction des rayons-X
TDDFT	Time-dependent density functional theory Théorie de la densité fonctionnelle dépendante du temps

INTRODUCTION

I.1 : Projet

La famille des composés de type [*trans*-Pt(PR₃)₂(C≡CC₆H₄X)₂] ([Pt], Figure 1) a été étudiée d'un point de vue photophysique pour la première fois dans les années 50 (1). Dans les années qui ont suivi, leurs propriétés ont été étudiées en plus grand détails (2), ce qui a mener à des applications dans le domaine des cristaux liquides (3), de l'optique non-linéaire (4), des diodes électroluminescentes (5) et des cellules photovoltaïques (6). Il est très simple de modifier les groupements *X* et *R* (Figure 1) afin de moduler les propriétés physiques et photophysiques de ces composées. L'inclusion de chaines alkyles *X* ou *R* permet de donner une certaine mobilité aux molécules en phase condensée, ce qui va permettre l'obtention de plusieurs structures cristallines distinctes, des composés liquides à température pièce (Cooper (2)) ou même des cristaux liquides (3).

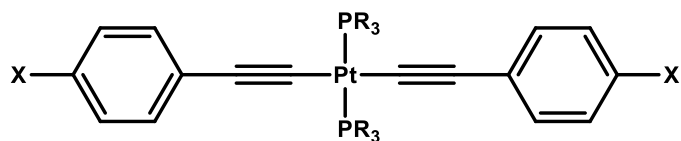


Figure 1: Structure des complexes *trans*-bis(alkynyl)bis(trimethylphosphine).

Le but principal de ce présent travail est d'investiguer les propriétés photophysiques de complexes pouvant potentiellement présenter des propriétés mésogéniques. Ces composés sont issus de synthèses connues, ce qui permet de concentrer nos travaux sur l'étude des propriétés photophysiques en solution et à l'état solide. Les composés choisis pour l'étude sont les *trans*-bis(alkynyl)bis(trimethylphosphine) où les *R* utilisés sont Me, Et et Bu et les *X* sont H, OC₆H₁₃, OC₉H₁₉, OC₁₂H₂₅, OC₁₅H₃₁, SCH₃. Bien que le but original ait été la conception de cristaux liquides, les composés synthétisés n'ont pas présenté de mésophase. Ce résultat a représenté une certaine surprise car les structures proposées présentaient des similarités avec celles de la littérature qui montraient un tel comportement. À partir de ce point, les travaux se sont donc concentrés sur les propriétés à l'état solide, soit en poudre ou en cristaux, d'un point de vue photophysique et de

leur comportement thermique. Il a été postulé que différents groupements X et R aurait pu avoir un impact notable sur l'obtention de cristaux liquides, ici luminescents, mais encore une fois, sans succès.

I.2 : Les cristaux liquides

I.2.1 : Généralités

Avant de continuer, il est important de comprendre comment ils ont été découverts et les termes qui leur sont associés. Les cristaux liquides ont été découverts lorsqu'il a été observé qu'en chauffant le benzoate de cholestéryle (Figure 2) un liquide opaque se formait avant d'obtenir un liquide transparent comme il est observé pour la plupart des solides lors de leur fusion. Cette observation fut la première ayant mené à l'étude des cristaux liquides et est attribuée à Friedrich Reinitzer (7), un botaniste autrichien, et fut faite en 1888 (7). Malgré la conception de plusieurs autres molécules qui présente des propriétés de cristaux liquides, il faut attendre un peu plus de 70 ans avant de finalement obtenir le MBBA (N-(4-méthoxybenzylidène)-4-butylaniline) (8) (Figure 2), qui va présenter ces propriétés à température pièce et qui va propulser la recherche sur l'affichage à cristaux liquides pour les 40 ans qui suivront. Avant cette découverte, la plupart des autres molécules qui formaient des cristaux liquides devaient être chauffées, souvent à plus de 100°C, ce qui les rendaient inutiles pour les applications dans la vie de tous les jours.

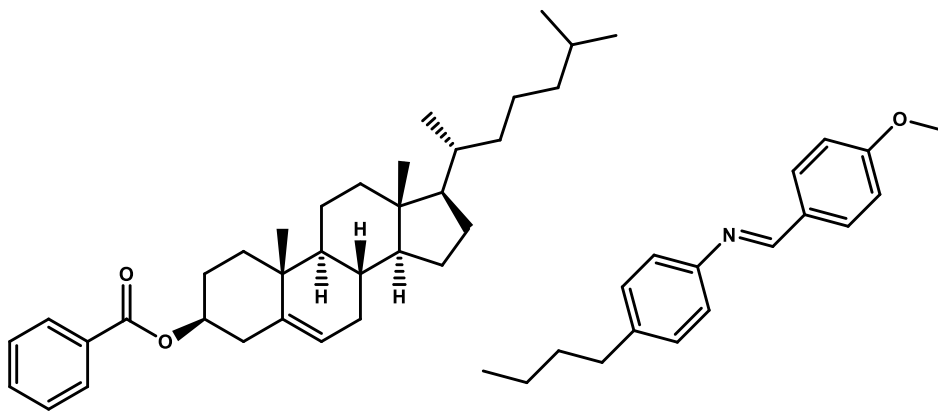


Figure 2: Benzoate de cholestéryle (gauche) et du N-(4-Méthoxybenzylidène)-4-butylaniline (MBBA) (droite).

En regardant les deux structures présentées à la Figure 2, on remarque rapidement les deux caractéristiques qui sont importantes pour que des phases liquides cristallines apparaissent soit, un cœur rigide et des longues chaînes flexibles. C'est en se basant sur ces concepts que les complexes présentés à la Figure 1 ont été conçu, le cœur rigide et plat de chaque complexe va rester le même mais les chaînes flexibles « R » vont varier en longueurs afin d'essayer de trouver un équilibre entre rigidité et fluidité pour finalement obtenir des cristaux liquides.

I.2.2 : Utilisation

Les cristaux liquides peuvent être utilisés pour différentes applications, de loin la plus connue est celles des systèmes d'affichages à cristaux liquide (ACL) mais ils sont aussi retrouvés dans certains types de thermomètre, par exemple pour les aquariums, et aussi dans les masques de soudure à assombrissement automatique (9). La technologie d'affichage la plus simple et la première utilisée à grande échelle est celle appelée « twisted-nématique » (TN) (10) ou nématique tordue. Cette technologie exploite la tendance naturelle des molécules utilisées à s'aligner de manière ordonnée et leur capacité à réagir à un stimulus, dans ce cas un champ électrique. Les molécules vont s'aligner en spirales qui pourront agir en tant que polariseur. Toutefois, sous un champ électrique il est possible de les aligner et ainsi perdre cet effet polarisant. Ces molécules peuvent donc être utilisés comme filtre électro-optique. En effet, une cellule contenant les molécules va d'abord être mise entre deux polariseurs croisés. Puis en absence de champ électrique, la lumière va traverser les cristaux liquides, puis frapper un miroir et va être réfléchié vers la source et refaire le chemin inverse, le miroir peut aussi être remplacé par une vitre pour permettre à la lumière de simplement passer à travers tout le système. Un observateur pourra donc voir à travers la cellule. Sous un champ électrique, la molécule ne polarisera pas la lumière, et celle-ci sera donc seulement polarisée par le premier polariseur et ne pourra pas traverser le deuxième. Un observateur verra alors la cellule comme noir (Figure 3). Ce type d'ACL nécessite une source externe de lumière. C'est le cas notamment de la plupart des calculatrices ou des montres, certains affichages vont ajouter une source de lumière derrière la surface réfléchissante, c'est le cas pour les téléphones, les télévisions et tout autre système qui fonctionne avec cette technologie et qui peuvent être utilisés dans des situations sans éclairage externe. D'autres technologies sont aussi répandues, notamment la technologie «vertical alignment» (VA) ou alignement vertical où les modes «allumé» et «éteint»

sont essentiellement inversés et «in-plane switching» (IPS) (9) ou changement en plan où les cristaux liquides sont parallèle aux électrodes. Ces deux dernières technologies sont généralement présentées comme supérieures à la TN étant donné qu'un angle de visionnement supérieur peut être atteint avec celles-ci. La Figure 4 montre un exemple de d'ACL de type TN noir et blanc sur une calculatrice en comparaison avec un affichage de type IPS sur un téléphone portable.

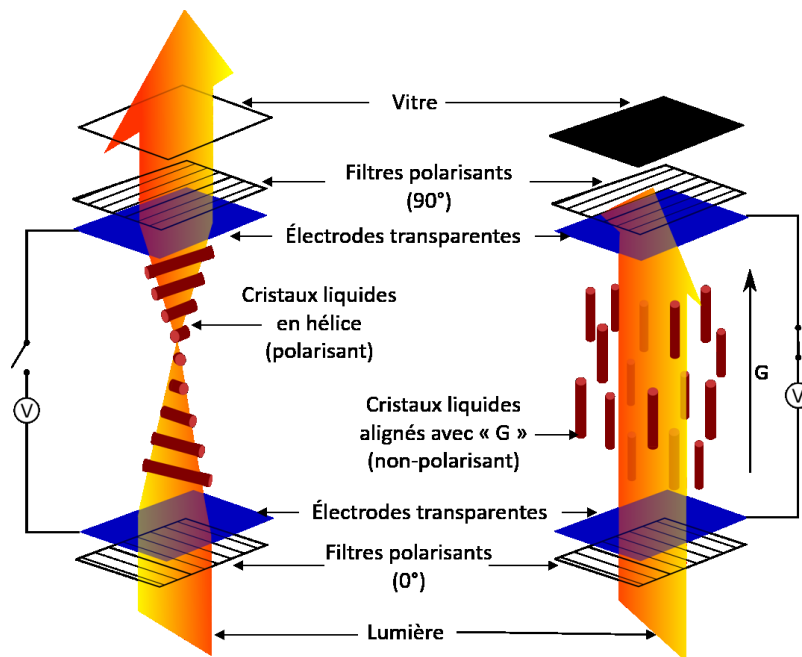


Figure 3: Schéma du fonctionnement d'une cellule TN.

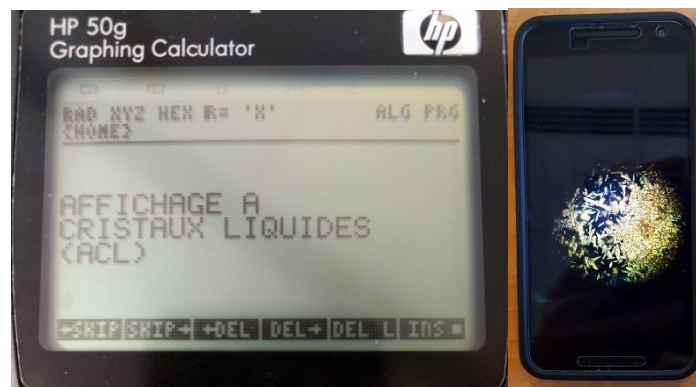


Figure 4: Affichage de type TN sans éclairage intégré (gauche) et affichage de type IPS avec rétroéclairage (droite).

Ces trois technologies présentent toutes le même problème, les cristaux liquides sont seulement utilisés comme filtre, et donc la lumière doit provenir d'une source externe. Pourtant il existe des cristaux liquides qui peuvent émettre leurs propres lumières, certains même de manière modulable. Fujisawa *et al.* (11) ont démontré que le composé d'or $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_{13})\text{Cl}]$ était un métallo-mésogène pouvant présenter de l'émission variant entre 420 et 460 nm (Figure 5).

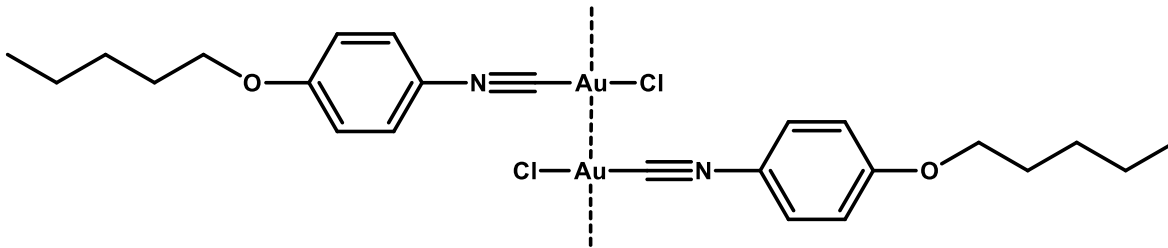


Figure 5: Mésogène d'or(I) par Fujisawa.

Ce cas précis n'est pas directement applicable à un affichage étant donné que les différentes longueurs d'onde d'émission sont régies par la distance $\text{Au}\cdots\text{Au}$ et que faire varier cette distance nécessite un changement entre une phase liquide cristalline et une phase cristalline. Cette variation de la longueur d'onde d'émission en fonction la distance provient de la nature de l'état excité. À courte distance, c'est un état triplet centré sur les métaux qui est le plus bas en énergie, et l'écart énergétique HOMO-LUMO varie avec cette distance. À longue distance, c'est plutôt un état de transfert du type MLCT (metal-to-ligand charge transfer) qui est plus bas énergétiquement et qui est indépendante de cette distance. Ainsi, ce travail montre tout de même qu'il est possible de moduler la longueur d'onde d'émission dans des composés potentiellement mésogéniques.

I.3 : Platine

Le platine métallique est bien connu pour sa rareté et son utilisation en joaillerie. En effet, les bijoux en platine sont prisés car le platine est résistant à la corrosion à température pièce, ce qui le rend préférable à l'argent qui ternit avec le temps et requiert plus d'entretien. Il est possible de l'oxyder à haute température par des réactifs comme les dihalogènes ou avec des oxydants forts tel que l'eau régale (mélange HNO_3/HCl), ces conditions sont évidemment très spécifiques ce qui fait du platine un matériau de choix. Ces propriétés du platine métallique le rendent utile comme

électrode, souvent utilisé dans les électrodes normales à l'hydrogène. De plus, comme le platine résiste à la corrosion, et est moins malléable que l'or, donc plus facile à manipuler, il est utilisé comme masse pour le kilogramme standard et fut aussi utilisé, en alliage avec l'iridium, pour le mètre standard jusqu'en 1960. L'iridium est ajouté pour augmenter la dureté du platine, l'alliage garde toutefois des propriétés chimiques similaires à celles du platine.

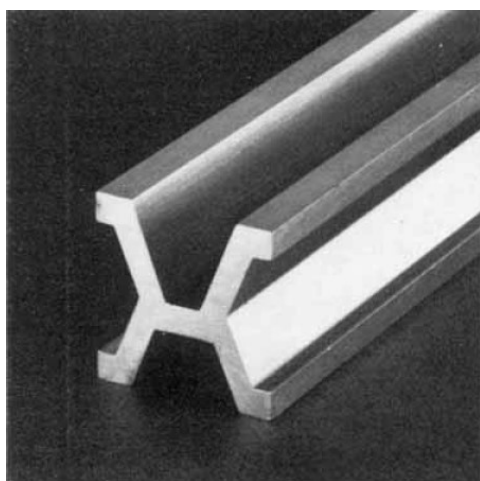


Figure 6: Mètre standard, alliage iridium-platine (12).

Le platine est très similaire chimiquement au palladium et est aussi plus stable dans son état d'oxydation II bien que le platine se retrouve fréquemment à l'état III et IV. L'état d'oxydation III est souvent attribué illégitimement aux halogénures tel que PtCl_3 qui est en fait un composé à valence mixte, soit un mélange 1:1 de Pt(II) et Pt(IV) (13).

Structuralement ce qui est important pour nous est la tendance du Pt(II) (Figure 8) à former des complexes plan carrés. Cette géométrie est propice à la formation de mésophase dû au peu d'encombrement axial du platine, la structure octaédrique des complexes de Pt(IV) n'est pas propice au rapprochement des cœurs rigides qui sont recherchés (Figure 7).

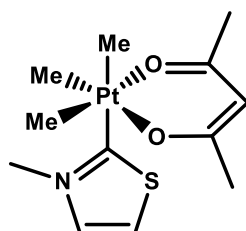


Figure 7: Exemple de complexe organométallique de Pt(IV) (14).

D'un point de vue photophysique, les complexes de platine de ce type ont déjà été explorés au sein du laboratoire du Prof. Harvey. En effet, des composés analogues peuvent être retrouvés, notamment, dans les travaux de Xiarong Wang (15) ainsi que d'Antoine Bonnot et Frank Juvenal (16). Des cristaux liquides de platine ont déjà été rapportés (3) mais jamais avec ce genre de structure, la contrainte ici est de permettre le rapprochement des cœurs rigides malgré la présence des phosphines. En prenant en exemple la Figure 8, on voit que le centre métallique est plat et que les ligands choisis offrent peu d'encombrement hors plan autour de celui-ci et que les chaînes flexibles sont loin du métal. Les phosphines, même les moins encombrantes, nuisent à la géométrie planaire du cœur rigide des molécules, ce qui rend les **[Pt]** plus encombrés stériquement que certaines autres molécules qui présentent des mésophases, tel que le MBBA.

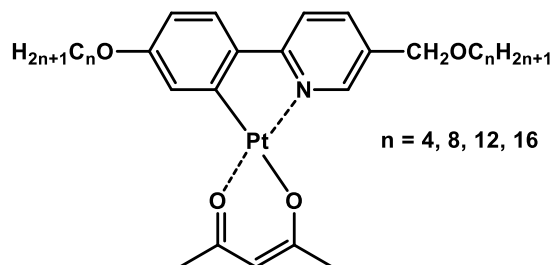


Figure 8: Structure générale de metallomesogène de platine (II).

Avant d'analyser les résultats obtenus et ce qu'ils signifient, il faut définir plus clairement les concepts qui seront utilisés lors de ce travail. Les concepts théoriques nécessaires à la compréhension des phases liquide cristallines, de la photophysique et de l'utilisation des métaux en chimie organométallique seront définis. Nous présenterons aussi des analyses thermiques qui seront utiles dans ce travail.

CHAPITRE 1 : THÉORIE

1.1 : Cristaux liquides

1.1.1 : Général

Pour comprendre ce que sont les cristaux liquides, il faut d'abord comprendre ce qui définit un solide, surtout un solide cristallin, et un liquide (8). Chaque phase va être définie par des paramètres qui leur sont spécifiques qui permettra de faire la distinction entre un solide et un liquide. Nous définirons ces deux phases afin d'introduire les fondements des cristaux liquides qui sont des phases entre les deux, d'où leur appellation spécifique : mésophase.

La phase solide, est une phase où les molécules ou atomes qui la composent sont tous relativement près les uns des autres et où les interactions entre chacun d'elles sont fortes. Elle se présente sous deux formes, amorphe ou cristalline. La phase solide d'intérêt dans ce travail est la phase solide cristalline. Dans un cristal, la corrélation est de longue portée, en partant d'un point il est possible de prévoir la probabilité de retrouver un atome dans chaque direction sur une distance importante. Un réseau cristallin est constant et prévisible, les atomes ou molécules sont fixés dans le système. Le système est défini par la forme de sa maille élémentaire, c'est-à-dire l'unité de plus petite taille qui va se retrouver périodiquement dans tout le cristal (Figure 9). Cela se traduit par une rigidité du système, un solide cristallin peut donc résister à une certaine force sans modification structurale.

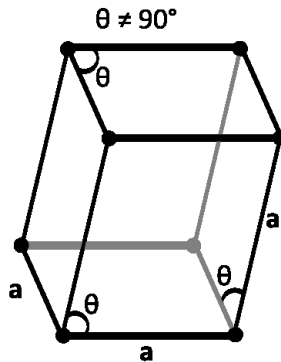


Figure 9: Maille rhomboédrique à titre d'exemple.

Il est aussi intéressant de noter qu'un solide peut aussi être amorphe plutôt que cristallin. Contrairement à un solide cristallin, un solide amorphe est généralement défini comme un solide qui ne présente pas d'organisation à longue distance. Les constituants sont dispersés de manière aléatoire mais les interactions entre chaque molécule sont suffisamment fortes pour que le réseau moléculaire reste fixe. Comme pour un solide cristallin, cela se traduit par une rigidité dans le système qui lui permettra, comme pour un cristal, de résister à une certaine force mécanique sans se briser. Le solide amorphe le plus commun est le verre (SiO_2) (Figure 10).

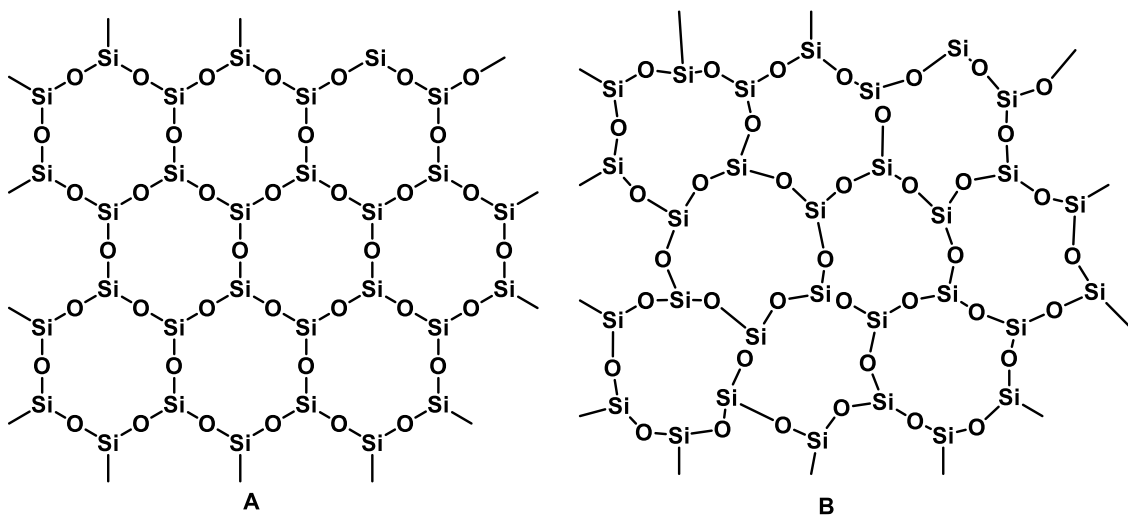


Figure 10: Structure de SiO_2 cristallin (A) et amorphe (B).

Ces concepts d'ordre ou de désordre dans un solide sont rattachés aux propriétés physiques et optiques des solides en question. Un solide amorphe, tout comme un liquide, est dit isotropique, c'est-à-dire que ses propriétés sont indépendantes de la direction d'observation. Autrement dit, une boule de verre va réagir de la même façon à un stimuli peu importe la direction. Un choque à gauche ou à droite aura le même effet et la boule semble identique peu importe l'angle selon laquelle on la regarde. Un solide cristallin, à l'exception des cristaux cubiques, va être anisotropique, le cristal sera plus facile à briser dans une direction spécifique et interagira différemment avec la lumière selon son angle d'incidence et même selon sa longueur d'onde.

En phase liquide, il n'y a aucune cohérence entre les molécules. Il est donc impossible d'y retrouver une structure et de prévoir si elle se retrouvera ailleurs dans le liquide. Dans un liquide, les interactions sont moins fortes que dans un solide, mais tout de même assez fortes pour permettre

une certaine cohésion entre les molécules. Cependant, leur position est aléatoire et les molécules peuvent bouger l'une par rapport aux autres, ce qui permet au liquide de s'écouler. Un liquide aura donc une certaine viscosité, ou résistance à l'écoulement, qui va lui être propre et qui sera dépendante de la température. Il est aussi important de noter qu'un liquide est isotropique. Ses propriétés ne sont pas directionnelles, de ce fait, dans un contexte d'étude de cristaux liquides, un liquide est souvent appelé liquide isotropique pour éviter la confusion.

La phase liquide cristalline va présenter quant à elle certaines propriétés d'un solide cristallin et certaines d'un liquide. On retrouve en même temps une cohérence entre les molécules, comme dans un cristal, et une fluidité qui permet aux molécules de bouger les unes par rapport aux autres. Ce qui permet d'obtenir des phases qui se situent entre le solide cristallin et le liquide, ces phases liquides cristallines sont appelées mésophases. Les mésophases sont anisotropes dû à l'orientation privilégiée des molécules. Les molécules qui les forment sont appelées mésogènes. Plusieurs types de phases vont être observées. Ces phases sont les phases nématique, smectique A et smectique C. Nous traiterons brièvement de différents types de mésogènes, lyotropique, thermotropique et métallotropique, ainsi que des formes de mésogènes, calamitique, discotique et «bent-core».

1.1.2 : Mésogène

Les mésogènes vont être classés selon deux caractéristiques, leurs formes et les conditions sous lesquelles ils vont former la mésophase. Toutes les mésogènes ont des points structuraux communs, c'est-à-dire un cœur rigide, d'où la cohérence du système viendra, et des chaînes flexibles, qui permettront la fluidité du système (Figure 11). C'est le rapport entre ces deux facteurs qui sera important pour l'obtention d'une mésophase. L'équilibre structurelle entre le cœur et les chaînes est très sensible, au même titre qu'une structure cristalline spécifique va être fortement dépendante de la structure chimique. De plus, une impureté ou des conditions mal contrôlées peuvent empêcher de former une mésophase.

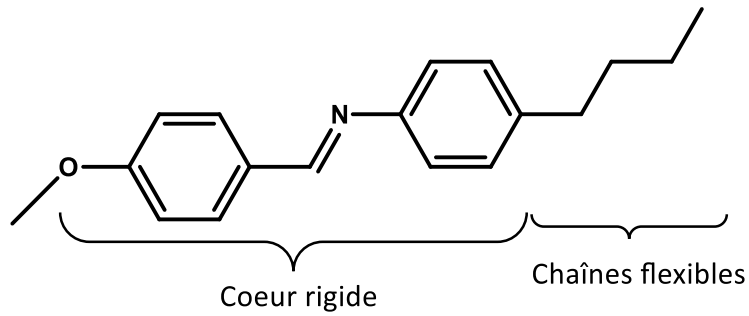


Figure 11: structure du N-(p-méthoxybenzylidène)-p-butylaniline (MMBA).

Ces conditions varient d'un type de mésogène à l'autre. Dans le cas des mésogènes lyotropiques l'apparition d'une mésophase va être dépendante de l'équilibre entre la queue hydrophobe et la tête hydrophile, la mésophase va ainsi être formée à l'intérieur d'une certaine gamme de concentration. C'est-à-dire qu'à une température donnée à certaine concentration en solution, les molécules vont présenter un certain ordre. C'est le cas du savon qui va former différentes structures ordonnées en solution dans l'eau. À une certaine concentration les molécules vont s'ordonner sous forme de micelles puis en cylindre qui formeront des structures hexagonales et finalement en structure lamellaire (Figure 12).

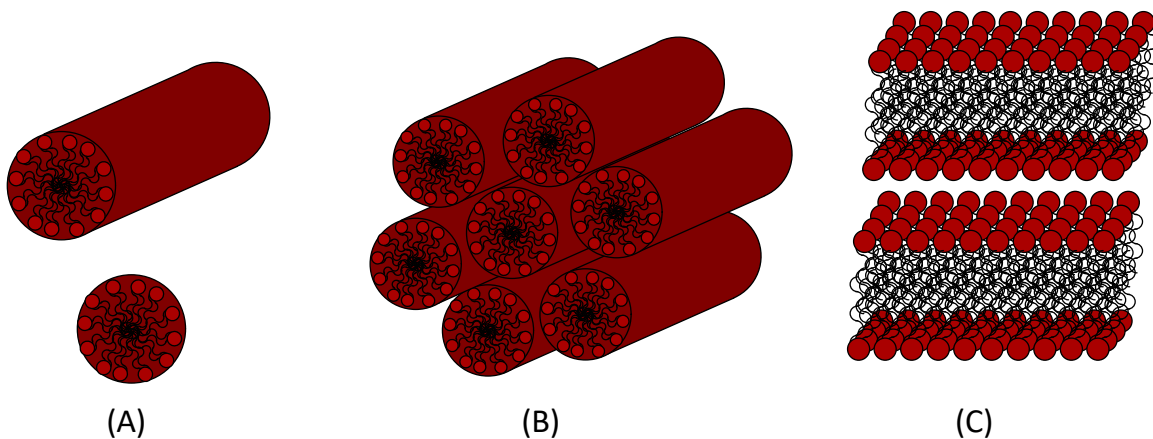


Figure 12: (A) micelles, (B) phase hexagonale et (C) phase lamellaire.

D'autres mésogènes vont former la mésophase à l'intérieur d'une certaine gamme de températures, ce sont des mésogènes thermotropiques, les mésophases obtenues vont être dépendante de l'équilibre entre les parties rigides et flexibles. Lorsque le mésogène, à l'état solide, est chauffé, il

va passer d'un solide à un liquide cristallin à un liquide isotrope, parfois plusieurs mésophases peuvent être observées en fonction de la température. Pour de nombreuses applications, la température à laquelle la mésophase est présente doit être proche de la température pièce. En prenant une télévision à cristaux liquide comme exemple, la phase doit être stable sur une gamme de températures variant de 15°C et 40°C pour permettre l'utilisation dans toutes les maisons ou les commerces.

Les mésogènes organométalliques ou qui sont des complexes de coordinations métallique sont appelés métallotropique, ce qui ne donne aucun indice sur les propriétés du composé mais qui précise la présence d'un ou plusieurs atomes métalliques dans leur structure.

Les mésogènes qui seront importants pour nous sont les mésogènes calamitiques, ces derniers ont une forme plane et linéaire s'apparentant à une tige, souvent présentés sous forme d'ovales allongés pour simplifier le dessin, c'est le cas du MMBA (Figure 11). De manière plus générale, ces mésogènes vont être de forme R-X-R', où R et R' vont soit être des phényles ou des cyclohexyles fonctionnalisés par des chaînes alkyles, alkoxy ou des petits groupements peu encombrants. Ces groupements vont permettre d'induire la flexibilité requise à la fluidité de la mésophase. Alors que les cœurs X vont apporter la rigidité requise pour l'organisation du système, ils seront constitués d'un ou plusieurs centres aromatiques qui permettront une interaction forte entre les molécules, sous forme d'empilement π (Tableau 1).

Il est intéressant de noter d'autres types de structures sont possibles. Notamment, les mésogènes discotiques, qui comme leur nom l'indique, peuvent s'apparenter à des disques. Ils vont aussi être composés d'un cœur rigide, souvent aromatique, plat et qui permet le rapprochement entre les molécules. La différence majeure avec les mésogènes calamitiques est que les mésogènes seront plutôt de type dendritique, c'est-à-dire que les chaînes flexibles vont partir du centre et partir dans plusieurs directions. Classiquement, des chaînes flexibles vont partir dans six directions différentes, les chaînes sont souvent toutes identiques de façon à former une molécule symétrique (Figure 13).

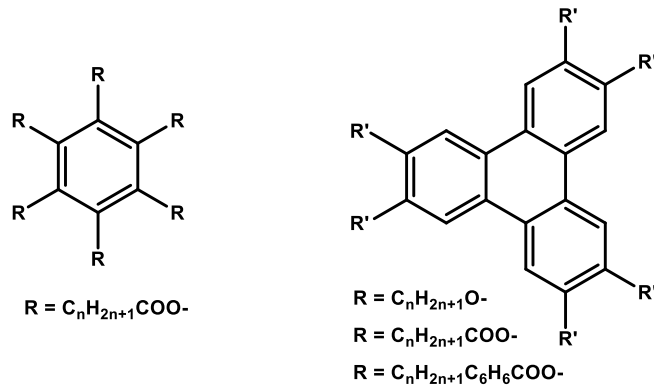


Figure 13: Exemple de structure de mésogènes discotiques (8).

Tableau 1 : Exemple de composition possible pour des mésogènes calamitiques (8).

R	X	R'
$-C_nH_{2n+1}$		R
$C_nH_{2n+1}O^-$		-CN
$C_nH_{2n+1}COO^-$		-Cl
$C_nH_{2n+1}OCOO^-$		-Br
		-F
		-NO ₂

Un autre type de mésogène est le mésogène «bent-core» ou «banane» (17), le cœur n'est pas linéaire mais plutôt courbé (Figure 14). Un peu comme pour les mésogènes calamitiques, les molécules vont pouvoir s'aligner en couche, cependant leur forme diminue la mobilité entre chaque molécule dans la couche. Leur étude est devenue commune dans les années 90 en raison de leurs

propriétés ferroélectriques et de la chiralité des mésophases obtenue. Ce type de mésogènes ne sera pas traité plus en détails.

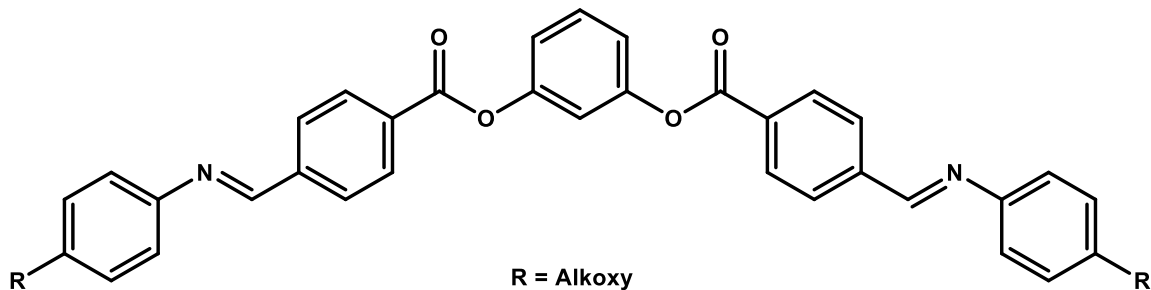


Figure 14: Structure générale pour un mésogène «bent-core» (17).

1.1.3 : Mésophase

Jusqu'ici, le terme mésophase a été utilisé pour décrire toutes les phases entre le liquide et le solide. Bien que ce soit exact, il existe en fait plusieurs types de mésophases. Elles sont classées par la façon dont les mésogènes vont s'organiser. Nous parlerons de trois mésophases différentes : la phase nématique, la phase smectique A et la phase smectique C, bien que d'autres phases existent. Toutes ces phases peuvent être observées avec des mésogènes calamitiques, qui seront le type de mésogènes utilisés préférentiellement dans les explications.

La phase nématique est caractérisée par un alignement préférentiel des molécules, selon un vecteur directeur n , mais aucune autre cohérence entre les molécules n'est observée. Les molécules vont pouvoir bouger à l'intérieur de la phase mais l'alignement va rester pratiquement constant, les phases nématiques ont une viscosité légèrement plus élevée qu'un liquide. La phase nématique peut seulement être atteinte si les mésogènes ne présentent aucune chiralité ou si la phase est composée d'un mélange racémique des deux énantiomères. Il est aussi important de noter que les mésogènes discotiques peuvent aussi présenter une phase dite nématique, toutes les molécules seront alignées préférentiellement de façon perpendiculaire au vecteur n (Figure 15).

Dans une phase smectique A, en plus d'avoir l'alignement selon n , les molécules seront disposées en couches. Il y a par conséquent 2 degrés d'ordre dans le système, l'alignement selon n et l'organisation en couche. À l'intérieur de chaque couche les molécules peuvent bouger les unes par rapport aux autres, elles agissent comme dans un liquide en restant alignées selon le vecteur n .

Chaque couche peut bouger par rapport aux autres mais encore une fois l'alignement selon n reste constant. La phase smectique C va présenter les mêmes caractéristiques que la smectique A mais le vecteur n ne sera pas perpendiculaire au plan, il se trouvera plutôt à un certain angle (θ) par rapport à la normale des couches.

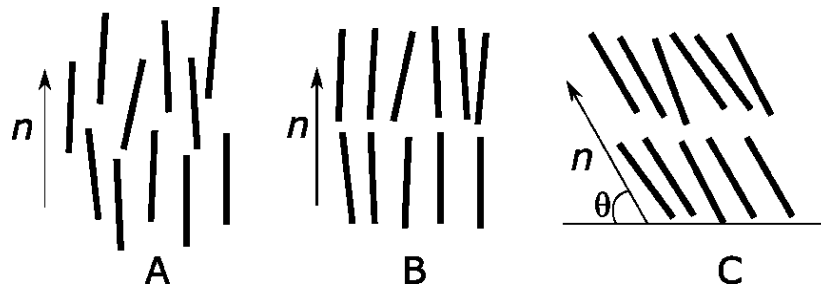


Figure 15: Représentation des phases (A) nématique, (B) smectique A et (C) smectique C.

1.2 : Photophysique

1.2.1 : Général

La photophysique (18, 19) étudie l'interaction entre une molécule et un photon en observant les phénomènes d'excitation et de relaxation (Figure 16). Seulement un processus d'excitation est étudié ici, l'absorption. En effet, quand un photon est absorbé par une molécule, cette dernière peut passer d'un état fondamental, S_0 , à un état excité, S_n . Une fois à l'état excité, plusieurs voies de relaxations sont possibles, les voies radiatives, tel que la fluorescence et la phosphorescence, et les voies non radiatives, tel que le croisement intersystème et la conversion interne.

Il est important de faire la distinction entre photophysique et photochimie. Dans le premier cas l'espèce excitée relaxe vers son état fondamental sans avoir subi de changement chimique (*i.e.* bris ou formation de liens chimiques) une molécule qui subit un processus photophysique est nommée un chromophore. Dans un procédé photochimique, l'espèce qui a absorbé le photon subira un changement chimique quelconque, tel que la photo-isomérisation par exemple.

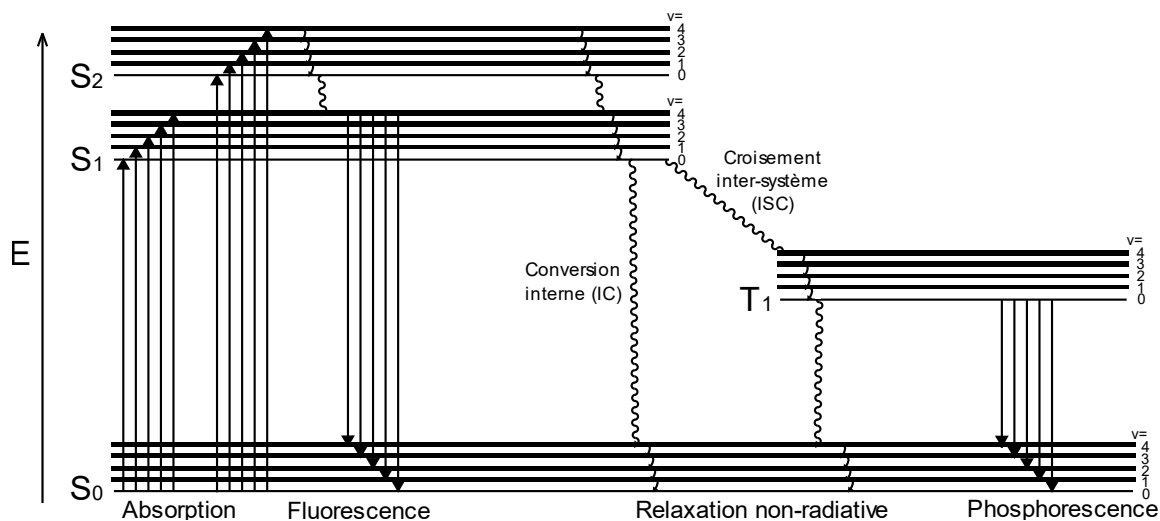


Figure 16: Diagramme de Jablonski d'états d'une molécule diamagnétique. Processus radiatifs (flèches) et non-radiatifs (lignes ondulées).

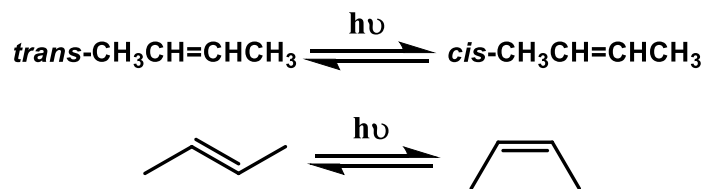


Figure 17: Photoisomérisation du but-2-ène.

Les équations 1.1, 1.2 et 1.3 représentent les trois processus photophysiques qui seront traités, l'excitation, via absorption d'un photon, la relaxation radiative et la relaxation non-radiative.



1.2.2 : Règles de sélection

Les règles de sélection permettent de savoir si une transition électronique est permise ou interdite. Une transition électronique permise par ces règles aura lieu alors qu'une interdite n'aura pas lieu.

Il est possible qu'une transition ne réponde que partiellement aux règles, cette dernière est dite partiellement permise. Il y a deux règles, la sélection par le spin (eq. 1.4) et la sélection par la symétrie (eq. 5), aussi appelée règle de Laporte.

$$\Delta S = 0 \quad [1.4]$$

$$\Delta l = \pm 1 \quad [1.5]$$

La sélection par le spin stipule qu'une transition entre deux états de multiplicités différentes est interdite. Les transitions de type singulet-singulet ou triplet-triplet sont permises mais les transitions singulet-triplet et triplet-singulet sont interdites.

La règle de Laporte quant à elle, dit qu'il faut un changement de symétrie de la densité électronique du chromophore. Autrement dit, une transition entre deux orbitales orthogonales est interdite. Les transitions de type $s \rightarrow s$ et $p \rightarrow p$, par exemple dans les atomes, sont donc interdites. Par définition, deux orbitales ayant le même nombre quantique l sont orthogonales alors que pour des transitions de type $s \rightarrow p$ ou $p \rightarrow d$ on observe que le changement de l est de 1, ces transitions sont donc permises par la symétrie.

Pour une molécule diamagnétique, l'état fondamental est l'état S_0 et le processus $S_0 \rightarrow T_1$ est donc interdit en tout temps. Cependant, une situation particulière permet de peupler l'état triplet et s'appelle l'effet d'atomes lourds. Les atomes lourds favorisent le croisement non-radiatif inter-système $S_1 \rightarrow T_1$ via un couplage spin-orbital (*i.e.* mélange des fonctions d'onde électroniques et de spin de façon que les états singulet et triplet ne sont plus purs et donc les règles de sélection deviennent moins rigoureuses) permettant de peupler l'état T_1 . Pour une molécule luminescente, cela se traduit aussi par la présence accentuée de transitions non-radiative $T_1 \rightarrow S_0$ et radiative $T_1 \rightarrow S_0$. Ainsi, l'intensité de la phosphorescence va augmenter car l'état triplet sera plus peuplé (par le processus $S_1 \rightarrow T_1$), et les durées de vie de phosphorescence diminuent (par les processus $T_1 \rightarrow S_0$).

En temps normal, il est possible de séparer les fonctions d'ondes électronique (ψ_e), vibrationnel (ψ_s) et de spin (ψ_e), selon l'approximation de Born-Oppenheimer qui dit qu'il n'y a aucun couplage entre le noyau (*i.e.* vibration) et les électrons et donc chaque fonction d'ondes peut être traitée

séparément. La probabilité de transition est généralement exprimée en couplant les trois composantes. Elle est décrite par l'équation 1.6 où μ représente la transition de moment dipolaire entre l'état de départ ($\psi_e\psi_v\psi_s$) et l'état final ($\psi'_e\psi'_v\psi'_s$).

$$P = \langle \psi_e\psi_v\psi_s | \mu | \psi'_e\psi'_v\psi'_s \rangle \quad [1.6]$$

En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer, les trois composantes sont séparées et les composantes vibrationnelles et de spin sont négligées (eq. 1.7), le terme de Frank-Condon, $\langle \psi_v\psi'_v \rangle$ et le terme de transition de spin sont égaux à zéro, $\langle \psi_s\psi'_s \rangle$.

$$P = \langle \psi_e | \mu | \psi'_e \rangle + \langle \psi_v\psi'_v \rangle + \langle \psi_s\psi'_s \rangle \quad [1.7]$$

Dans ces conditions, un couplage entre les fonctions d'onde électronique et vibrationnelle est considéré comme impossible et les transitions observées sont purement électroniques, ce qui est en fait rarement le cas. En oubliant le terme de Frank-Condon, $\langle \psi_v\psi'_v \rangle$, cette approximation permet de tenir compte uniquement des transitions permises, soit sans changement de spin. Autrement dit, l'approximation ne tient pas en compte la possibilité de croisement inter-système.

L'approximation ne peut donc plus être appliquée étant donné qu'il devient inexact de supposer que le terme de Frank-Condon est égale à zéro. Ce phénomène qui se traduit par l'apparition de pics de progressions vibroniques en spectroscopie d'absorption (comme l'épaulement vu à gauche de la bande de Soret du spectre de la porphyrinezinc(II) (Figure 18) à la Figure 19) et d'émission. Cette progression vibronique est le résultat du couplage entre les fonctions d'ondes électroniques $\langle \psi_e | \mu | \psi'_e \rangle$ et vibrationnelles, $\langle \psi_v\psi'_v \rangle$.

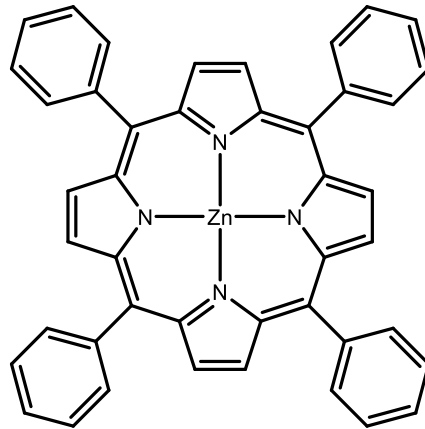


Figure 18: Structure de la tétraphénylporphyrinezinc(II).

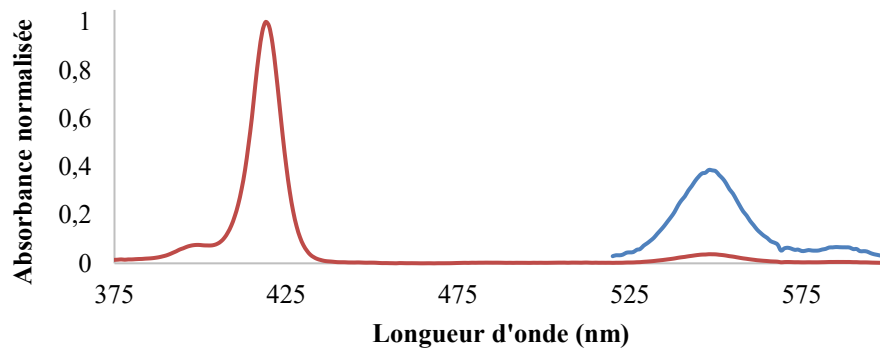


Figure 19: Spectre d'absorption d'une porphyrine de zinc dans le DCM.

1.2.3 : Absorption

La loi de Beer-Lambert (eq. 1.8) fait la relation entre la concentration d'un échantillon et son absorbance. Pour une molécule donnée, l'absorption sera toujours la même à une concentration donnée pour un chemin optique « b » fixe. De manière générale, les cellules utilisées ont une longueur de 1 cm mais il peut être nécessaire d'utiliser des cellules de longueurs différentes, la longueur de la cellule est définie comme « b ». Dans le cas des gaz des cellules de plus grandes tailles doivent être utilisées pour pallier la faible concentration de gaz dans cette dernière.

$$A = \epsilon bc \quad [1.8]$$

Le terme « c » est le plus simplement expliqué, à plus haute concentration une plus grande quantité de molécules sera disponible pour absorber la lumière. Étant donné que les termes « ϵ » et « b » sont connus et reste constants durant la mesure de l'absorbance « A », il est possible d'utiliser « A » pour déterminer la concentration d'un analyte connu en solution, le dosage par spectroscopie UV-visible est une technique largement utilisée.

Le terme « ϵ » est donc intrinsèque à la molécule, c'est le coefficient d'extinction molaire, et est propre à la molécule et dépendant de la longueur d'onde d'absorption. Ce terme peut être décrit simplement comme la capacité de la molécule à absorber la lumière d'une longueur d'onde donnée. La valeur de « ϵ » permet d'évaluer rapidement si une transition électronique est permise, partiellement permise ou interdite (Figure 20).

La mesure d'un spectre d'absorption permet d'observer les promotions électroniques dans un composé. Cette information va être nécessaire à la mesure d'autres propriétés photophysique, soit la mesure des spectres d'émission et d'excitation ainsi que pour la détermination des temps de vie à l'état excité.

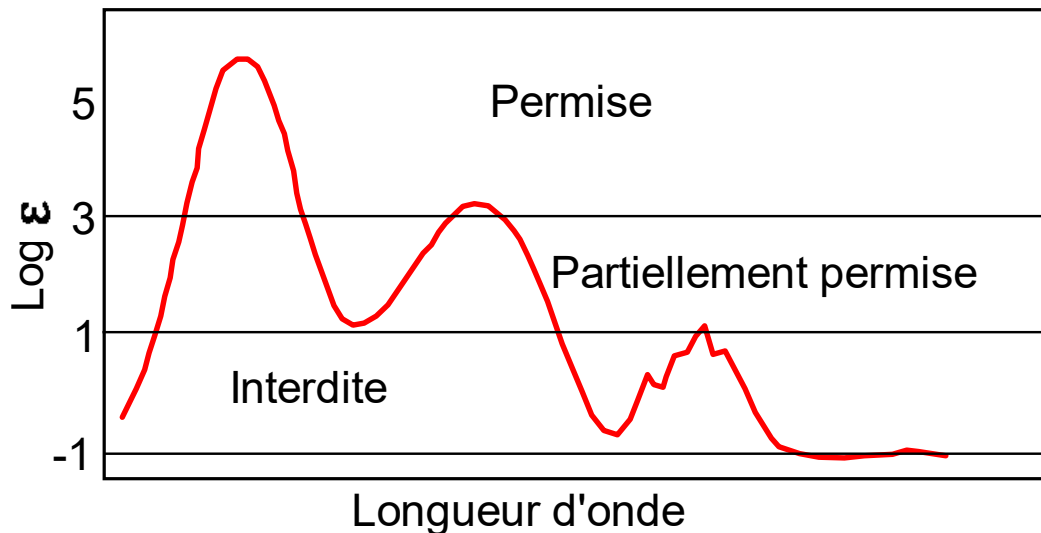


Figure 20: Relation entre l'absorptivité des bandes d'absorption et les règles de sélection.

1.2.4 : Luminescence

Comme mentionné plus tôt, il est possible pour une molécule excitée de relaxer de deux façons, émissive ou non-émissive, c'est-à-dire en libérant son excès d'énergie sous forme de photon ou

sous forme de chaleur, respectivement. La relaxation non-émissive, pour retourner à l'état fondamentale, est appelé conversion interne. Ce phénomène sera en compétition avec les phénomènes émissifs, typiquement de la fluorescence et la phosphorescence pour les molécules diamagnétiques. Souvent, le retour de la molécule excitée à l'état fondamental se fait par voies non-radiatives. Ainsi l'énergie acquise lors de l'absorption le photon est libérée en chaleur par voie d'une cascade descendante à travers les niveaux vibrationnelles, et le chromophore retourne à l'état fondamental. Un autre processus non-radiatif est le croisement intersystème. Dans certain cas il y aura un changement de multiplicité de la fonction d'ondes de spin et un état triplet, T_1 , sera peuplé. En temps normal, les deux électrons de la couche supérieure sont couplés ensemble, le spin total est donc égal à 0 correspondant à un seul degré de liberté de spin. L'état est dit singulet (S_n). Lorsqu'il y a découplage des électrons on obtient 3 degrés de liberté, soit $f-1$, 0 et 1, correspondant donc à un état triplet (Figure 21).

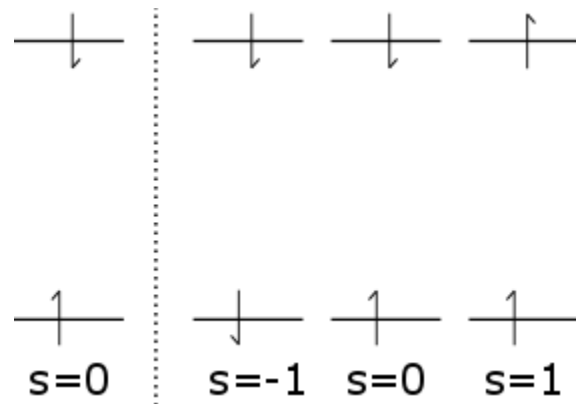


Figure 21: Spin possible, état singulet (gauche) et état triplet (droite).

Ces états deviennent importants lorsque que l'on regarde les processus émissifs, la fluorescence et la phosphorescence, qui sont la relaxation émissive de l'état S_1 et T_1 , respectivement (Figure 22). Pour ces deux processus, plusieurs propriétés vont être importantes, la longueur d'onde d'émission, le rendement quantique d'émission et le temps de vie à l'état excité, avant de d'expliquer la fluorescence et la phosphorescence, nous allons définir ces termes.

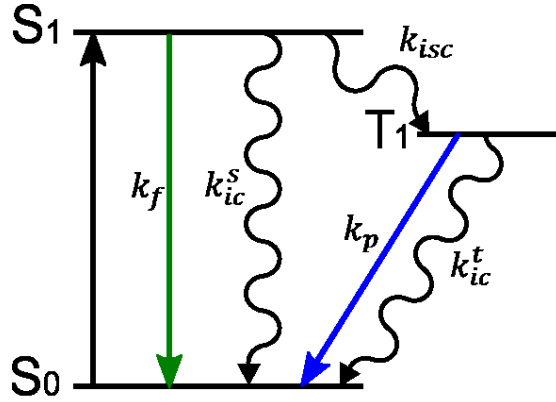


Figure 22: Diagramme d'états (simplifié) et les constantes cinétiques de transitions électroniques.

La durée de vie à l'état excité permet de savoir le temps moyen que passera une molécule dans son état excité avant de relaxer vers son état fondamental. La mesure du temps de vie peut aussi permettre de différencier la fluorescence et la phosphorescence d'une même molécule. En effet, la fluorescence ayant un temps de vie beaucoup plus court car la règle de sélection indique que ce processus radiatif est permis (sans changement de multiplicité entre les états impliqués). Les mesures de temps de vie sont aussi un moyen de déterminer le rendement quantique d'une molécule.

$$\tau_F = \frac{1}{k_{ic}^s + k_{isc} + k_F} \quad [1.9]$$

$$\tau_P = \frac{1}{k_{ic}^t + k_P} \quad [1.10]$$

Le rendement quantique d'émission est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par un échantillon. Cette valeur peut être déterminée pour la fluorescence, la phosphorescence et le croisement intersystème. Pour la fluorescence, le rendement quantique, noté ϕ_F , est le ratio nombre de photons émis par fluorescence / nombre de photons absorbés, et qui se traduit par le rapport entre la constante de vitesse de fluorescence et celles de toutes les voies radiatives et non-radiatives de relaxation partant de l'état S_1 .

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_{ic}^s + k_{isc} + k_F} = k_F \tau_F \quad [1.11]$$

De façon similaire, le rendement quantique pour le croisement intersystème, Φ_{isc} , est le rapport entre la constante de vitesse du croisement intersystème et celles de toutes les voies de relaxation partant de l'état S_1 .

$$\Phi_{isc} = \frac{k_{isc}}{k_{ic}^s + k_{isc} + k_F} = k_{isc}\tau_F \quad [1.12]$$

Pour le rendement quantique de phosphorescence, Φ_P , le principe est le même que pour la fluorescence mais en regardant l'état T_1 et non S_1 .

$$\Phi_P = \frac{k_P}{k_{ic}^t + k_P} = k_P\tau_P \quad [1.13]$$

1.2.5 : Fluorescence

Encore une fois, la fluorescence est la relaxation radiative sans changement de multiplicité entre l'état de départ et celui d'arrivée (LAK). Un chromophore émissif à son état excité S_1 peut relaxer vers son état fondamental, S_0 , de façon non-radiative ou radiative. Dans le deuxième cas il y a donc l'émission d'un photon, c'est de la fluorescence. Selon la règle de Kasha, la fluorescence a toujours lieu à partir de l'état excité de plus basse énergie, S_1 . Si une absorption permet de peupler un état de plus haute énergie, S_n (où $n > 1$), la molécule relaxera jusqu'à l'état S_1 avant d'émettre.

Bien que la fluorescence soit le processus inverse de l'absorption, $S_0 \rightarrow S_1$ opposé à $S_1 \rightarrow S_0$, la longueur d'onde de fluorescence est plus longue, moins énergétique, que la longueur d'onde d'absorption. Ce phénomène est appelé le déplacement de Stokes (18), il est dû à deux phénomènes. Le changement du moment dipolaire, entre l'état fondamental et excité, cause un réarrangement des molécules de solvant entourant le fluorophore. Une certaine énergie est associée à ce réarrangement, la molécule excitée peut fournir cette énergie ce qui se traduit par une différence entre l'énergie absorbée et l'énergie émise. L'autre facteur contribuant au déplacement de Stokes est un changement de géométrie de la molécule dans son état excité (ex. changement de conformation, tautomérisation, isomérisation, etc) ou formation d'excimères ou d'exciplexes. Ces

espèces présentent une fluorescence plus déplacée vers le rouge, causant ainsi un grand déplacement Stokes. Certaines propriétés sont caractéristiques de la fluorescence. Le temps de vie est assez court, traditionnellement le temps de vie est inférieur à 100 nanosecondes ($\tau_f < 100\text{ns}$). La bande de fluorescence est aussi placée plus vers le bleu pour une molécule donnée par rapport à la bande de phosphorescence, la transition $S_1 \rightarrow S_0$ étant plus énergétique que la transition $T_1 \rightarrow S_0$.

1.2.6 : Phosphorescence

Un autre phénomène qui peut se produire à l'état S_1 est le croisement intersystème, c'est-à-dire une transition non-radiative entre deux états excités de multiplicités différentes. La transition qui est importante ici est la transition $S_1 \rightarrow T_1$, soit de l'état singulet excité de plus basse énergie vers l'état triplet excité de plus basse énergie. Une fois l'état T_1 peuplé, on retrouve une situation similaire à un système excité à l'état S_1 , c'est-à-dire que la molécule peut relaxer par voie non-radiative, impliquant ainsi un second croisement intersystème $T_1 \rightarrow S_0$, ou par voie radiative, la phosphorescence $T_1 \rightarrow S_0$. La phosphorescence va alors être définie comme l'émission issue de la transition $T_1 \rightarrow S_0$, cette transition est marquée par une cinétique plus lente que la transition $S_1 \rightarrow S_0$ étant donné qu'il n'est pas favorable de recoupler les électrons pour arriver à un état singulet dû à la diminution du degré de liberté. De manière générale, la bande de phosphorescence sera placée plus vers le rouge par rapport à la fluorescence et le temps de vie de phosphorescence est plus long que pour la fluorescence, plutôt de l'ordre de la microseconde pour les composés avec un atome lourd ou plus long pour les molécules qui n'ont pas d'atome lourd (molécules organiques par exemple).

1.3 : Analyse photophysique

1.3.1 : Absorption

La spectroscopie d'absorption UV-vis est une technique pour déterminer quelles longueurs d'onde seront absorbées par un composé, ce qui est nécessaire pour la spectroscopie d'émission. L'absorptivité molaire va aussi être déterminée par cette méthode.

Les analyses vont généralement être faites en solution dans un solvant connu ou à l'état pur, soit en phase solide ou liquide dépendamment de l'état de l'analyte à la température d'analyse. Les mesures vont aussi être prises à température pièce, 298 K, et dans l'azote liquide, 77 K, afin d'observer la dépendance à la température des propriétés photophysiques. Pour les mesures à température pièce et en solution, l'échantillon va être mis en solution dans un solvant dont les propriétés sont connues et appropriées pour le soluté. Le choix du solvant va être important pour deux raisons. Premièrement, le composé doit être soluble dans le solvant, ce qui n'est généralement pas un problème étant donné que les concentrations utilisées pour les analyses sont très faibles. Il faut toutefois s'assurer que la dissolution soit complète pour que la concentration en solution soit connue avec précision et constante pendant toute l'acquisition du spectre puisque l'absorbance, A , est dépendante de la concentration. L'autre propriété du solvant qui va être importante est son propre spectre d'absorption. Si le solvant absorbe trop fortement à des longueurs d'onde d'intérêt, notamment dans la région UV, il ne pourra probablement pas être utilisé. Par exemple le dichlorométhane, l'eau ou le 2-méthyltétrahydrofurane, vont être transparents dans le visible mais vont commencer à absorber très fortement dans l'UV, ce qui peut être un problème. Les appareils corrigent automatiquement pour ce genre de problèmes mais il est tout de même préférable d'éviter que le solvant et l'analyte soit en compétition afin de minimiser l'influence du solvant sur la mesure. La concentration de l'analyte en solution doit être assez faible pour assurer la linéarité de la loi de Beer-Lambert. À une trop grande concentration il devient impossible d'assumer que chaque molécule est isolée des autres, arrivé à ce point l'absorbance va cesser de progresser de manière linéaire, ce qui peut causer un biais dans l'analyse. De manière générale, la concentration, c , est ajustée pour obtenir une absorbance de 1 (parcours optique), ce qui assure aussi que l'absorbance reste dans la plage de détection de l'appareil. Pour les analyses en solution à 77 K, les mêmes critères vont être importants mais un autre critère très important s'ajoute, le solvant doit former un verre transparent à basse température afin de minimiser les phénomènes de diffusion de la lumière. Souvent les solvants usuels vont former un solide cristallin comme de la neige ou de la poudre à basse température, c'est le cas notamment de l'eau et du dichlorométhane, et la lumière n'arrivera à bien pénétrer ou traverser l'échantillon à cause de la trop forte diffusion. Le solvant de choix dans la plupart des cas est le 2-méthyltétrahydrofurane qui est à la fois un excellent solvant pour beaucoup de composés et qui va former un verre à 77 K.

L'appareil fonctionne en envoyant de la lumière d'intensité et de longueur d'onde connue (I_0) à travers l'échantillon et il mesure la quantité de lumière qui traverse l'échantillon (I). Cette quantité s'appelle la transmittance et elle est ensuite convertie en absorbance (eq. 1.14). En mesurant l'absorbance d'un échantillon à différentes concentrations il est aussi possible avec de déterminer l'absorptivité molaire d'un composé, ϵ , puisque $A = \epsilon \cdot l \cdot c$.

$$A = -\log(T) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad [1.14]$$

Dans un appareil à deux faisceaux (Figure 23), la lumière utilisée doit être monochromatique, c'est-à-dire d'une seule longueur d'onde puisque le détecteur va sonder une seule longueur d'onde à la fois. Pour ce faire, une source de lumière blanche passe par un monochromateur afin de sélectionner la longueur d'onde requise pour l'analyse. Cette lumière va traverser un échantillon et une cellule de référence puis va être envoyée au détecteur de type tube photomultiplicateur. Ce type d'appareil sonde seulement une longueur d'onde à la fois. Afin d'obtenir un spectre sur la plage d'analyse voulue des acquisitions doivent donc être faites à plusieurs longueurs d'onde, typiquement tous les nanomètres pour un temps d'acquisition de 1 seconde. Dans un appareil avec une barrette de diodes comme détecteur, la lumière est envoyée directement sur l'échantillon et le détecteur permet d'avoir l'intensité à chaque longueur d'onde. Dans notre cas, l'appareil à barrette de diodes est utilisé pour les analyses en solution à basse température, la vitesse d'acquisition (0.1 seconde) facilite les analyses à basse température à cause des bulles d'azote qui passent devant le détecteur au cours de la mesure.

Il est aussi possible de faire des analyses d'absorption à l'état solide. Toutefois, les mesures ne peuvent pas être facilement prises en faisant passer la lumière à travers l'échantillon pour les raisons de diffusion, la méthode utilisée sera plutôt par réflectance. En conséquence, la loi de Beer-Lambert n'est pas suivie mais la position des bandes reste tout de même utile à connaître. En mode réflectance, l'échantillon est coincé entre deux disques de quartz et est inséré dans une chambre blanche et la lumière est envoyée sur l'échantillon. Le détecteur permet de trouver la différence entre la lumière qui sort de la chambre blanche avec une référence connue et de la chambre avec l'échantillon (Figure 23). Cette technique permet d'obtenir par réflectance le spectre d'absorption d'un composé à l'état solide. Un support à échantillon gelé à 77 K peut aussi être utilisé pour

obtenir le spectre à basse température. Un spectre à l'état solide est utile lorsqu'il y a des interactions intermoléculaires susceptibles d'affecter l'absorbance du composé. De plus, du fait que la loi de Beer-Lambert n'est pas suivie, il est souvent possible de voir apparaître des bandes associées aux transitions $S_0 \rightarrow T_1$. Ce résultat permet donc de localiser l'état triplet en absence de phosphorescence.

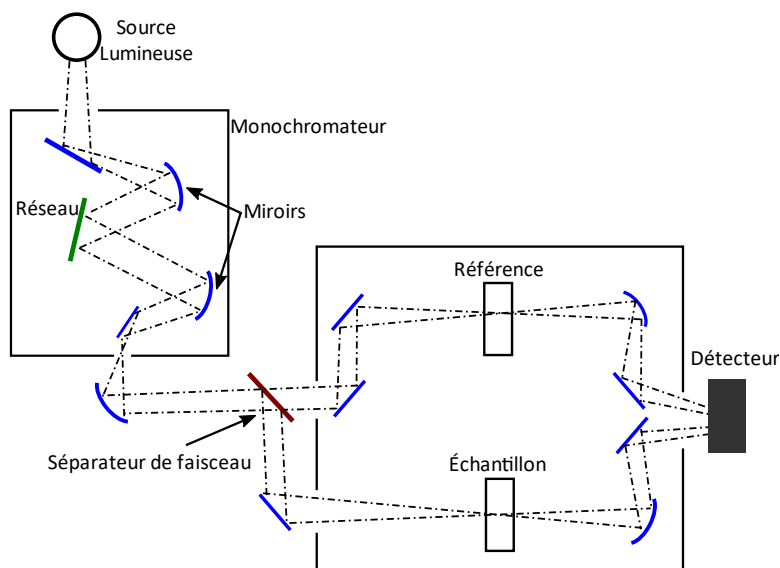


Figure 23: Schéma d'un appareil d'absorption UV-visible à double faisceau.

1.3.2 : Émission

La spectroscopie d'émission permet de savoir quelles lumières seront émises lors des processus de fluorescence et de phosphorescence. Il est possible de faire les analyses dans les mêmes conditions que pour les mesures d'absorbance. La seule différence est que pour l'état solide, le composé est déposé à l'intérieur d'un tube, soit un capillaire ou un tube RMN. Les choix du solvant seront faits suivant la même logique que pour l'absorption, c'est-à-dire une bonne solubilité du composé étudié dans le solvant et le solvant ne doit pas absorber de lumière dans la plage étudiée. De plus, pour toute mesure d'émission il est important de travailler dans un milieu sans oxygène. L'oxygène va offrir une voie de désactivation non-radiative supplémentaire, ce qui aura pour effet de réduire artificiellement l'intensité d'émission et le temps de vie de phosphorescence.

L'analyse consiste à exciter un échantillon avec une lumière monochromatique connue, et à mesurer l'intensité de la lumière émise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. La longueur d'onde d'excitation va être choisie parmi celles qui ont été observées en spectroscopie d'adsorption UV-visible, normalement au sommet d'une bande ou n'importe quelle autre position où la lumière est absorbée par le composé. La lumière émise passe par un autre monochromateur (appelé réseau) situé à 90° par rapport à l'échantillon pour finalement atteindre le détecteur (Figure 24). Le monochromateur placé sur le côté émission permet de bien sonder une longueur d'onde à la fois et d'éliminer la lumière qui pourrait provenir de la diffusion de la lampe sur la cellule photophysique. Ce problème est surtout présent lorsqu'un contenant rond est utilisé comme les tubes RMN et les capillaires. Toutes ces précautions vont ainsi permettre d'avoir un spectre avec une meilleure définition et sans interférences de sources externes.

1.3.3 : Excitation

Un spectre d'excitation est mesuré essentiellement de manière inverse au spectre d'émission. La lumière est dirigée vers l'échantillon et son émission est détectée par le détecteur à une longueur d'onde fixe. Le balayage se fait du côté de l'excitation (i.e. c'est le monochromateur d'excitation qui tourne) sur une plage de longueur d'onde inférieure à l'émission, notamment dans la plage où l'échantillon absorbe la lumière. Cette analyse donne un spectre qui devrait pouvoir se comparer à un spectre d'absorption. Ainsi l'analyse permet de voir pour quelles longueurs d'onde d'excitation le composé va émettre à l'opposé de la spectroscopie d'émission qui permet de voir quelles longueurs d'onde sont émises pour une excitation donnée (Figure 24).

En temps normal le spectre d'excitation est superposable avec le spectre. Si ce n'est pas le cas, alors on en conclut que l'espèce qui a absorbé n'est pas la même que celle qui émet. Ce test est donc important. Par exemple, ce comportement va être retrouvé notamment si un transfert d'énergie ($D^* + A \rightarrow D + A^* \rightarrow D + A + \text{émission}$; D = donneur, A = accepteur) entre deux chromophores est efficace. En spectroscopie UV-visible l'absorption des deux chromophores va être observée alors qu'en spectroscopie d'excitation seulement l'émission de l'accepteur d'énergie sera observé. Cela s'explique par le fait que le chromophore donneur d'énergie va transférer son énergie à l'accepteur de manière non radiative et c'est l'accepteur qui va émettre un photon. Une autre possibilité est la formation d'un excimère, une espèce qui existe seulement à l'état excité,

comme l'absorption est une analyse de l'état fondamental il sera impossible d'observer la présence d'un excimère, cependant comme le signal pour un spectre d'excitation provient de l'état excité, la présence d'un excimère va pouvoir être observé.

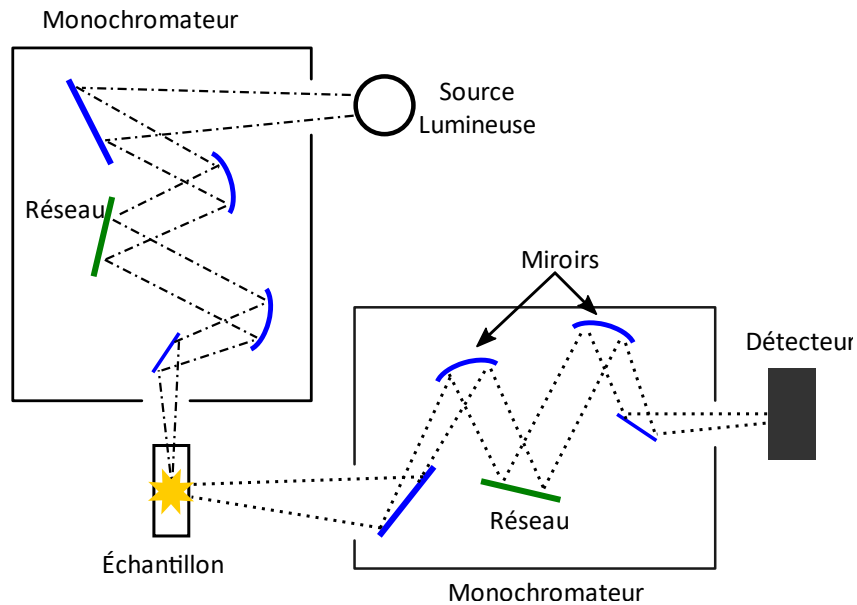


Figure 24: Schéma d'un spectrofluoromètre.

1.3.4 : Temps de vie d'émission

Une autre mesure importante pour la caractérisation photophysique des matériaux est la mesure du temps de vie des états excités singulet et triplet. Comme le terme l'indique, le temps de vie nous renseigne sur le temps moyen auquel le chromophore va rester à l'état excité. Il est possible de mesurer l'intensité de la fluorescence et de la phosphorescence qui est proportionnelle à la population relative, en fonction du temps après l'excitation. Les appareils peuvent fonctionner essentiellement de deux façons pour déterminer le temps de vie. D'abord, il y a la technique comptage de photon unique corrélé dans le temps (Time-correlated single photon counting (TCSPC)) et il y a la graduation multicanal (multi-channel scaling). Les deux techniques permettent d'obtenir la même information.

Par TCSPC, une impulsion lumineuse, typiquement en utilisant un laser, est envoyée à l'échantillon pour faire passer le composé étudié à l'état excité. Le temps entre l'impulsion et le moment auquel un photon va être détecté et enregistré (Figure 25). Ainsi à chaque impulsion un photon va être

détecté et enregistré selon le temps entre l'impulsion et la détection, le processus va être répété jusqu'à ce que le maximum d'intensité atteigne un seuil défini par l'utilisateur. Les temps de vie sont déterminés en appliquant une fonction mathématique (eq. 1.15) à la décroissance ($R(t)$), où B est un facteur pré-exponentiel propre à l'appareil, t est la fenêtre temporelle utilisée lors de la mesure, τ_i est un ensemble fixe de temps de vie et N est le nombre de τ_i qui doit être utilisé.

$$R(t) = \sum_{i=1}^N B(\tau_i) e^{-t/\tau_i} \quad [1.15]$$

Le multi-channel scaling fonctionne de façon similaire, cependant plus d'un photon pourra être détecté à chaque impulsion. Une vague de photons va être détectée à chaque impulsion et chaque photon va être mis dans un canal temporel et ainsi une distribution de données étalant le nombre de photons détectés en fonction du temps va être obtenue. Comme plusieurs photons peuvent être comptés en même temps, cette technique est souvent plus rapide que la TCSPC pour une fréquence d'impulsion similaire.

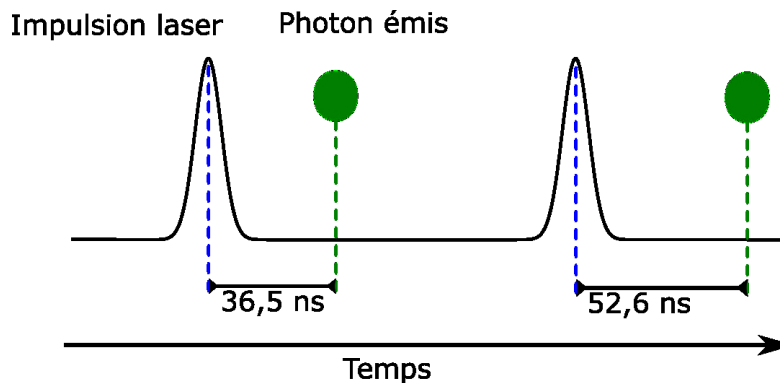


Figure 25: représentation de la technique TCSPC.

Peu importe la technique d'analyse utilisée, les temps de vie sont obtenus en faisant corrélérer une, ou plusieurs, fonction exponentielle à la distribution de donnée obtenue lors de l'analyse. La qualité de la corrélation est exprimée par χ^2 , la valeur visée pour χ^2 est de 1 et si la valeur s'éloigne significativement de 1 la corrélation doit être refait en utilisant des paramètres différents. Afin d'obtenir des résultats fiables, il est préférable de mesurer le temps de réponse de l'appareil dans

les conditions actuelles d'utilisation (IRF, Instrument Response Function) (Figure 26), de cette façon il va être possible de différencier les photons émis par l'échantillon des photons résiduels de la lampe. Lorsque qu'un chromophore présente plusieurs temps de vie il devient nécessaire de savoir la contribution de chaque composante qui est donnée par le pourcentage d'intensité $f\%$ (eq. 1.16).

$$f\% = \frac{B_i \tau_i}{\tau(B_i \tau_i)} * 100 \quad [1.16]$$

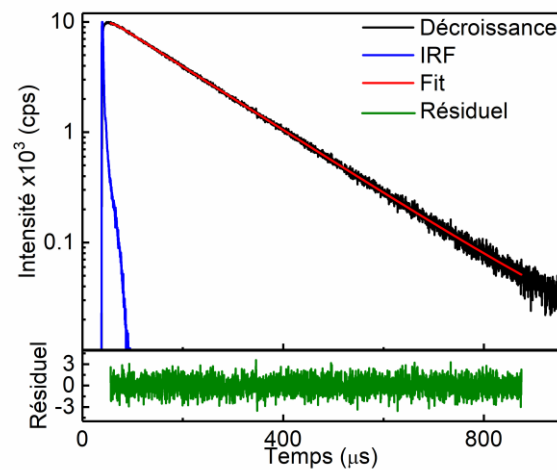


Figure 26: Exemple de décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et fit (rouge).

1.4 : Composés Organométallique

1.4.1 : Général

Les métaux de transitions (13), principalement ceux des groupes 3 à 11 du tableau périodique, sont par définition les métaux dont les orbitales d ne sont pas complètement remplies. Cette définition exclut le zinc, le cadmium et le mercure bien que ceux-ci puissent aussi former des liaisons de coordinations, ce sont des exemples de métaux avec la configuration électronique d^{10} à l'état d'oxydation 0, +1 et +2 et ont donc leur couche d rempli. Comme mentionné plus tôt, les métaux de transition peuvent former des liens de coordination avec divers ligands, ces composés sont appelés complexes de coordination ou complexes de transition. Un lien de coordination est formé lorsqu'un ligand remplit une orbitale d vide d'un métal (Figure 27).

Un ligand peut être n'importe quel atome ou molécule qui va avoir la capacité de partager ses deux électrons libres pour former le lien avec le métal. On retrouve des ligands inorganiques, tel que Cl⁻, H₂O et NH₃ et des ligands organiques, tel que le (THF) tétrahydrofurane ou les porphyrines. Il est maintenant important de faire la différence entre un complexe de transition avec des ligands organiques et un complexe organométallique. Le complexe de transition formera ses liens entre le métal et des hétéroatomes, notamment l'azote ou le soufre, alors que dans un complexe organométallique il y aura un lien de coordination entre le métal et un atome de carbone ou un hydrure (H⁻). C'est le cas pour des complexes comme les métallocènes, dont le plus commun, le ferrocène, est généralement reconnu comme le premier complexe pour lequel le terme organométallique a été utilisé. Le ferrocène par exemple (Figure 27), montre clairement les liaisons entre les cyclopentadiényles et le fer. Dans ce travail, le métal de transition utilisé est le platine(II) offrant, selon l'expérience, une chimie permettant facilement la conception de composés planaires et luminescents.

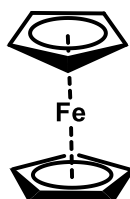


Figure 27: Structure du ferrocène.

1.4.2 : Émission induite par l'agrégation

Un concept pertinent dans le cadre du projet est la possibilité d'émission induite par l'agrégation (AIE). Il s'agit d'une émission qui est issue d'une interaction entre deux ou plusieurs molécules. Souvent observée à l'état solide, l'émission va être différente (généralement beaucoup plus intense) de l'émission en solution pour une même molécule, étant donné que les processus non-radiatifs associés à des rotations libres sont bloqués ou ralentis dans l'état solide. Ce concept est pertinent car les composés du platine(II) étudiés dans ce travail comportent deux liens Pt-C conduisant aussi à des conformations différentes selon des conditions de milieux.

1.4.3 : Platine

Le platine est considéré comme un métal précieux au même titre que l'or ou l'argent. Il est d'ailleurs dispendieux. Cependant, outre ses utilisations dues à son apparence et sa rareté, le platine joue un rôle industriel et environnemental important, notamment dans les catalyseurs de voitures, et présente des propriétés chimiques intéressantes pour ce projet. En relation directe avec ce travail, le platine est un métal de transition lourd et donc sujet à promouvoir l'effet d'atome lourd et permettre la population de l'état triplet.

La configuration électronique du platine est $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^8 6s^2$. Les deux états d'oxydation les plus communs sont Pt(II) et Pt(IV). Le platine(II) est de configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^8 6s^0$, ce qui laisse une orbitale d vide. Le platine(II) adopte systématiquement un état d'hybridation dsp^2 et donc de géométrie plan-carré (Figure 28), tel que le *cisplatine*, $cis\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (Figure 29).

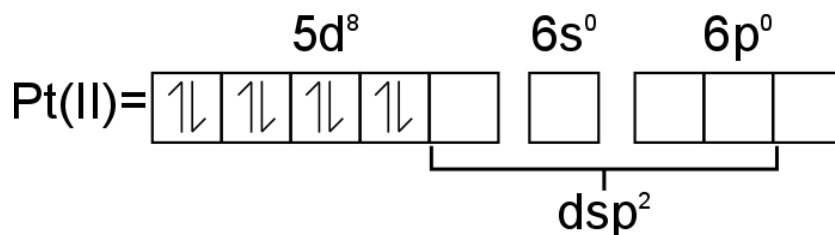


Figure 28: Configuration électronique et état d'hybridation pour le Pt(II).



Figure 29: Structure du *cisplatine*.

Le Pt(II) est connu pour faire des complexes plans carrés facilitant le rapprochement entre deux complexes. Plusieurs de ces composés sont aussi connus pour être hautement émissifs de l'état triplet dû à la présence d'un atome lourd. Le rapprochement de deux, ou plusieurs complexes, permet aussi l'interaction possible entre les centres métalliques. Ce type d'interactions est plus largement observé, et donc étudié. Par exemple, la présence d'interactions Pt-Pt est observé dans certains composés comme le sel vert de Magnus, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (Figure 30) (13). Ce composé est en fait un mélange équimolaire du complexe tétraaminoplatine(II) et tétrachloroplatine(II). On

observe l'intercalation des deux complexes plans carrés, ce qui a pour effet d'en changer la couleur. Ainsi en mélangeant un complexe blanc et un rose, on obtient un solide vert.

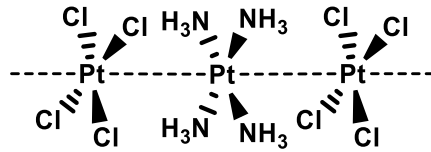


Figure 30: Structure du sel vert de Magnus.

Ce genre d'interaction est aussi rapporté dans des composés de platine(II) avec des ligands pyridylpyrazole (Figure 31). Cette agrégation est attribuée à l'interaction entre les orbitales d_z^2 des atomes de platine et est responsable du caractère luminescent observé dans le système. Dans ce cas précis un transfert de charge métal-métal-ligand est observé.

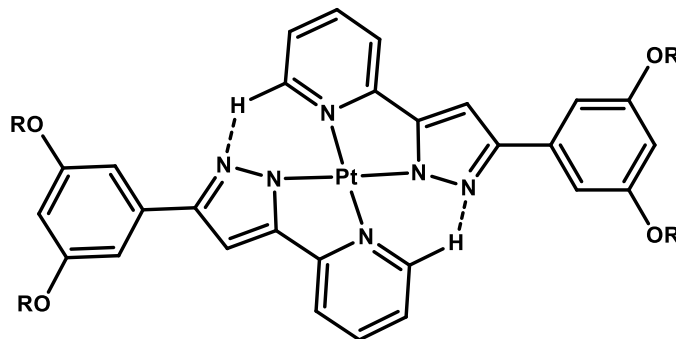


Figure 31: Structure d'un complexe de type pyridylpyrazolplatine(II) (14).

1.5 : Analyses thermiques

1.5.1 : Général

Comme mentionné plus tôt, une molécule va pouvoir changer d'état en fonction de la température. De manière générale, un composé va passer de l'état solide à l'état liquide lorsque la température va s'élever (18). Un composé n'est pas nécessairement stable lorsque la température augmente, à

un certain point le composé va subir une décomposition thermique. Cette température peut aussi être importante à connaître. Les températures auxquelles ces transitions vont se produire vont être très importantes pour savoir dans quelle plage de température un composé peut être utilisé, cela est vrai autant pour les cristaux liquides dans les systèmes d'affichage que pour un polymère dédié à être utilisé en cuisine par exemple.

1.5.2 : Point de fusion

L'analyse thermique la plus simple et la plus commune, pour un solide, est la mesure du point de fusion, c'est-à-dire à quelle température le composé en question va passer de solide à liquide. Un détecteur optique permet de déterminer la température où ce produit une transition de phase. Elle permet aussi d'observer la transition vers une mésophase, si mésophase il y a, ainsi que la température de décomposition du composé.

1.5.3 : Analyse thermogravimétrique

Pour déterminer plus précisément la température de décomposition et pouvoir déterminer comment va se décomposer une molécule une des techniques pouvant être utilisée est l'analyse thermogravimétrique (TGA). Le composé va être placé sur une balance qui sera graduellement chauffée jusqu'à une température élevée, traditionnellement 800°C, et la perte de masse va être corrélée avec la température, ce qui va permettre d'évaluer la stabilité du composé à différentes températures (Figure 32). La mesure peut être aussi faite sous atmosphère inerte, pour éviter les réactions d'oxydation qui pourraient causer une décomposition à plus basse température dans bien des composés.

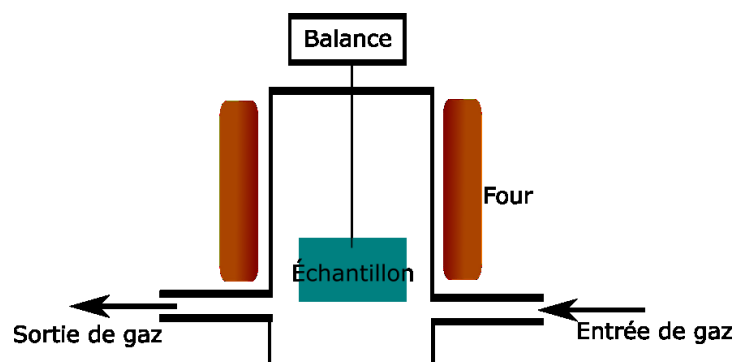


Figure 32: Schéma d'un appareil à analyse thermogravimétrique.

1.5.4 : Calorimétrie différentielle à balayage

Une énergie peut être associée à chaque changement de phase, peu importe de quel changement il s'agit, c'est l'enthalpie de transition de phase. Ces enthalpies sont cumulatives et réversibles, c'est-à-dire que l'enthalpie de sublimation va être égale à la somme de l'enthalpie de fusion et de vaporisation (Figure 33) et que l'enthalpie de vaporisation est l'opposée de l'enthalpie de condensation liquide (eq. 1.17), celle de fusion l'opposé de celle de solidification (eq. 1.18) et celle de sublimation l'opposé de celle de condensation solide (eq. 1.18). Cette propriété est aussi vrai pour d'autres transitions qui vont aussi être accompagnées d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur comme la transition solide vers une mésophase et la transition vitreuse d'un polymère.

$$\Delta_{vap}H^\circ = -\Delta_{cond(l)}H^\circ \quad [1.17]$$

$$\Delta_{fus}H^\circ = -\Delta_{solid}H^\circ \quad [1.18]$$

$$\Delta_{sub}H^\circ = -\Delta_{cond(s)}H^\circ \quad [1.19]$$

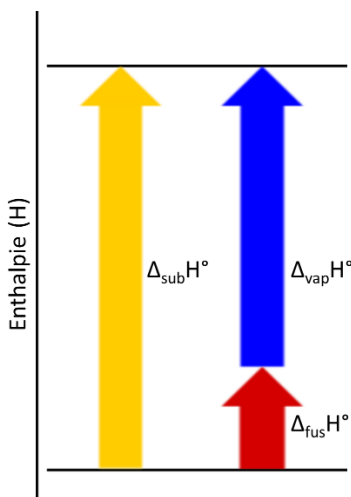


Figure 33: Enthalpie de transition.

Cette enthalpie peut être utilisée pour trouver à quelle température une transition va avoir lieu de manière plus précise que seulement visuellement en utilisant un appareil à point de fusion. La technique utilisée est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique est surtout

utilisée pour observer les transitions solide-liquide, solide-solide et liquide-liquide, et leur processus inverse, ainsi que les transitions vitreuses. La transition vitreuse pour un polymère est décrite par Atkins et De Paula (18) comme la transition entre un état de mobilité élevé à un état de mobilité réduite, c'est-à-dire entre un état où l'énergie thermique est suffisante pour permettre un mouvement des chaînes et un état où ces mouvements ne sont plus possibles, l'échantillon forme alors un verre.

L'analyse est faite en chauffant à un taux connu un échantillon, dans une cuvette, et une cuvette vide. Lorsqu'un changement de phase se produit le flux thermique fournis par l'appareil va varier afin de garder le gradient de température constant. Ce changement va se traduire par un pic d'endothermie pour les changements de solide à liquide et un pic d'exothermie pour la transition inverse (Figure 34). En faisant plusieurs cycles de chauffage-refroidissement, il est possible d'observer toutes les transitions qui vont se produire pour un composé donné, ces transitions peuvent ensuite être corrélée à des transitions observées par microscopie optique ou par diffraction des rayons-X.

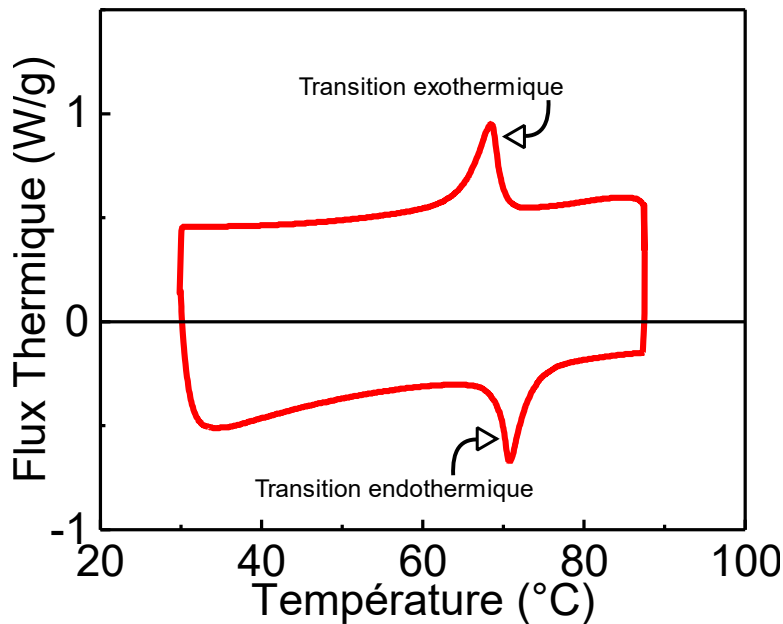


Figure 34: Exemple de thermogramme de DSC.

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 : Synthèse

La synthèse des complexes de platine a été séparée en deux parties distinctes. D'abord la synthèse des ligands éthylnes et la synthèse des complexes de platine. Chaque synthèse a été choisie en prenant en compte sa faisabilité, la disponibilité des réactifs et la sécurité des manipulations. Nous examinerons chaque étape de synthèse nécessaire à l'obtention des complexes visés. Les composés modèles **Me-H**, **Et-H**, **Bu-H**, **Me-SM** et **Et-SMe** (Figure 1) ont été fournis par des membres du laboratoire, Frank Juvenal et Lei Hu, et ils ont été utilisés tel que reçus.

2.1.1 : Ligands éthylnes

Les ligands éthylnes sont synthétisés en utilisant le 4-iodophénol comme cœur sur lequel les autres groupements seront attachés. Une molécule telle que le 4-bromophénol peut aussi fonctionner mais la version iodée a été préférée pour son rendement supérieur lors du couplage de type Sonogashira (Figure 35). Le schéma de synthèse générale des ligands éthylnes est présenté à la Figure 36.

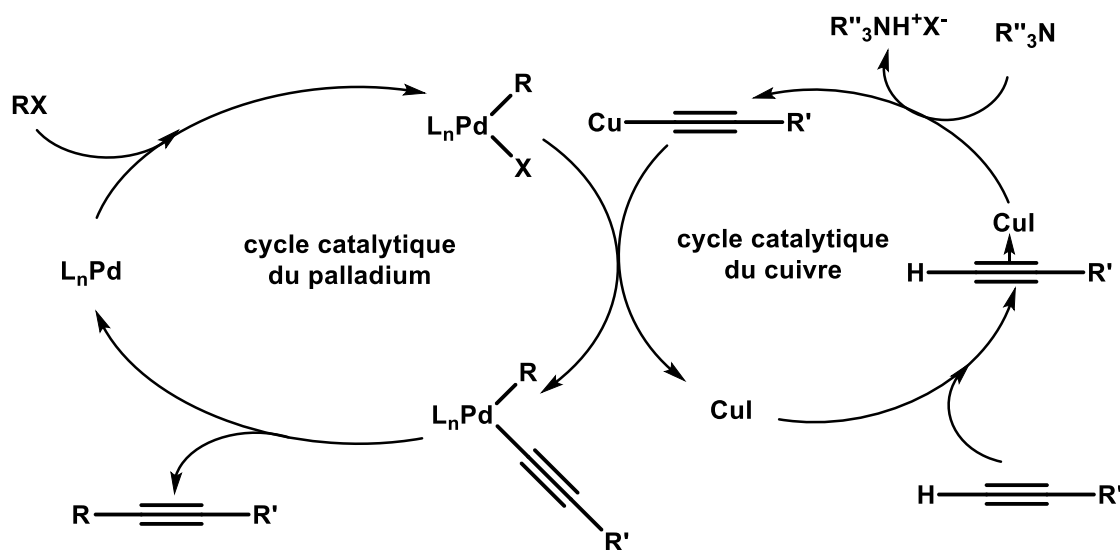


Figure 35: Cycle catalytique du couplage de Sonogashira.

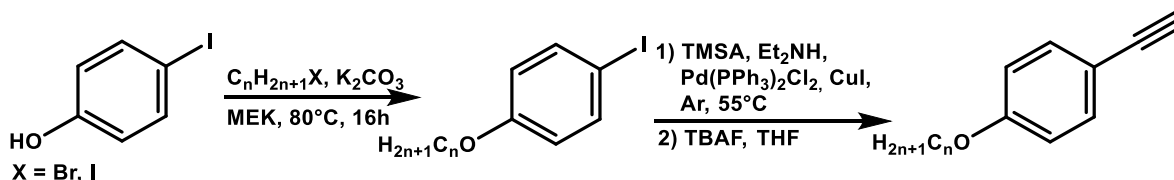


Figure 36: synthèse des ligands éthylnes.

Synthèse de *[1-(hexyloxy)-4-iodobenzène]*, *[1-(nonyloxy)-4-iodobenzène]*, *[1-(dodécyloxy)-4-iodobenzène]*, et *[1-(pentadécyloxy)-4-iodobenzène]* (19). La première étape de synthèse est une alkylation du groupement alcool du phénol par un halogénoalcane en milieu basique. L'iodophénol (1,3 eq) est mis en solution dans le MEK (2-propanone). L'halogénoalcane (1 eq) et le K_2CO_3 (1,1 eq) sont ajoutés au milieu réactionnel et le tout est porté à reflux pendant 16 h. Le MEK est choisi comme solvant parce qu'il permet de bien solubiliser le phénol et les halogénoalcane et que son point d'ébullition est supérieur à celui d'autres solvants qui auraient pu être utilisés, notamment l'acétone qui présente des propriétés très similaires. Après 16 h de réaction, le mélange est filtré, pour éliminer le carbonate restant ainsi que le KI ou KBr qui a été formé suite à la réaction avec l'halogénoalcane. Le liquide recueilli est évaporé sous atmosphère réduite. Puis le produit est solubilisé dans l'éther diéthylique et lavé quatre fois avec une solution aqueuse de NaOH 5% et une fois avec une solution saturée de NaHCO_3 . L'éther est séché sur sulfate de magnésium puis l'éther est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant de l'hexane comme éluant pour obtenir le 4-alkoxyiodophénol.

[1-(hexyloxy)-4-iodobenzène]: Rendement = 87%, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7,68 – 7,40 (d, 2H), 6,87 – 6,57 (d, 2H), 3,93 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 1,95 – 1,68 (m, 2H), 1,46 (ddd, $J = 15,7, 11,7, 7,7$ Hz, 2H), 1,40 – 1,29 (m, 4H), 0,95 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H). *[1-(nonyloxy)-4-iodobenzène]*: Rendement = 49%, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7,56 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 6,69 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 3,93 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 1,86 – 1,72 (m, 2H), 1,45 (dd, $J = 14,6, 6,6$ Hz, 2H), 1,30 (s, 10H), 0,91 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H). *[1-(dodécyloxy)-4-iodobenzène]*: Rendement = 78%, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7,57 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 6,70 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 3,93 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 1,98 – 1,68 (m, 2H), 1,46 (q, $J = 6,6$ Hz, 2H), 1,31 (s, 16H), 0,93 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H). *[1-(pentadécyloxy)-4-iodobenzène]*: Rendement = 69%, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7,56 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 6,69 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 3,93 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 1,86 – 1,68 (m, 3H), 1,52 – 1,40 (m, 2H), 1,28 (s, 22H), 0,91 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H).

Synthèse de *[((4-(hexyloxy)phényl)éthynyl)triméthylsilane]*, *[((4-(nonyloxy)phényl)éthynyl)triméthylsilane]*, *[((4-(dodécyloxy)phényl)éthynyl)triméthylsilane]*, et *[((4-(pentadécyloxy)phényl)éthynyl)triméthylsilane]* (20). L'éthynyle est ajouté sur le cycle aromatique par couplage de Sonogashira. Cette réaction est utilisée pour former un lien carbone-carbone entre un alcyne terminal et un carbone sp² halogéné (Figure 23). Cette réaction requiert un milieu exempt d'oxygène afin d'éviter l'oxydation du Pd(0) en Pd(II), le solvant est dégazé par chauffage à reflux sous argon. Le 4-alkoxyiodophénol (1 eq) obtenu par alkylation est mis en solution avec le Et₂NH avec du Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,02 eq) et du CuI (0,04 eq). Sous agitation le TMSA (Tétraméthylsilaneacétylène) (1,5 eq) est ajouté goutte à goutte, la solution est portée à reflux et la réaction est suivie par RMN ¹H. Une fois la réaction terminée, le solvant est évaporé, le produit est solubilisé dans le DCM (dichlorométhane) puis lavé avec 2 portions de HCl 0,5 N et avec une portion de saumure. La phase organique est séchée à l'aide de sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé sous atmosphère réduite. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice en éluant avec de l'hexanes et en passant progressivement au DCM.

[((4-(hexyloxy)phényl)éthynyl)triméthylsilane]: Rendement = 68 %, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,43 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H), 6,83 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H), 3,95 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 1,93 – 1,69 (m, 2H), 1,56 – 1,43 (m, 2H), 1,42 – 1,30 (m, 6H), 0,95 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H), 0,28 (s, 9H). *[((4-(nonyloxy)phényl)éthynyl)triméthylsilane]*: Rendement = 37 %, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,45 – 7,38 (m, 2H), 6,87 – 6,79 (m, 2H), 3,96 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 1,78 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 1,57 – 1,24 (m, 12H), 0,92 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H), 0,27 (s, 9H). *[((4-(dodécyloxy)phényl)éthynyl)triméthylsilane]*: Rendement = 31%, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,42 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H), 6,83 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H), 3,96 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 1,79 (dd, *J* = 14,5, 6,7 Hz, 2H), 1,48 (s, 2H), 1,32 (s, 16H), 0,94 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H), 0,29 (s, 9H). *[((4-(pentadécyloxy)phényl)éthynyl)triméthylsilane]*: Rendement = 55 %, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,41 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H), 6,83 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H), 3,96 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 1,78 (dd, *J* = 14,6, 6,7 Hz, 2H), 1,46 (s, 2H), 1,31 (d, *J* = 12,8 Hz, 22H), 0,91 (t, *J* = 6,6 Hz, 3H), 0,27 (s, 9H).

Synthèse de *[(4-(hexyloxy)phényl)éthynyl]*, *[(4-(nonyloxy)phényl)éthynyl]*, *[(4-(dodécyloxy)phényl)éthynyl]* et *[(4-(pentadécyloxy)phényl)éthynyl]* (21). La dernière étape est d'enlever le groupement TMS (triméthylsilane) pour obtenir un alcyne terminal. La technique favorisée est la déprotection au TBAF (fluorure de tétra-*n*-butylammonium). Le l'alcyne avec le TMS est mis en solution dans le THF et un excès de TBAF 10 % est ajouté à la solution et agité 10 minutes. Le

solvant est évaporé et le produit est purifié par chromatographie sur colonne en éluant avec de l'hexanes et en passant progressivement au DCM.

[(4-(hexyloxy)phényl)éthynyl]: Rendement = 21 %, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7,45 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,86 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 3,98 (s, 2H), 3,01 (s, 1H), 1,81 (d, $J = 7,5$ Hz, 3H), 1,70 – 1,46 (m, 4H), 1,33 (s, 17H), 1,13 (ddd, $J = 16,7, 12,8, 6,2$ Hz, 1H), 0,94 (s, 15H). *[(4-(nonyloxy)phényl)éthynyl]*: Rendement = 79 %, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7,45 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 6,86 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 3,97 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 3,02 (s, 1H), 1,80 (dd, $J = 14,7, 6,6$ Hz, 2H), 1,53 – 1,42 (m, 2H), 1,31 (d, $J = 4,2$ Hz, 14H), 1,01 (d, $J = 6,6$ Hz, 1H), 0,93 (t, $J = 6,8$ Hz, 7H). *[(4-(dodécyloxy)phényl)éthynyl]*: Rendement = 31 %, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7,45 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 6,86 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 3,97 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 3,02 (s, 1H), 1,88 – 1,69 (m, 2H), 1,55 – 1,41 (m, 3H), 1,31 (s, 18H), 0,93 (t, $J = 6,7$ Hz, 4H). *[(4-(pentadécyloxy)phényl)éthynyl]*: Rendement = 83 %, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7,44 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 6,85 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 3,97 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 3,01 (s, 1H), 1,96 – 1,70 (m, 2H), 1,53 – 1,41 (m, 3H), 1,28 (s, 26H), 1,16 – 0,97 (m, 1H), 0,90 (dd, $J = 7,2, 6,2$ Hz, 6H).

2.1.2 : Complexe platine

La synthèse des complexes de platine est réalisé en deux étapes. Premièrement un précurseur est préparé à partir d'un sel de platine disponible commercialement et deuxièmement les ligands sont ajoutés au platine (Figure 37).

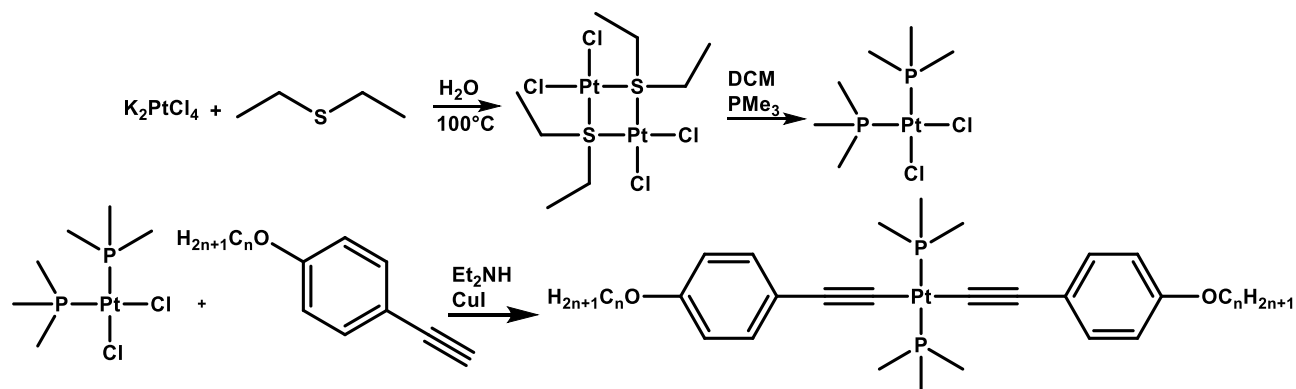


Figure 37: Synthèse des complexes de platine(II) désignés par les codes **[Pt]C_n** (n = 6, 9, 12, 15).

Synthèse du *[cis-Bis(triméthylphosphine)dichloroplatinum(II)]* (22). Le sel utilisé est le tétrachloroplatinate de potassium (1 eq), le sel est suspendu dans l'eau dégazé. Du diéthyl thioéther (3 eqs) est ajouté et le mélange est porté à reflux pendant 2 heures. Le mélange est refroidi à température pièce puis le mélange réactionnel est extrait avec du DCM (3x). Le DCM est ensuite séché à l'aide de MgSO₄ et évaporé sous atmosphère réduite. Sans autre purification, le produit recueilli est mis en solution dans du DCM dégazé et de la triméthylphosphine (2 eqs) est ajouté. Le tout est agité à température pièce pendant 30 minutes. Un précipité blanc se forme dans le ballon, il est isolé par filtration sous vide et lavé avec de l'éther diéthylique froid. Le produit est purifié par recristallisation dans l'éther diéthylique.

Synthèse de **[Pt]C₆**, **[Pt]C₉**, **[Pt]C₁₂** et **[Pt]C₁₅** (22). Dans un ballon bi-col, sous argon, le *cis*-dichlorodi(triméthylphosphine)platinum(II), le 4-hexoxyéthynylbenzene (2,1 eqs) et l'iodure de cuivre(I) (0,01 eq) sont dissous dans la diéthylamine dégazé. Le mélange est agité à température pièce pendant 24 heures. Le solvant est évaporé puis le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant de l'hexanes et en allant progressivement vers le DCM pour éliminer tous les sous-produits. L'éluant est ensuite changé pour l'hexanes saturé au méthanol.

[Pt]C₆: Rendement = 28 % ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,23 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H), 6,78 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H), 3,95 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H), 1,88 – 1,67 (m, 22H), 1,54 – 1,42 (m, 4H), 1,42 – 1,28 (m, 8H), 0,94 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H); ³¹P NMR (300 Hz; CD₂Cl₂) δ -20,70 (¹*J*_{P-¹⁹⁵Pt} = 2308 Hz); IR (ν(C≡C)) 2107 cm⁻¹. **[Pt]C₉**: Rendement = 60 % ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7,19 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H), 6,74 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H), 3,91 (t, 4H), 1,86 – 1,64 (m, 22H), 1,44 (m, 5H), 1,29 (m, 19H), 0,89 (m, 6H); ³¹P NMR (300 Hz; CD₂Cl₂) δ -20,70 (¹*J*_{P-¹⁹⁵Pt} = 2308 Hz); IR (ν(C≡C)) 2108 cm⁻¹. **[Pt]C₁₂**: Rendement = 45 % ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,25 (s, 4H), 6,77 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H), 3,93 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H), 1,92 – 1,64 (m, 22H), 1,37 (d, *J* = 50,7 Hz, 36H), 0,90 (t, *J* = 6,7 Hz, 6H); ³¹P NMR (300 Hz; CDCl₃) δ -20,60 (¹*J*_{P-¹⁹⁵Pt} = 2314 Hz); IR (ν(C≡C)) 2111 cm⁻¹. **[Pt]C₁₅**: Rendement = 69 % ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,25 (d, 4H), 6,77 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H), 3,93 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H), 1,78 (m, *J* = 10,5, 6,6 Hz, 20H), 1,46 (s, 6H), 1,28 (s, 44H), 0,89 (d, *J* = 6,8 Hz, 6H); ³¹P NMR (300 Hz; CD₂Cl₂) δ -20,70 (¹*J*_{P-¹⁹⁵Pt} = 2308 Hz); IR (ν(C≡C)) 2109 cm⁻¹.

2.2 : Caractérisation

2.2.1 : Identification

Avant de pouvoir passer aux caractérisations photophysiques il faut s'assurer que le composé obtenu est bel et bien le complexe attendu. Pour ce faire, les techniques utilisées sont la spectroscopie IR (infrarouge), RMN ^1H et RMN ^{31}P , et la spectrométrie de masse. Chacune permet d'obtenir une partie d'information qui sera utilisée pour assurer que la synthèse s'est déroulée comme prévue.

La spectroscopie IR est utilisée pour identifier des fonctions spécifiques dans une molécule en sondant les vibrations présentes dans la molécule en question. Dans le cas des complexes de platine analysés ici, cette technique va permettre de confirmer la présence d'élongation $\text{C}\equiv\text{C}$, un signal va être observable vers 2100 cm^{-1} (Figure 38) si la fonction est bien liée au platine et ce sera le seul signal observable qui pourra être attribué à l'élongation non-symétrique $\text{C}\equiv\text{C}$ (le mode symétrique serait observable en spectroscopie Raman dans la même région de fréquences si le besoin était). Par contre, la présence d'un alcyne terminal sera marquée par la présence de trois signaux supplémentaires en IR dû à l'étirement du C-H terminal, à l'étirement $\text{C}\equiv\text{C}$ et la déformation du C-H terminal à 3300 , 2100 et 650 cm^{-1} respectivement. Ces signaux indiquent la présence de d'une fonction éthyne qui n'est pas liée au platine. Un autre point important à remarquer est l'absence du pic d'élongation $\text{C}\equiv\text{C-H}$ à 3300 cm^{-1} . L'absence de ce pic va permettre de confirmer que ce proton est absent (donc l'éthyne est lié au platine), en parallèle avec la RMN ^1H .

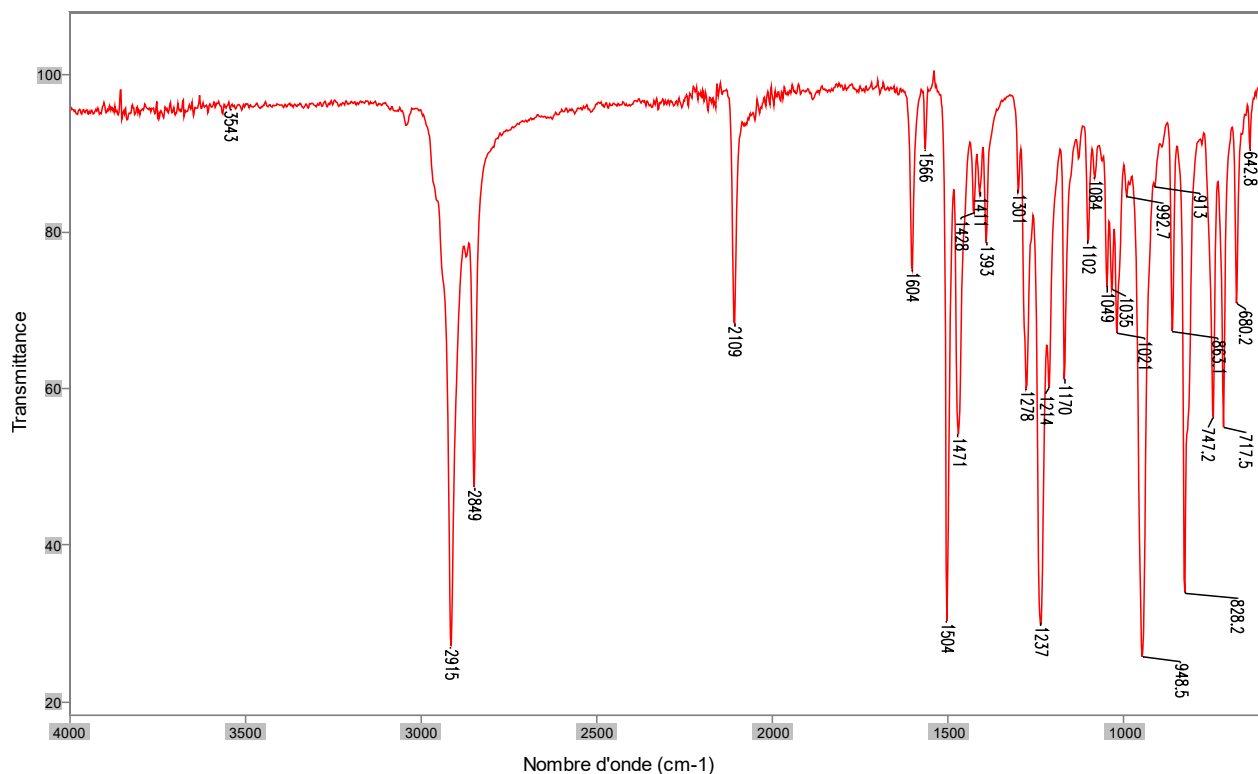


Figure 38: Spectre IR de $[Pt]C_{15}$ à titre d'exemple où l'on voit le pic d'intérêt à 2109 cm^{-1} (les spectres pour $[Pt]C_6$, $[Pt]C_9$ et $[Pt]C_{12}$ sont placés en Annexe Figure A 21, Figure A 22, Figure A 23 et Figure A 24).

En RMN 1H (Figure 39), il est possible d'identifier tous les protons présents dans le complexe. Dans un premier temps, les protons aromatiques vont donner deux doublets, un à 7,24 ppm et un à 6,79 ppm. Ces signaux sont caractéristiques d'un cycle benzylique 1,4-disubstitué. Comme la molécule est symétrique et qu'il y a donc deux phényles, chaque doublet va correspondre à un total de quatre protons. Ensuite, les CH_2 en alpha des oxygènes vont donner un triplet à 3,91 ppm, ce qui est exactement ce qui va être attendu pour des chaînes alkoxy. Le signal triplet à une intégration qui correspond à 4 protons. Le reste des protons vont donner une multitude de signaux entre 1,8 et 0,8 ppm. De manière générale, le triplet du CH_3 terminal est facilement identifiable à 0,8 ppm ainsi que le quintuplet du CH_2 en beta de l'oxygène à 1,37 ppm. L'autre signal observé est celui des CH_3 des phosphines. En regardant le complexe il semble logique que ce qui sera observé sera un singulet à 1,77 ppm intégrant pour les 18 protons des phosphines. Pourtant ce qui est observé est un triplet avec deux multiplets de chaque côté à 1,77 ppm. En comparant ce signal à celui du précurseur, on peut observer qu'il s'agit bien du signal associé à ces CH_3 . Une différence très importante est très clairement visible, dans le précurseur, qui est en conformation *cis*- (Figure 40), le signal donne un

multiplet d'ordre supérieur alors que le triplet de triplet observé dans le complexe en conformation *trans*-, est très propre et la multiplicité est facile à calculer. Suite à cette observation, nous sommes venus à la conclusion qu'il s'agissait d'un moyen rapide de s'assurer de la conformation *trans*- du complexe.

Alternativement, il est possible d'utiliser la spectroscopie RMN P^{31} (Figure 41), pour identifier la conformation du complexe en mesurant la constante de couplage entre le phosphore 31 et le platine 195. Par expérience (Figure 40), la géométrie *trans*- va donner une constante d'environ 2300 Hz alors que la *cis*- va plutôt donner un couplage de l'ordre de 1740 Hz (Figure 42). On observe aussi seulement la présence d'un signal, ce qui va nous indiquer que seulement un type de phosphore est présent.

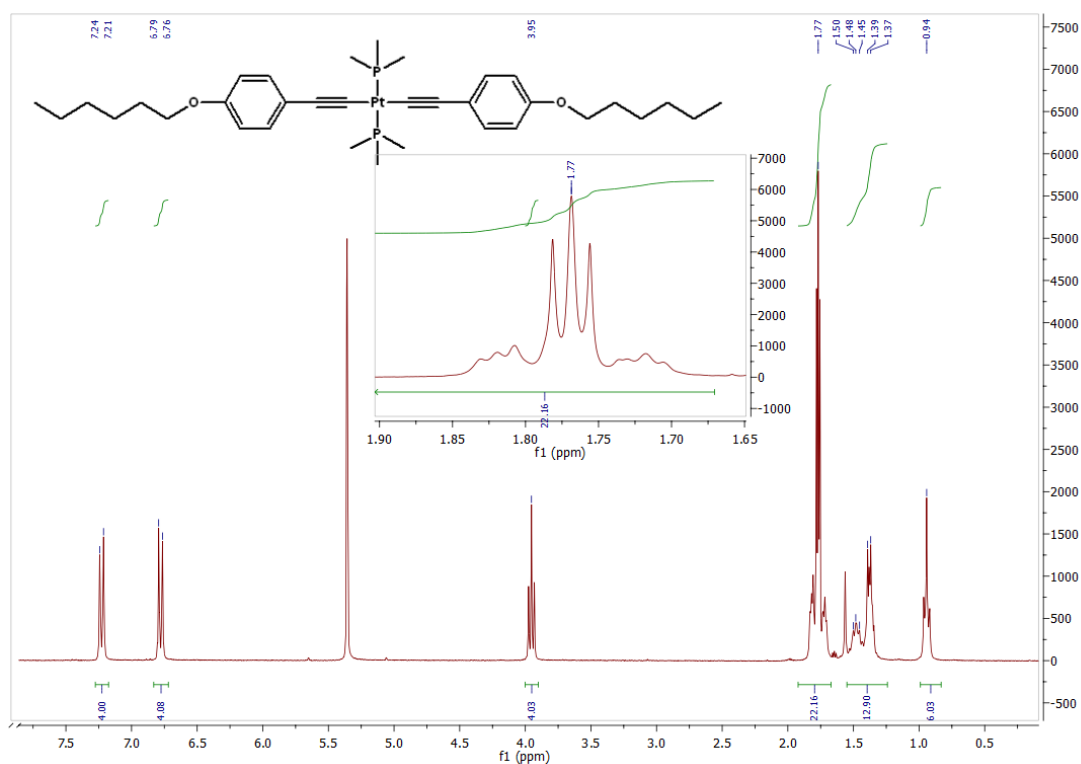


Figure 39: Spectre RMN 1H de $[Pt]C_6$ dans CD_2Cl_2 ; l'agrandissement entre 1,90 et 1,65 ppm montre le signal provenant des CH_3 des phosphines (les spectres pour $[Pt]C_6$, $[Pt]C_9$ et $[Pt]C_{12}$ sont placés en Annexe Figure A 15, Figure A 17 et Figure A 19).

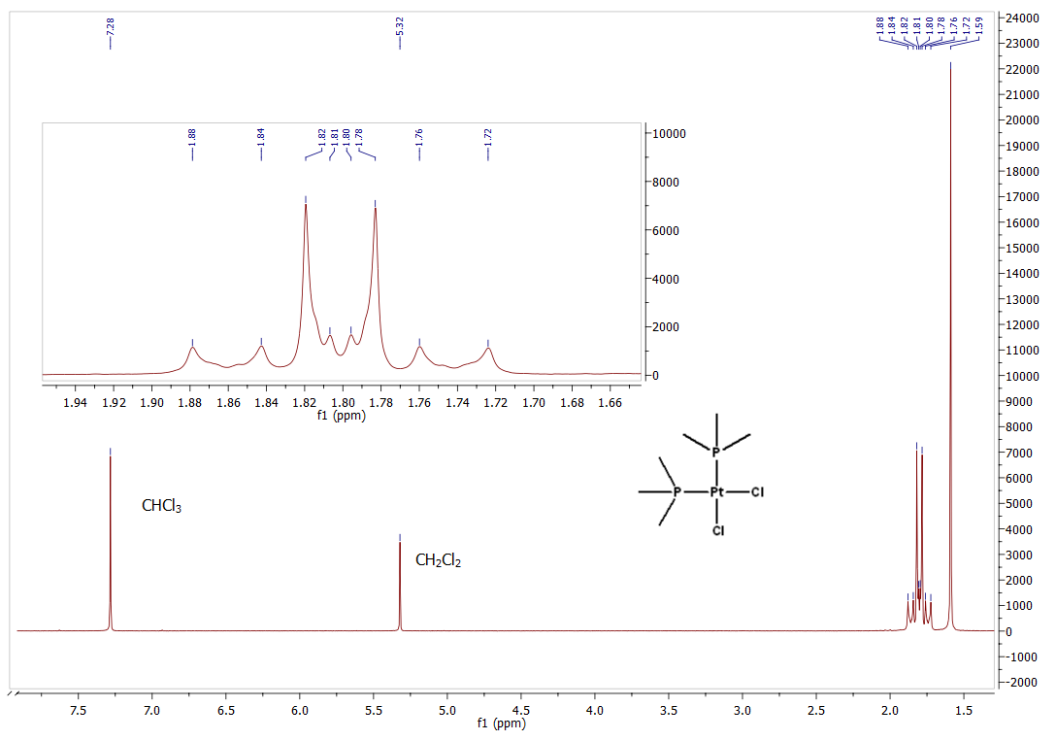


Figure 40 : Spectre RMN ^1H du précurseur [*cis*-bis(triméthylphosphine)dichloroplatinum(II)]; l'agrandissement entre 1,90 et 1,65 ppm montre le signal provenant des CH_3 des phosphines.

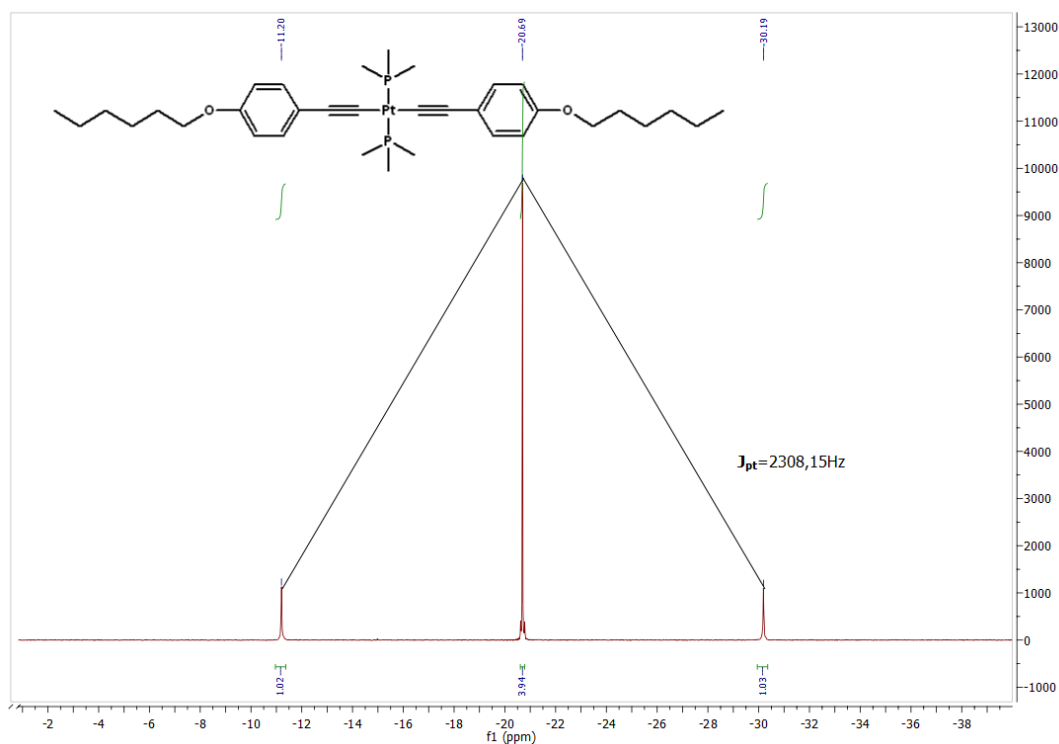


Figure 41: Spectre RMN ^{31}P pour [Pt]C₆ (les spectres pour [Pt]C₆, [Pt]C₉ et [Pt]C₁₂ sont placés en Annexe Figure A 16, Figure A 18 et Figure A 20).

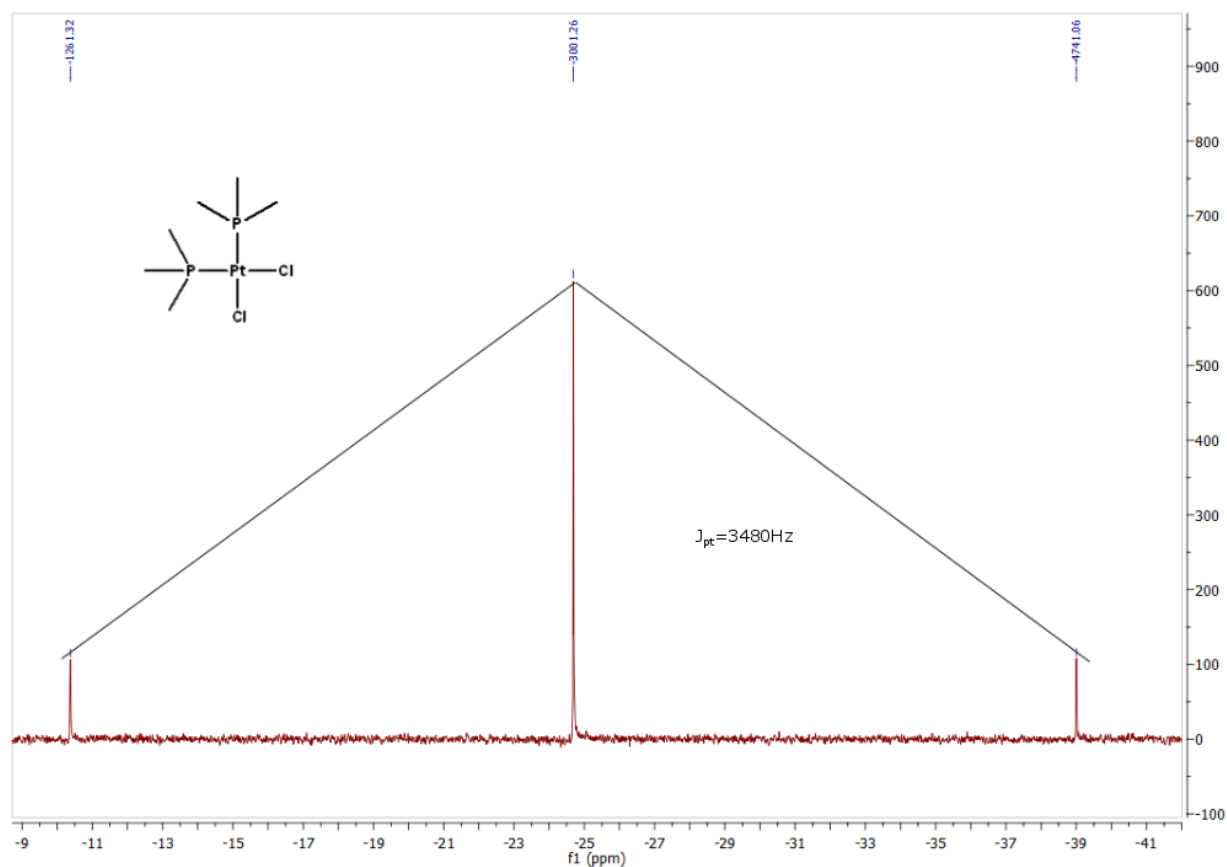


Figure 42: Spectre RMN ^{31}P pour le précurseur $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$.

À l'aide des spectres RMN ^{13}C (Figure 43), il est possible de confirmer à nouveau que le complexe obtenu est bien celui qui est désiré. Les signaux obtenus correspondent tous très bien avec les déplacements calculés à l'aide de tables de références, de plus une mesure DEPT 135 permet rapidement de savoir quel signal correspond aux carbones primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires. La méthode DEPT 135 permet d'identifier rapidement l'hybridation des carbones, les CH_3 et CH donnent des signaux positifs, les CH_2 des signaux négatifs alors que les carbones quaternaires ne donnent pas de signaux.

Les quatre signaux des cycles aromatiques vont correspondre aux quatre signaux situés au-dessus de 114ppm. À 157 ppm, on observe le signal des carbones « a » qui correspondent aux carbones du phényle auquel est lié l'oxygène et à 120 ppm on observe les carbones « c », en *para* des carbones porteurs de l'oxygène. Les quatre autres carbones des cycles, les carbones « b » et « d », sont associés aux signaux à 131ppm et à 114ppm respectivement. Ensuite viennent les signaux provenant des carbones des fonctions alcynes, les carbones « e », liés aux phényles, sont à 107 ppm

et les « f », lié au platine, à 105 ppm. Entre 68 et 14 ppm, on observe tous les signaux des carbones des chaînes alkyles avec les carbones « g » en alpha des oxygènes étant les plus déblindés. Le dernier pic observé est un triplet à 15ppm, il est associé aux carbones des phosphines, les carbones « m ».

En DEPT 135° (Figure 44), nous avons la confirmation que l'assignation des signaux dans les spectres RMN ^{13}C est exacte. Premièrement, les carbones « a, c, e et f » ne donnent pas de signaux, ce qui est normal pour des carbones quaternaires. Ensuite, les carbones tertiaires « b et d » donnent les signaux positifs à 131 et 114 ppm et les carbones « m et i » les signaux positifs à 15 et 13 ppm.

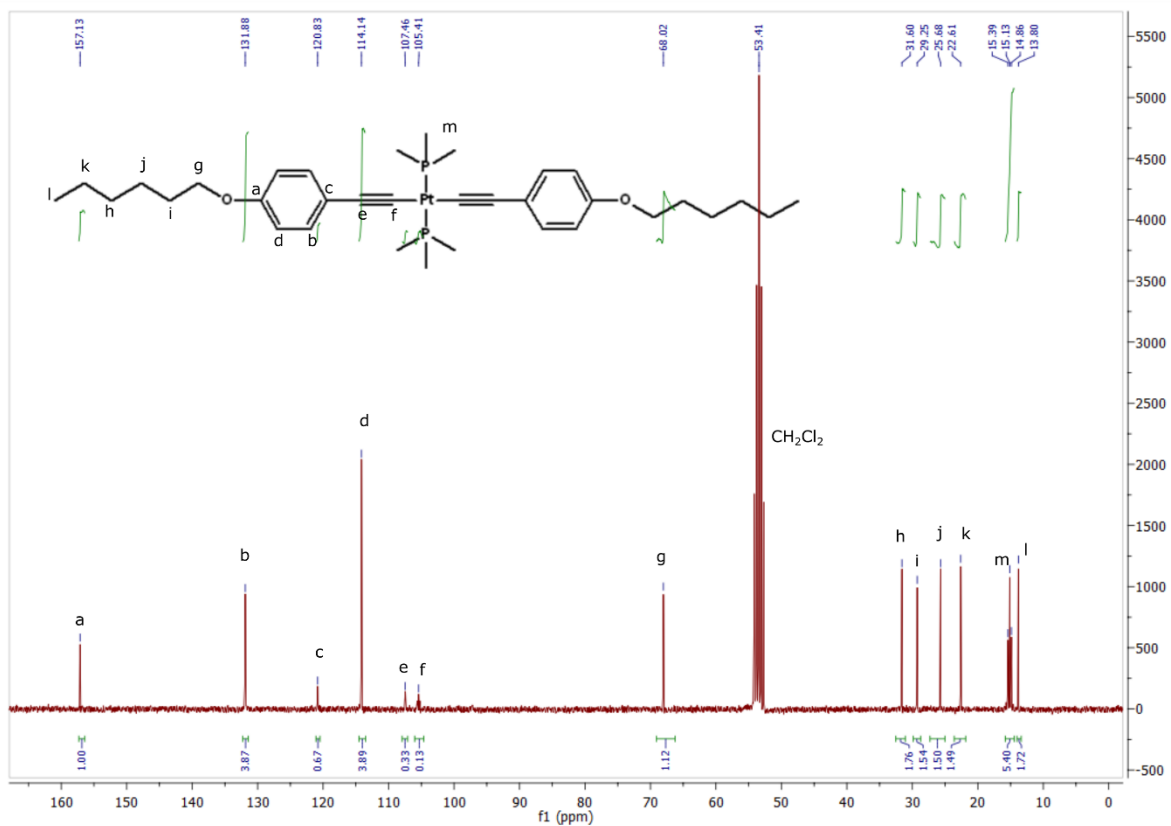


Figure 43: Spectre RMN ^{13}C de $[\text{Pt}]\text{C}_6$ dans le CD_2Cl_2 .

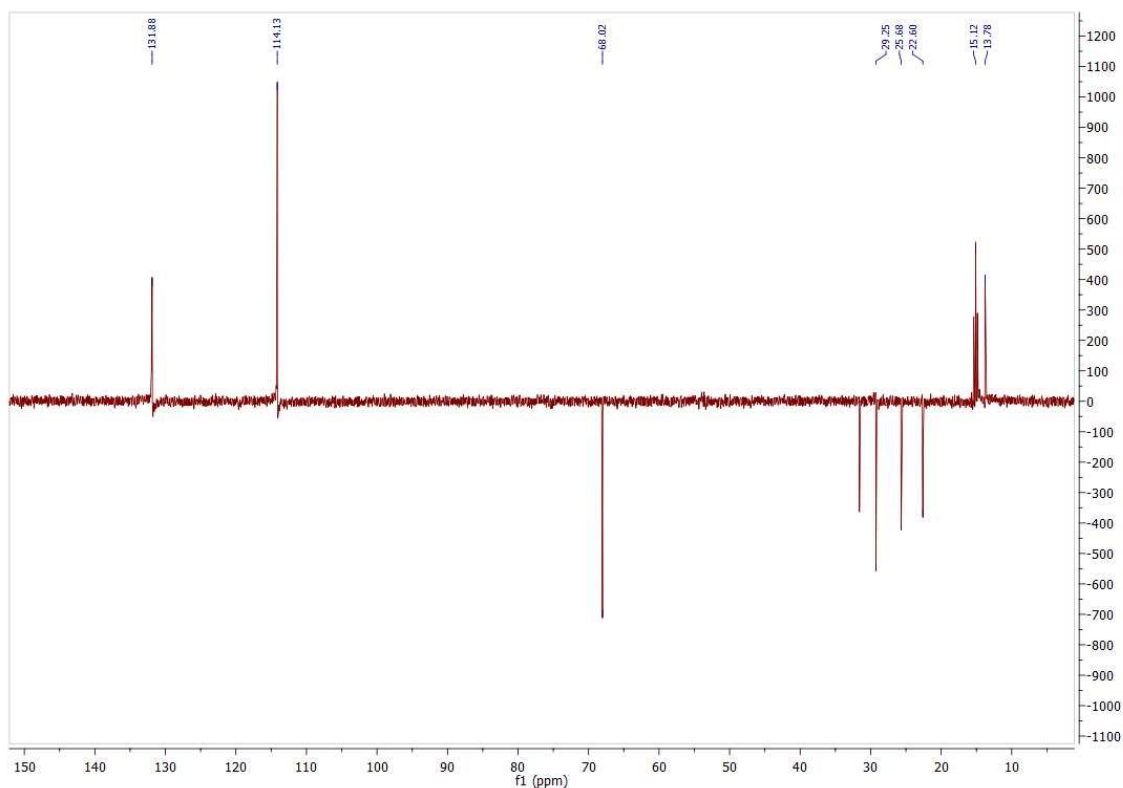


Figure 44: Spectre DEPT 135 pour le complexe $[Pt]C_6$ dans le CD_2Cl_2 .

2.3 : Instrumentation

Les spectres d'absorption UV-vis pour les échantillons solides à 298 K ont été mesurés avec un spectrophotomètre Varian Cary 50 en utilisant un support adapté pour les mesures d'absorbance à l'état solide. Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectrofluorimètre FLS980 d'Edinburgh Instruments avec monochromateurs simples. Pour les échantillons solides, les composés sont insérés dans un capillaire pour point de fusion, alors que les échantillons en solution à 77 K sont mis dans un tube RMN et ceux à 298 K en solution sont mis dans une cellule de quartz étanche à l'air et sont préparés sous argon dans une boîte à gants. Ces spectres sont corrigés pour la réponse de l'instrument. Les mesures de temps de vie de phosphorescence ont été faites avec le phosphorimètre FLS980 d'Edinburgh Instruments qui est équipé d'une lampe pulsée. La fréquence de la lampe peut être ajustée entre 1 et 100Hz et la largeur à la mi-hauteur du pulse est d'environ 1.5 μs . Toutes les valeurs de temps de vie ont été obtenues par analyse de distribution de temps de vie et par analyse multi-exponentielles pour des fins de

comparaison. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été faites avec un appareil Perkin Elmer TGA 7 entre 20 et 950 °C sous argon, et une vitesse de balayage de 10 °C / min. Les tracés calorimétrique différentielle à balayage (DSC) ont été mesurés avec un appareil de type DSC Q200 équipé d'un RCS 90 de TA instruments. Les mesures des patrons de diffraction des rayons-X ont été faites avec un système Bruker Kappa APEX II DUO CCD équipé d'un monochromateur TRIUMPH à cristal-courbé et une source au Mo ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) pour la diffraction sur monocristal et une source au Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) pour la diffraction sur poudre.

2.4 : Données cristallographiques

Toutes les acquisitions ont été intégrées avec le logiciel Bruker SAINT (23) en utilisant un algorithme à cadre-étroit. Les structures cristallines de **Et-H** (24), **Me-SMe** (25) et **Et-SMe** (25) ont été prises dans la littérature.

Pour **Me-H**, deux mesures de DRX ont été prises, une à 172 K et une à 100 K. À 172 K un échantillon en forme d'aiguille (0,160 mm x 0,160 mm x 0,650 mm) a été utilisé pour l'analyse pour un temps d'exposition de 6,01 heures. Alors qu'à 100 K, un échantillon en forme d'aiguille (0,160 mm x 0,160 mm x 0,650 mm) a été utilisé pour l'analyse pour un temps d'exposition de 4,41 heures.

Pour **Bu-H** aussi deux mesures de DRX ont été prises, une à 173 K et une à 100 K. À 173 K un échantillon en forme de prisme (0,185 mm x 0,260 mm x 0,460 mm) a été utilisé pour l'analyse pour un temps d'exposition de 1,55 heures. Tandis qu'à 100 K, un échantillon en forme de prisme (0,290 mm x 0,290 mm x 0,350 mm) a été utilisé pour l'analyse pour un temps d'exposition de 4,41 heures.

Pour **[Pt]C₆**, la mesure de DRX a été faite à 172 K avec un cristal légèrement vert en forme de plaque (0,030 mm x 0,390 mm x 0,420 mm) pour un temps d'exposition de 1,77 heures.

Pour **[Pt]C₁₂**, deux mesures de DRX ont été prises, une à 296 K et une à 172 K. À 296 K un échantillon en forme d'aiguille (0,025 mm x 0,107 mm x 0,550 mm) a été utilisé pour l'analyse pour un temps d'exposition de 1,77 heures. À 172 K, un échantillon en forme d'aiguille (0,025 mm x 0,107 mm x 0,550 mm) a été utilisé pour l'analyse pour un temps d'exposition de 1,77 heures.

CHAPITRE 3 : CONFORMÈRES DE [*TRANS*-Pt(PR₃)₂(C≡CC₆H₄X)₂] EN MILIEU RIGIDE

3.1 : Introduction

Comme indiqué plus tôt (voir Introduction), des composés de type [*trans*-Pt(PR₃)₂(C≡CC₆H₄X)₂] (R = groupe alcane) ont été utilisés dans différents domaines, notamment les diodes électroluminescentes (5) et les cellules photovoltaïques (6). Pour être utilisé dans ces deux applications, il est important d'étudier les dynamiques de transitions électroniques des états excités. Il a été rapporté par Khöler *et al.* (26) que des composés de ce genre vont subir une relaxation non-radiative via des vibrations d'élongation C-H et C-C. Parallèlement à cette observation, plusieurs temps de vie ont aussi été rapportés pour certains composés. Une étude des décroissances de phosphorescence des composés présentés à la Figure 45 a été faite afin de comprendre d'où peut venir ce phénomène.

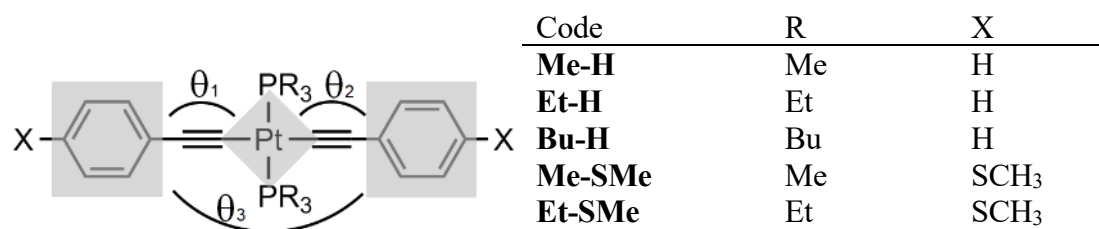


Figure 45: Structures et codes des complexes étudiés et plans utilisés pour le calcul des angles dièdres.

3.2 : Synthèse des [*trans*-Pt(PR₃)₂(C≡CC₆H₄X)₂]

Voir partie expérimentale au CHAPITRE 2

3.3 : Résultats de photophysique et de cristallographie

Les complexes étudiés ici présentent une forte émission autant à l'état solide qu'en solution aux deux températures utilisées, soit 298 et 77 K (Figure 46; voir Annexe pour les autres composés, section photophysique page 124). Les différences entre les spectres d'émission de chaque sont négligeables peu importe les conditions. L'émission est dominée par la phosphorescence près de 440 nm à l'état solide à 77 et 298 K et en solution à 77 K. En solution à 298 K, la fluorescence à 370 nm est dominante mais il est possible d'observer dans certains cas de la phosphorescence à 440 nm. Cette dernière sera négligée comme il est impossible pour le moment d'en mesurer le temps de vie. Elle est, en fait, trop courte pour pouvoir utiliser une lampe pulsée à 1 μ s et que les lasers nanoLED disponibles ne permettent pas d'exciter les composés, question de longueur d'onde versus spectre d'absorption, ce qui la rend difficile à observer pour certains composés.

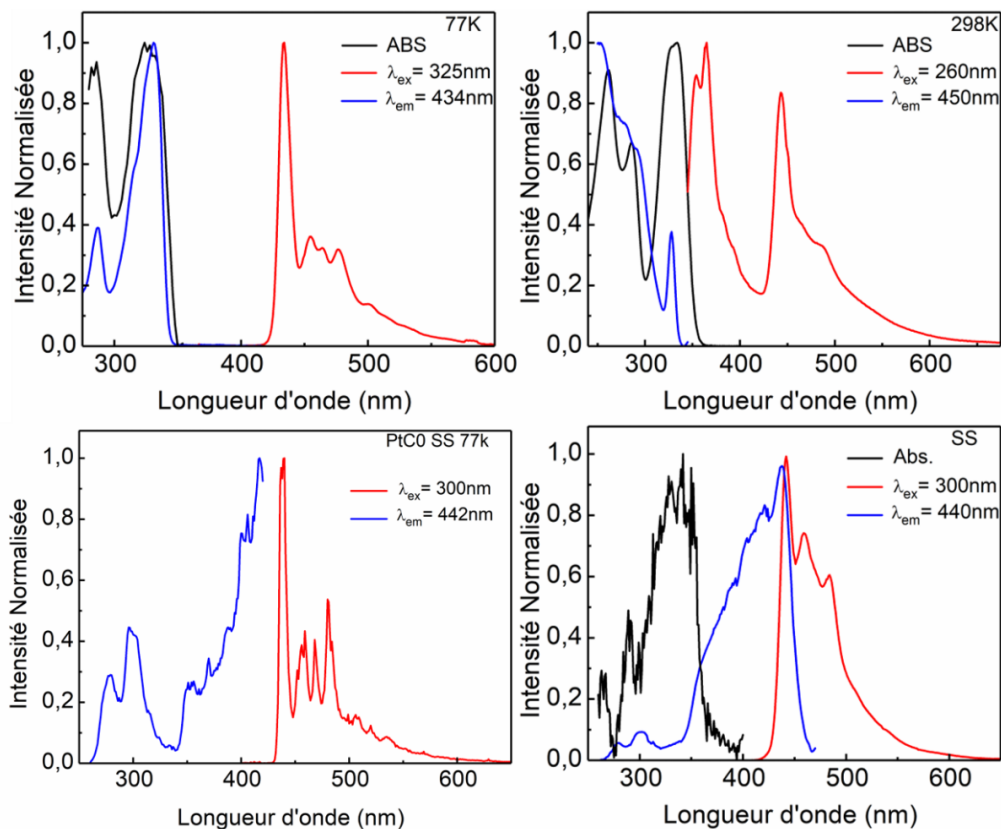


Figure 46: Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) pour le complexe **Me-H** en solution dans le 2-MeTHF à 77K (a), en solution dans le 2-MeTHF à 298K (b), à l'état solide à 77K (c) et à l'état solide à 298K (d).

Encore une fois, le but de cette étude est de trouver les raisons pourquoi ces complexes montrent plusieurs durées de vie d'émission en milieu rigide. Jusqu'à présent, les complexes de ce genre se sont généralement vu attribuer des temps de vie de type mono-exponentielle, c'est-à-dire qu'un seul temps de vie à l'état excité était observé (27). Dans les travaux de Juvenal *et al.* (25) la structure cristalline de **Me-SMe** est rapportée, cette dernière fournit les premiers indices quant à ce qui peut causer une décroissance d'émission de l'état triplet T_1 bi-exponentielle. Il faut noter que pour le monocristal **Bu-H**, une décroissance tri-exponentielle est observée (Figure 47). De façon similaire, les structures obtenues par diffraction des rayons-X de **Me-SMe** et **Et-SMe** montrent respectivement $\frac{1}{2}$ et 1 molécule asymétrique par unité et pourtant les décroissances sont définitivement multi-exponentielles. En réalité, les 5 composés présentent 2 ou 3 composantes de décroissance à l'état cristallin (Tableau 2).

Cooper (27) *et al.* rapportent deux temps de vie pour un composé de ce type qui est un liquide visqueux [*trans*-Pt(P(C₈H₁₇)₃)₂(C≡CC₆H₅)₂] dû à l'utilisation de trioctylphosphine. Cependant la durée de vie la plus courte, de 12 ns, est attribuée à une désactivation « classique » par l'oxygène résiduel. À première vue ceci semble une explication logique car sous forme liquide ou en solution, l'oxygène est connu pour être un bon accepteur d'énergie pour les états excités par un mécanisme de collisions dont la durée de vie excède le temps de diffusion des molécules l'une vers l'autre. En se basant sur ce fait, il devient possible d'expliquer la présence de très courts temps de vie de phosphorescence en solution, si de l'oxygène résiduel existe. Cependant l'oxygène en solution va affecter tous les temps de vie de phosphorescence, c'est-à-dire que la désactivation va se faire pour tous les états T_1 . Ce qui sera observé est une diminution de tous les temps de vie et non uniquement la disparition de l'un d'eux. Il est vrai que l'oxygène en solution est un problème qui est observé quotidiennement lors de mesures de spectres de phosphorescence et des durées de vie en solution à température ambiante. C'est pourquoi les échantillons en solution sont préparés dans une boîte à gants ou sont dégazés. Cependant, lors de mesures à 77 K en solution l'influence de l'oxygène devient négligeable étant donné que la diffusion de l'oxygène dans un solide est suffisamment lente pour être considérée comme nulle. Malgré l'absence de désactivation par l'oxygène, plusieurs temps de vies ont pu être observés pour nos composés même à 77 K en solution (Tableau 3).

Tableau 2: Temps de vie de phosphorescence en monocristal à 298 K^a.

Complexe	τ_e (μs) (f (%))			χ^2
Me-H		1,6(16,2)	7,2(83,8)	1,02
Et-H	0,14(42,2)	3,5(8,8)	13,6(49,0)	1,06
Bu-H	0,17(43,1)	1,8(28,2)	8,5(28,7)	1,08

- a) $f_i(\%) = (B_i\tau_i) / \tau(B_i\tau_i) \cdot 100\%$; $I_e(t) = B_1\exp(-t/\tau_1) + B_2\exp(-t/\tau_2) + B_3\exp(-t/\tau_3) + \dots$
 b) Les valeurs plus petites que 0,2 μs sont approximatives, la largeur de pulse de la lampe utilisée étant de $\sim 1 \mu\text{s}$

Tableau 3: Temps de vie de phosphorescence en solution dans le 2-MeTHF à 77 K.

Complexe	τ_e (μs) (f (%))			χ^2
Me-H		11,0(5,5)	39,0(94,5)	1,00
Et-H		22,5(22,3)	38,9(77,7)	1,01
Bu-H		13,5(3,5)	30,6(96,5)	1,01
Me-SMe			68,3(70,0) 100(30,0)	1,01
Et-SMe	1,4(0,5)	11,0(0,8)	74,0(60,2) 120(38,5)	1,02

- a) $f_i(\%) = (B_i\tau_i) / \tau(B_i\tau_i) \cdot 100\%$; $I_e(t) = B_1\exp(-t/\tau_1) + B_2\exp(-t/\tau_2) + B_3\exp(-t/\tau_3) + \dots$
 b) Pour les composés **Me-SMe** et **Et-SMe** un laser nanoLED à 378 nm et de pulse ~ 90 ps a été utilisé

Cette observation semble montrer un mécanisme de désactivation différent de la désexcitation par l'oxygène, en plus de la phosphorescence qui semblait observée en premier lieu. En regardant les résultats obtenus dans le Tableau 1, il devient clair que deux temps de vies sont présents et qu'il est impossible de négliger les composantes secondaires, avec leur f% pouvant aller jusqu'à 38,5 % pour **Et-SMe**.

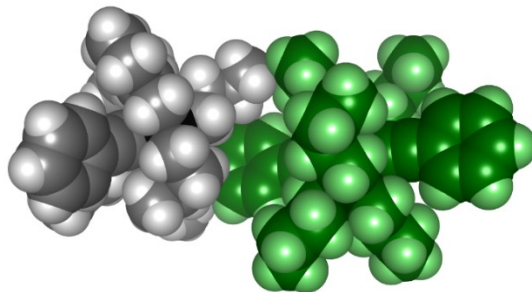


Figure 47: Structure DRX pour **Bu-H**.

Une comparaison exhaustive des angles dièdres des composés analogues dans la littérature a été faite et présenté en Annexe (Tableau A 3) afin de trouver si elles pouvaient jouer un rôle notable dans la disparité des temps de vies mesurés ainsi que le nombre de composantes observées. Parmi les 42 structures observées, 4 montrent des angles θ_1 et θ_2 complètement différents, 6 des angles légèrement différents (avec une différence entre θ_1 et θ_2 plus petite que 13°) et pour tous les autres θ_1 et θ_2 sont égaux. Dans les 42 dernières structures, les angles θ_1 et θ_2 varient de manière qui semble aléatoire entre 6 et 89° . En regardant cette grande gamme d'angles possible, la conclusion la plus logique est de dire que la barrière énergétique à la rotation est très faible. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par calcul DFT ((Tableau 5) voir Annexe pour le rapport complet, section calculs DFT page 140), qui démontrent que la rotation des groupements phényles autour de l'axe Pt-C \equiv C- est très facile (29). Il est clair que l'arrangement cristallin a une grande influence sur θ_1 et θ_2 et parfois θ_3 (voir Annexe pour les valeurs des 42 structures (Tableau A 3)).

Tableau 4: Énergie total et angles dièdres des géométries optimisées par DFT pour **Me-H**.

Conformation	θ_1 ($^\circ$)	θ_2 ($^\circ$)	Énergie total (eV)
45°	52,6	52,6	-5,21
45° -opposée	42,9	48,4	-5,25
90°	74,4	74,4	-5,29
90° -opposée	88,7	60,3	-5,30

Des décroissances multi-exponentielles sont aussi observées pour les composés où θ_1 et θ_2 sont égaux, soit **Et-H**, **Me-SMe** et **Et-SMe**. Les deux nouveaux complexes synthétisés pour ce projet, **Me-H** ($\theta_1 = \theta_2 = 31,7^\circ$ et $\theta_1 = \theta_2 = 38,5^\circ$; voir Annexe Tableau A 3) et **Bu-H** ($\theta_1 = \theta_2 = 40,7^\circ$ et $\theta_1 = \theta_2 = 67,5^\circ$), présentent tous deux des angles θ_1 et θ_2 qui sont les mêmes pour une seule espèce cristalline (Tableau 5). Cependant chaque maille cristalline présente deux molécules dites cristallographiquement indépendantes et montrent des conformations différentes dont les angles θ_1 et θ_2 sont différentes.

Tableau 5: Angles dièdres dans les complexes **Me-H**, **Et-H**, **Bu-H**, **Me-SMe**, et **Et-SMe**.

Complexe	Distances entre les plans (Å)	$\angle C-C\equiv C$ (°)	θ_1 (°)	θ_2 (°)
Me-H	0,8	176,9	31,7	31,7
Me-H	1,1	175,2	38,5	38,5
Et-H	0,009	176,6	45,0	45,0
Bu-H	0,3	176,4	40,7	40,7
Bu-H	0,6	178,7	67,5	67,5
Me-SMe	0,9	176,1	30,2	30,2
Et-SMe	n/a	176,6	72,9	70,4
		177,2		

La structure cristalline permet de commencer à expliquer le caractère bi-exponentiel de la décroissance obtenue pour le composé **Me-H** et celui tri-exponentiel pour le composé **Bu-H**, sous forme poly-cristalline (i.e. poudre). En observant la Figure 47 et le Tableau 5, il devient évident qu'à l'état cristallin deux conformations des molécules sont présentes. On observe aussi cette tendance en comparant les temps de vie les plus longs pour chaque composé (Tableau 6), les temps de vie progressent de la façon suivante : **Me-H** > **Et-H**, **Et-SMe** > **Bu-H**. Cette tendance est due aux processus non-radiatifs que subissent des collisions et frottements des groupes alcanes sur les phényles dans leur site cristallin spécifique. Avec l'allongement des chaînes alkyles sur les phosphines la probabilité de mouvements moléculaires augmente, principalement les groupements PR_3 entrant en collision avec les molécules voisines, ce qui augmente par le fait même les probabilités de désactivation non-radiative de l'état excité, ce qui a pour conséquence de diminuer le temps de vie d'émission. C'est particulièrement frappant pour **Bu-H** pour lequel on observe un contact avec l'autre conformère (Figure 45). L'effet de ces interactions intermoléculaires sur le temps de vie de phosphorescence est aussi démontré en comparant les contributions relatives (f%) des temps de vie les plus court pour **Me-H** et **Et-H** avec respectivement ceux de **Me-SMe** and **Et-**

SMe, comme la présence des groupement SMe_3 induisent une désactivation non-radiative supplémentaire

Tableau 6: Temps de vie de phosphorescence poudre à 298 K.

Complexe	τ_e (μs) (f (%))				χ^2
Me-H		1,5(22,7)	6,1(59,6)	18,0(17,5)	1,03
Et-H	0,2(18,1)	2,8(53,2)	7,2(28,7)		1,00
Bu-H	0,86(54,4)	2,5(45,6)			0,93
Me-SMe		1,2(77,7)	3,5(22,3)		1,04
Et-SMe	0,2(75,8)	1,9(7,6)	7,5(16,6)		1,04

- a) $f_i(\%) = (B_i\tau_i) / \sum (B_i\tau_i) \cdot 100\%$; $I_e(t) = B_1\exp(-t/\tau_1) + B_2\exp(-t/\tau_2) + B_3\exp(-t/\tau_3) + \dots$
b) Les valeurs plus petites que 0,2 μs sont approximative, la largeur de pulse de la lampe utilisée étant de $\sim 1 \mu\text{s}$
c) Pour les composés **Me-SMe** et **Et-SMe** un laser nanoLED à 378 nm et de pulse ~ 90 ps a été utilisé

Une autre partie de l'information qui va permettre de déterminer ce qui peut causer plusieurs composantes de durée de vie est la diffraction des rayons-X sur poudre. Comme il est observé par diffraction des rayons-X sur cristal (Figure 47), l'arrangement cristallin pourrait permettre à une molécule d'offrir un chemin de désactivation non-radiatif à une molécule excitée. L'énergie d'une molécule excitée peut être dissipée de façon non-radiative *via* des vibrations moléculaires et collisions avec les molécules voisines et donc pourra perdre cette énergie sous forme de chaleur plutôt que par l'émission d'un photon. La largeur des pics sur un diffractogramme sur poudre (Figure 48) est ce qui va fournir l'information supplémentaire. Un pic large peut être interprété par un désordre dans le cristal. Plus les pics de diffraction sont larges, plus de désordre statique (dans ces cas) il y aura. Ce désordre est en fait la présence de multiples molécules avec de légères différences conformationnelles. Par exemple, une chaîne butyle peut avoir un méthyle terminal différent par rapport à un autre et donc son contact avec la molécule voisine sera différent et les collisions menant à la désactivation seront de nature ou d'amplitude différente. Ce désordre sera différent pour les échantillons en monocristal et ceux en poudre. En comparant les composantes pour **Me-H** en monocristal (1,6 (16,2 %) et 7,2 μs (83,8 %) ($\chi^2 = 1,02$)) à ceux en poudre (1,5 (22,7 %), 6,1 μs (59,6 %) et 18,0 μs (17,5 %) ($\chi^2 = 1,03$)) on observe que la composante la plus

longue en poudre est absente dans le cristal. Une des différences importantes entre la poudre et les monocristaux est le ratio entre la quantité de matière en surface et celle à l'intérieur du solide, autrement dit la surface spécifique en poudre est beaucoup plus élevée. Les sites de surface sont dans un environnement différent des autres et donc leur décroissance d'émission va être différente. Il est possible que dans un monocristal le ratio soit trop fortement du côté des sites internes, trop peu de sites en surface sont présents pour être détectés parmi les émissions des sites internes. Ainsi, ce désordre peut aussi être une explication à la présence de faibles composantes en durée de vie de phosphorescence.

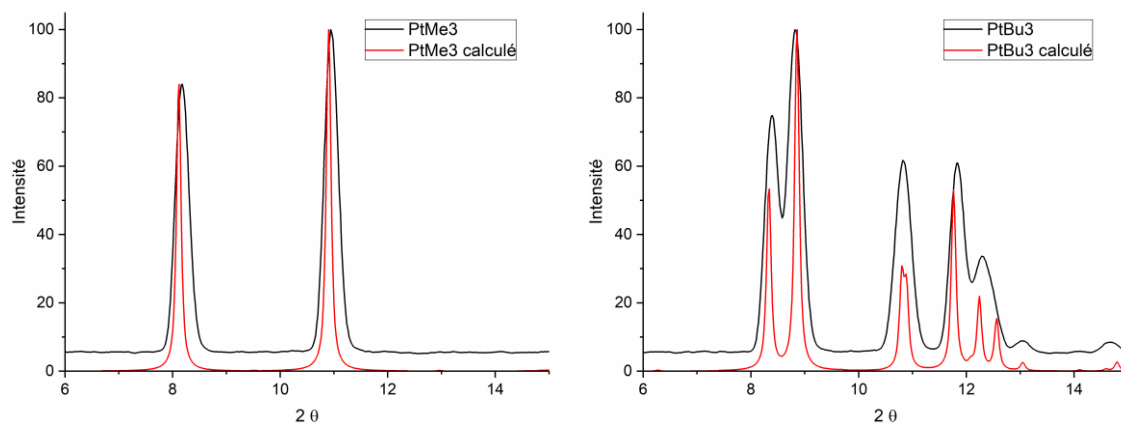


Figure 48: Comparaison des diffractogrammes sur poudre expérimentaux (noir) et calculé à partir des structures cristallographiques (rouge), pour **Me-H** (gauche) et **Bu-H** (droite) (voir Annexe pour les diffractogrammes des autres composés, Figure A 35, Figure A 38 et Figure A 39).

Ce qui soulève une question : est-il possible d'observer un grand nombre de conformères différents dans un verre à 77 K alors que les effets d'empilement cristallin sont absents? Non, ce n'est pas possible. Tous les complexes montrent des décroissances exponentielles bien définies (voir le spectre d'émission supérieur gauche à la Figure 46; voir Annexe section photophysique pour les autres composés, page 122). Dans tous les cas deux composantes majoritaires sont présentes. En conclusion, θ_1 et θ_2 vont se distribuer dans les puits de plus basses énergies et vont y être piégés lorsque la température va diminuer et que la viscosité du solvant va augmenter. Lindgren *et al.* (29) ont aussi observé un comportement bixponentiel pour des complexes du même type dissouts dans une matrice de PMMA (polyméthylmétachrylate), un processus structural similaire est soupçonné de prendre place lorsque le polymère durcit.

Afin de tenter de découvrir quelles sont les conformères possibles à l'état fondamental (S_0) qui peuvent se retrouver piégés dans une matrice rigide, des optimisations géométriques par calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisées. Quatre conformères quasi-iso-énergétiques ont été identifiés (Tableau 7). Il est impossible d'utiliser ces calculs pour savoir quelle conformation sera associée à quel temps de vie d'émission. Toutefois ces optimisations montrent l'existence de ces quatre conformères et peuvent expliquer la présence des temps de vie d'émission doubles ou multiples. Les contributions atomiques calculées par DFT aux orbitales moléculaires frontières sont toutes similaires. Ceci est en accord avec le caractère quasi-iso-énergétique des quatre conformères. Les calculs TDDFT (DFT dépendante du temps) place la position du pic 0-0 de la fluorescence à deux positions différentes. D'abord à 319 nm pour les conformères 90° et 90° -opposée alors qu'elle calculée à 334 nm pour les conformères 45° et 45° -opposée. Ces positions sont en accord avec la position de la fluorescence observée vers 350 nm (voir Figure 49).

Tableau 7: Angles dièdres des quatre géométries optimisées de **Me-H**.

Désignation	Energie relative (kJ/mol)	Angles de dièdre (Figure 45)		
		θ_1 ($^\circ$)	θ_2 ($^\circ$)	θ_3 ($^\circ$)
45°	0,00	52,6	52,6	0,0
45° -opposée	+0,10	42,9	48,4	88,7
90°	+0,26	74,4	74,4	0,0
90° -opposée	+0,30	88,7	60,3	31,0

Toutefois, aucune fluorescence n'est observée pour ces complexes dans les milieux rigides. Cependant cette information est toujours pertinente. En effet, les mesures d'émission résolue dans le temps (TRES) (Figure 49) permettent de montrer que l'émission observée n'est que la phosphorescence du chromophore. Ce qui est observé est simplement une diminution de l'émission lorsque le délai de mesure augmente, s'il y avait des bandes d'émissions superposées une diminution préférentielle de certaines bandes serait visible. La structure obtenue par diffraction des rayons-X pour **Me-H** montre que les deux molécules ($\theta_1 = \theta_2 = 31,7^\circ$ and $\theta_1 = \theta_2 = 38,5^\circ$) différentes peuvent être attribuées au conformère 45° , soit le conformère le plus stable. En poudre une autre composante apparaît pour **Me-H** (14-16 μ s) mais la position du pic 0-0 ne change pas, ce qui suggère que le conformère 45° -opposée, soit le conformère de plus basse énergie, serait à l'origine de cette composante.

Chaque conformation est un chromophore distinct et va par le fait même exhiber des propriétés différentes de temps de vie de phosphorescence. Il est important de noter que d'un point de vue énergétique ces conformations vont être très près les unes des autres (Tableau 6). Deux conformations complètement différentes mèneraient à un spectre d'émission qui serait en fait une superposition de deux émissions différentes, plusieurs temps de vies sont observés cela pourrait être observé par spectroscopie d'émission résolue dans le temps (TRES). Cette expérience est faite en attendant un temps connu entre le pulse d'excitation et la prise de mesure. Plusieurs spectres d'émission sont enregistrés en augmentant le délai entre le pulse d'excitation et prise de mesure. Si deux émissions de temps de vie différents et de formes spectrales différentes sont présentes, une différence dans l'allure du spectre va pouvoir être observée. Pourtant ce qui est observé (Figure 49) sont des spectres dont la seule différence est l'intensité qui va diminuer à chaque fois quand le délai est augmenté, ce qui est le comportement attendu. Cette expérience montre que même si différents conformères peuvent être présents, ils sont tous très près les uns des autres d'un point de vue énergétique et signature spectrale.

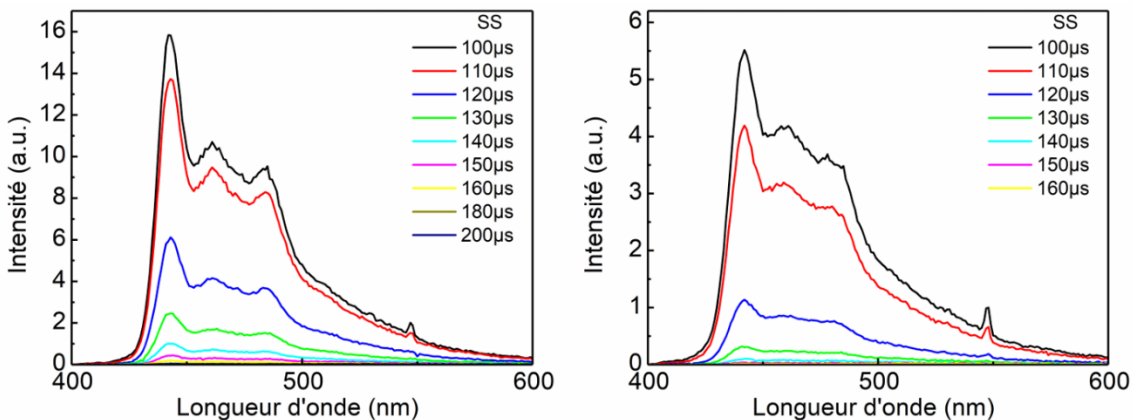


Figure 49: TRES pour **Me-H** (gauche) et **Et-H** (droite) à l'état solide à 298 K.

Dans chaque cas étudié, au moins deux composantes, voire plus occasionnellement, sont présentes autant à l'état solide (*i.e.* poly-cristallin) qu'en solution et ce peu importe la température. Toutefois, il nous est impossible de déterminer quelles conformations sont adoptées en solution à basse température (*i.e.* solutions gelées) car dans cette condition aucune contrainte cristalline n'est imposée sur les complexes. La seule chose qui peut être observée en comparant les mesures en solution à celles à l'état solide à 77 K est qu'en solide (Tableau 8) la contribution des composantes

secondaires est plus importante. On observe des composantes plus courtes qui comptent jusqu'à 51 % du signal total ainsi que des composantes très courtes qui sont à peine mesurable avec la lampe utilisée (Tableau 8).

Tableau 8: Temps de vie de phosphorescence à l'état solide à 77 K.

Complexe	τ_e (μ s) (f (%))			χ^2	
Me-H		9,1(33,3)	17,6(66,7)	1,00	
Et-H	2,4(4,0)		11,6(21,2)	27,5(74,8)	0,99
Bu-H	3,0(3,52)		15,4(25,3)	31,6(81,2)	1,00
Me-SMe	1,5(51,1)	7,5(48,9)			1,08
Et-SMe	1,1(25,1)		14,4(33,1)	42,8(41,8)	1,01

a) $f_i(\%) = (B_i\tau_i) / \tau(B_i\tau_i) \cdot 100\%$; $I_e(t) = B_1\exp(-t/\tau_1) + B_2\exp(-t/\tau_2) + B_3\exp(-t/\tau_3) + \dots$

b) Pour les composés **Me-SMe** et **ET-SMe** un laser nanoLED à 378 nm et de pulse ~90 ps a été utilisé

Cette divergence dans les temps de vie en solution gelée peut être expliquée par les conditions auxquelles sont soumis les échantillons en solution et ceux à l'état solide. Les échantillons cristallins sont isolés par cristallisation, deux techniques ont été utilisées. Pour la première, une technique thermique, les composés sont dispersés dans un solvant qui est ensuite chauffé afin de solubiliser l'entièreté du composé puis, en refroidissant, des cristaux se forment dans la solution. Le solvant utilisé dans notre cas est l'acétonitrile. L'autre technique utilisée est la cristallisation par diffusion. Le composé est mis en solution dans le dichlorométhane et de l'éthanol est déposé lentement à la surface. Alternativement, les solvants peuvent être laissés s'évaporer en même temps afin de concentrer le milieu. Peu importe la technique utilisée, la cristallisation est très lente, entre quelques heures et quelques jours, et laisse donc le temps aux molécules de s'aligner de façon favorable, menant à une dispersion idéale des conformations relativement homogène à l'intérieur d'un cristal. La maille cristalline qui en découle est dépendante des interactions entre chaque molécule. En solution à basse température les molécules ne s'alignent pas les unes sur les autres car les solutions sont très diluées et refroidies suffisamment lentement pour permettre aux molécules individuelles d'être stabilisées dans le solvant dans les deux conformations (ou plus) de moindre énergie. Les résultats en solution semblent montrer que bien que le ratio des conformères

n'est pas connu, seulement deux ou trois conformères semblent présents majoritairement, c'est pourquoi deux ou trois temps de vie sont obtenus.

3.4 : Conclusion

En conclusion, les dynamiques à l'état excité pour les complexes **[Pt]** dans une matrice rigide montrent des décroissances de phosphorescence de type multi-exponentielles qui sont associées à des conformères différents piégés dans un site cristallographique précis ou à un des conformères quasi-iso-énergétique à l'état fondamental dans une solution gelée. Cela soulève des questions à propos des décroissances à une composante qui ont été rapportés. En comparant les intensités relatives des différentes composantes, il semble probable que seulement les composantes majoritaires soient rapportées. De plus, dans la situation où **[Pt]** est l'unité de base dans un polymère, il est possible pour les groupements phényles d'adopter une multitude d'angles dièdres différents, ce qui aurait pour effet de donner une décroissance qui serait la moyenne des temps de vie de chaque espèce.

CHAPITRE 4 : TRANSITION DE PHASE SOLIDE-SOLIDE

4.1 : Introduction

Les composés *trans*-bis(éthynylbenzène)bis(trialkylphosphine)platine(II) ([Pt]; alkyl = Me, Et, Bu) ont des applications dans différents domaines dont l'optique non-linéaire (4), les diodes électroluminescentes (5) et les cellules solaires (6). Plusieurs applications dans le domaine des cristaux liquides sont aussi rapportées (3) notamment dans les complexes de type ortho-métallé (29), diimines (30) et [Pt] (31,32). Cette dernière catégorie ne comprend qu'un seul cas qui manifeste à la fois des propriétés mésogéniques et photophysiques (32), Cooper *et al.* présentent un complexe faisant l'usage de tributylphosphine pour obtenir un liquide visqueux de type [Pt] qui forme un verre à basse température. Étant donné les propriétés photophysiques de ce type de complexe et la rareté de l'information disponible sur les propriétés mésomorphique il devient intéressant de pousser plus loin l'étude des complexes [Pt].

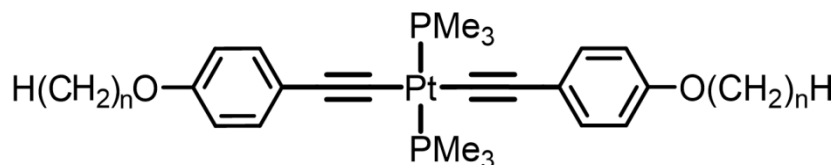


Figure 50: Structure des complexes [Pt] avec chaînes alkoxy ($n = 6, 9, 12, 15$).

Dans cette optique, quatre complexes ont été synthétisés. La phosphine utilisée, la triméthylphosphine, reste la même pour chaque composé, le changement se fera en position 4 sur les groupement phényles, auxquels les groupements $O(CH_2)_5CH_3$ ([Pt]C₆), $O(CH_2)_8CH_3$ ([Pt]C₉), $O(CH_2)_{11}CH_3$ ([Pt]C₁₂) et $O(CH_2)_{14}CH_3$ ([Pt]C₁₅) seront ajoutés. Aucune transition de phase de type transition vitreuse ou solide-mésophase n'a été observée. Ce qui a plutôt été observé est une transition irréversible solide-solide au-dessus de la température pièce, à 120°C. La diffraction de rayon-X sur poudre montrent qu'un changement dans la maille cristalline accompagne les transitions observées par DSC, un changement dans la distance Pt...Pt est aussi noté.

4.2 : Synthèse

Voir partie expérimentale au CHAPITRE 2

4.3 : Résultats

4.3.1 : Cristallographie

Les diffractogrammes sur poudre montrent des pics de diffraction bien définis pour les 4 composés à toutes les températures où des mesures ont été prises, soit entre -100°C et 25°C , ce qui indique la présence de phase cristalline. Ces patrons de diffraction seront décrits plus bas. Les structures cristallographiques ont été obtenues par diffraction des rayons-X sur des monocristaux pour les complexes $[\text{Pt}]\text{C}_6$ et $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$ (Figures 49 et 50). Ces complexes présentent des structures cristallines différentes où les chaînes de carbone ne sont pas alignées de la même façon et il y a de légères différences (voir θ dans le Tableau 8). En effet, le complexe $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$ n'est pas dans une maille cristalline qui est isomorphe à $[\text{Pt}]\text{C}_6$. Comme au chapitre 1, les angles dièdres θ formés par les plans des phényles et le plan défini par les phosphores et les carbones terminaux des groupements éthynyles sont présentés dans le Tableau 9. Le dérivé $[\text{Pt}]\text{C}_6$ se distingue par la valeur θ de qui tourne de autour de 8° par rapport à $\sim 30 \pm 4^{\circ}$ pour les exemples qui montrent des chaînes alcanes en position 4.

Tableau 9: Distance entre les plans $\text{C}_6\text{H}_4\cdots\text{C}_6\text{H}_4$ (d), l'angle $\angle\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ($^{\circ}$) et les angles dièdres.

R	d (Å)	$\angle\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ($^{\circ}$)	θ ($^{\circ}$)	Temp.
$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{H}$	0,5	177,0	7,9	172 K
$\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{H}$ (mol. 1)	0,3	179,3	28,5	173 K
$\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{H}$ (mol. 2)	0,2	177,9	26,9	173 K
$\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{H}$ (mol. 1)	0,4	177,8	28,4	296 K
$\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{H}$ (mol. 2)	0,3	178,7	29,0	296 K
SCH_3	0,9	176,1	30,2	173 K ¹⁰
CH_3	0,5	175,3	33,7	120 K ¹¹

Les chaînes à six carbones ($(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$) prennent un arrangement en zig-zag par rapport à l'axe principal qui passe par les deux éthylnes et le platine mais les chaînes restent dans le plan formé par le phényle auquel ils sont liés. L'angle formé par les chaînes $n\text{-(CH}_2)_6\text{H}$ et l'axe $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C-Pt-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4$ est d'environ 128° . Les trois parties de la molécule lui donne une structure en forme de Z à l'état cristallin (Figure 51; les données cristallographiques sont placées en Annexe cristallographie page 116). En examinant la structure cristalline du $[\text{Pt}]\text{C}_6$, on voit que l'alignement empêche les molécules de glisser les unes par rapport aux autres à cause de la forme en Z ainsi qu'au contact phosphine-phosphine qui bloquent les molécules.

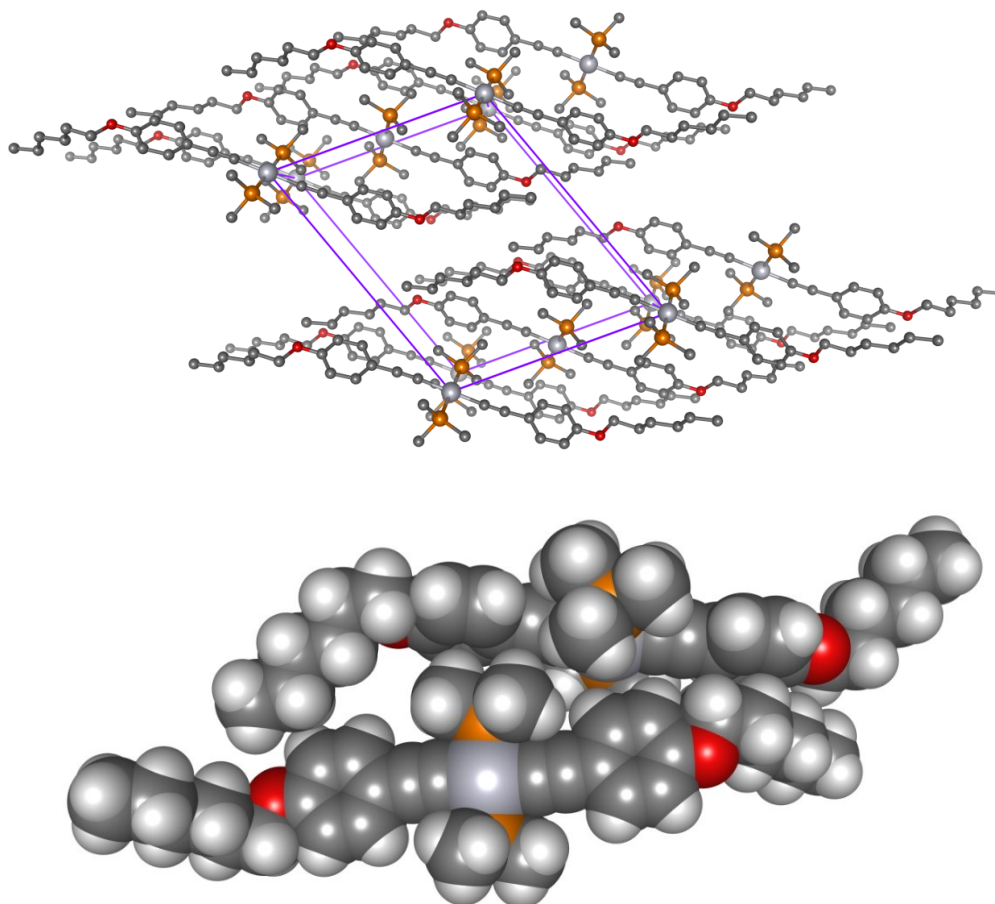


Figure 51 : Arrangement cristallin de $[\text{Pt}]\text{C}_6$ à 172 K (haut). Modèle « Space filling » de deux molécules voisines de $[\text{Pt}]\text{C}_6$.

Cet attrait structural est seulement présent pour le $[\text{Pt}]\text{C}_6$. Pour le complexe $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$, la structure globale est beaucoup plus linéaire (Figure 52; les données cristallographiques sont placées en

Annexe section cristallographie page 116). Le même genre d'alignement $\text{PMe}_3 \cdots \text{PMe}_3$ est observé mais les chaînes $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ sont pratiquement tous parallèles plutôt qu'en alternance haut-bas. Les carbones terminaux des chaînes C_{12} montrent un certain désordre statique dans la structure cristalline. Ceci indique une certaine mobilité des chaînes. Il est aussi intéressant de noter que les angles dièdres θ comme cela a été décrit plus haut sont un peu dépendants de la température (Tableau 9) (34,35) ainsi que la distance interplanaire qui augmente d'environ 0.1 Å en passant de 173 à 296 K. Cette diminution est en accord avec la contraction habituelle du réseau cristallin avec la diminution de la température. On remarque aussi que non seulement la distance intermoléculaire augmente avec la température, mais une légère distorsion de la maille cristalline est observée. Cette distorsion est induite par l'interaction entre les phosphines et les phényles et fort probablement aussi par l'amplitude du mouvement de vibration du lien Pt-P dû à l'augmentation de l'énergie thermique dans le système. Ceci va donc augmenter la fréquence et l'amplitude des collisions entre les phosphines et les phényles affectant ainsi les durées de vie de phosphorescence des complexes telle que démontré dans le chapitre précédent. Ce phénomène est aussi présent pour le complexe $[\text{Pt}]\text{C}_6$ mais à moindre égard dû à la distance intermoléculaire plus grande dans ce dernier.

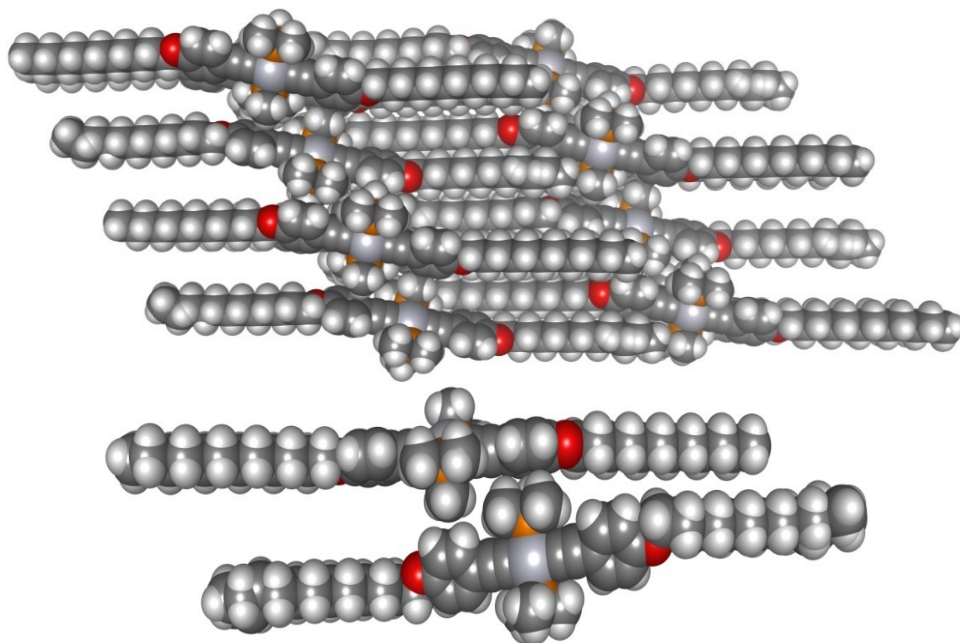


Figure 52: Arrangement cristallin de $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$ à 296 K (haut). Modèle « Space filling » des deux conformères de $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$ à 296 K (bas).

5.3.2 : Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été faite pour $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$ sous argon à titre d'exemple représentatif afin d'évaluer la stabilité thermique des complexes d'une manière générale puisque les structures sont très similaires (Figure 53). La première perte de masse est à 200 °C et se termine à 300 °C, cette perte est de 14% et correspond à la perte des ligands phosphines, qui correspondent à 12 % de la masse du complexe. Après 300 °C, et jusqu'à environ 600 °C, une perte de masse 38 % est observée, cette perte correspond à la perte des chaînes alkyles, calculés à 37 % de la masse du composé. Encore une fois, cette analyse a été considérée comme modèle pour les autres composés étudiés puisque les phosphines sont les mêmes pour tous les composés et la décomposition qui se produit à 200 °C, donc est attribuée au bris du lien Pt-P qui est le même dans tous les composés, et au-delà de toutes les transitions solide-solide observées dans ce travail.

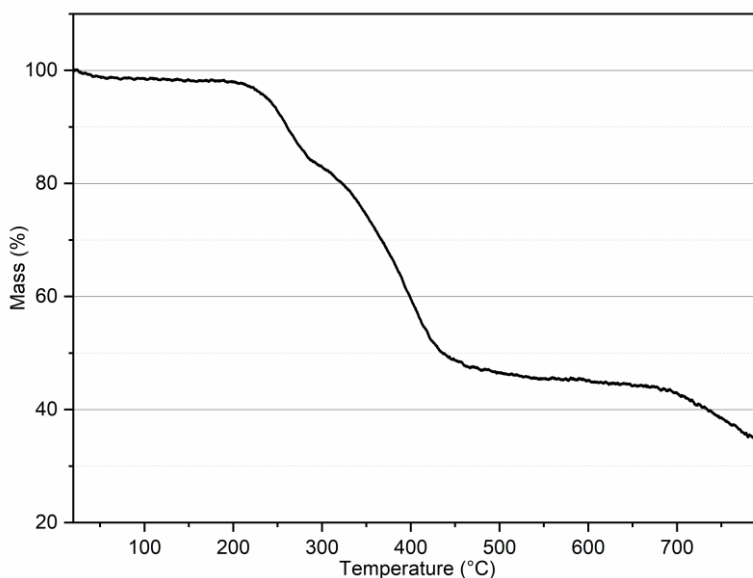


Figure 53: ATG de $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$.

5.3.3 : Calorimétrie différentielle à balayage et diffraction de rayon-X sur poudre

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet d'observer les changements de phases qui pourraient se produire pour chaque composé. Le $[\text{Pt}]\text{C}_6$ est utilisé comme modèle car aucun changement n'est présent pour deux cycles entre 20 °C et 150 °C alors que les trois autres

complexes présentent des transitions dans cette plages de températures (Figure 54). Les complexes $[\text{Pt}]\text{C}_9$ et $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$ présentent chacun un changement de phase solide-solide irréversible à 104 et 119 °C, respectivement, lors du premier balayage, alors que $[\text{Pt}]\text{C}_{15}$ présente une transition irréversible à 69 °C, une réversible à 123 et 126 °C et une autre irréversible à 146 °C (la réversibilité est attribuée au fait que les pics sur les tracés restent présents cycles après cycle de balayage). Il est important de noter qu'aucune de ces transitions ne peut être associée à un processus de changement de phase tel que la fusion ou la solidification. Les patrons de DRX sur poudre montrent que tous les composés sont cristallins en totalité ou en partie même au-dessus des températures de transition observées par DSC (Figure 55).

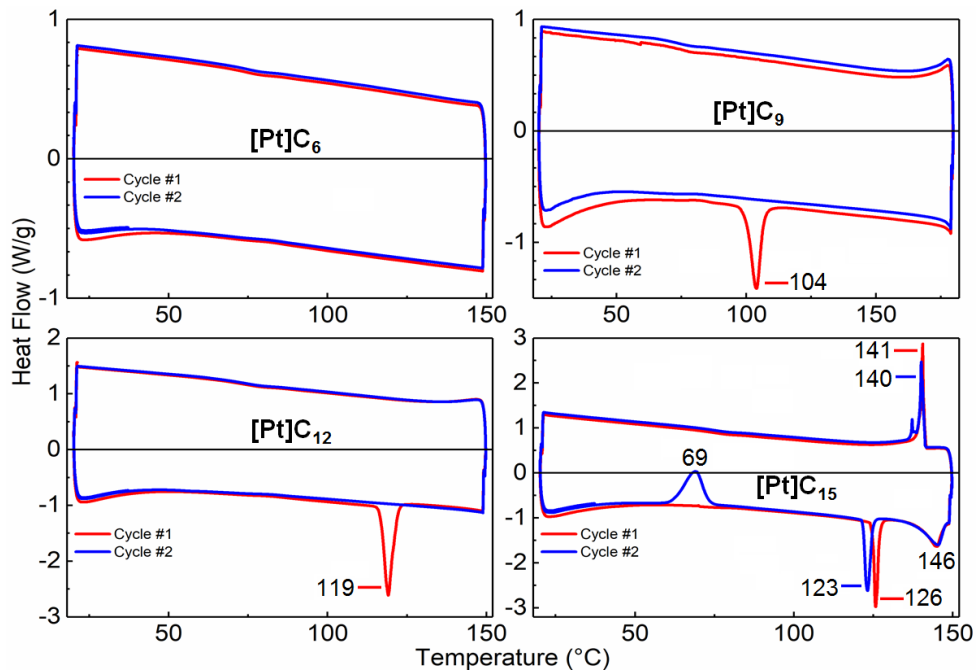


Figure 54 : Patrons de DSC de $[\text{Pt}]\text{C}_6$, $[\text{Pt}]\text{C}_9$, $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$ et $[\text{Pt}]\text{C}_{15}$, entre 20-150 °C. Vitesse de balayage = 10 °C/min.

Le $[\text{Pt}]\text{C}_9$ et le $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$ démontrent une transition endothermique irréversible à 104 et 119 °C, respectivement, ce comportement est analogue à celui que serait attendu dans le cadre d'un recuit, c'est-à-dire qu'après seulement un balayage les transitions observées sont absentes lors des balayages suivants. Dans un recuit un système est chauffé puis refroidi plusieurs fois jusqu'à l'obtention de la morphologie de plus basse énergie, c'est ce qui est observé ici après un cycle, cela indique un changement solide-solide (i.e. irréversible dans ce cas).

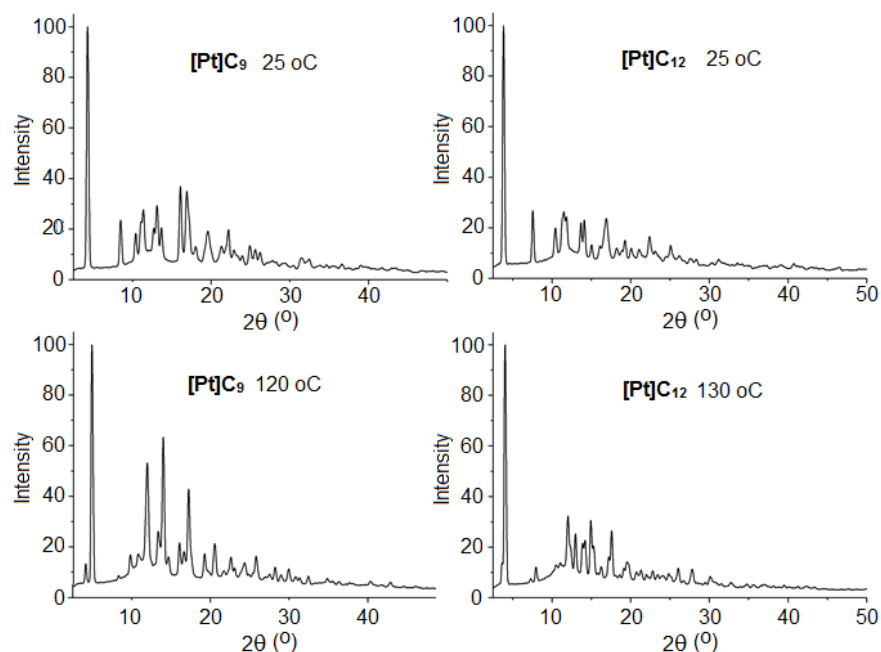


Figure 55 : Comparaison des diffractogrammes de DRX sur poudre de **[Pt]C₉** et **[Pt]C₁₂** en dessous et au-dessus de leur température de transition.

Les DRX de poudre avant le recuit montrent que le solide est cristallin avant et après la température où les transitions sont observées. Ceci indique que les deux phases sont cristallines (de type ordre-ordre) et qu'il n'y a pas de transition vitreuse, c'est-à-dire d'un solide cristallin à un solide amorphe. Pour le **[Pt]C₉**, on observe un changement du pic de diffraction sur poudre de $2\theta = 4,28^\circ$ correspondant à une distance interplanare (d) de 20,63 Å à 25 °C, puis $2\theta = 4,14^\circ$, correspondant à $d = 21,33$ Å, à 120 °C. Ces changements correspondent à la dilatation attendue de la maille à plus haute température. Ce comportement rappelle ce qui est observé pour le **[Pt]C₆** pour lequel d varie de façon stable et prévisible pour les trois températures étudiées, -100 °C, 25 °C et 120 °C, avec des valeurs 2θ de 5,80, 5,51 et 5,36° (pour le plan 100 du réseau cristallin; $d = 15,23, 16,00$ et 16,47 Å; voir Annexe section cristallographie page 119) respectivement. Ce composé (**[Pt]C₆**) ne présente aucun changement de phase (Figure 54). Un phénomène différent est observé pour **[Pt]C₉**, le pic $2\theta = 4,14^\circ$ ($d = 21,33$ Å) devient très faible et on note l'apparition d'un pic très intense à $2\theta = 4,94^\circ$ ($d = 17,87$ Å). La même tendance est observée pour **[Pt]C₁₂**, avec des valeurs de 2θ de 3,82, 3,74 et 3,66° et des valeurs de d de 23,11, 23,61 et 24,12 Å (voir Annexe section cristallographie page 119). Ceci démontre les caractéristiques classiques d'une expansion thermique, aucun changement de structure cristalline n'est observé. Pour le complexe **[Pt]C₁₂**, les

températures utilisées sont respectivement 25, 120 et 130 °C. À la température de transition de phase, un nouveau signal est observé à $2\theta = 4,04^\circ$ ($d = 21,85 \text{ \AA}$), ce qui est signe d'une diminution de la distance interplanaire. Cette diminution est de $3,46 \text{ \AA}$ pour **[Pt]C₉**, avec un changement de $21,33$ à $17,87 \text{ \AA}$, et de $2,27 \text{ \AA}$ pour **[Pt]C₁₂**, avec un changement de $24,12$ à $21,85 \text{ \AA}$. Ce comportement est encore une fois un comportement qui rappelle un recuit. Le pic de diffraction principal à basse température est toujours observable à haute température, ce qui suggère une cinétique de conversion solide-solide lente, une analyse standard étant de 40 minutes.

En parallèle, en chauffant le complexe **[Pt]C₁₅** durant une expérience DSC, deux processus endothermiques peuvent être observés à 126 et à 146 °C . Le premier étant un pic bien défini et mince et le deuxième étant plus petit et large. Lors du refroidissement, un pic exothermique est observé à 141 °C et au deuxième cycle de chauffage une bande exothermique apparaît à 69 °C . Lors de ce deuxième cycle on observe aussi un déplacement du pic à 123 °C qui est maintenant à 126 °C alors que le pic à 146 °C reste au même endroit. À plus haut nombre de cycles, aucune différence notable par rapport au deuxième cycle n'est observée. Les diffractogrammes sur poudre ont été mesurés pour **[Pt]C₁₅** avant et après chacune de ces transitions (Figure 56).

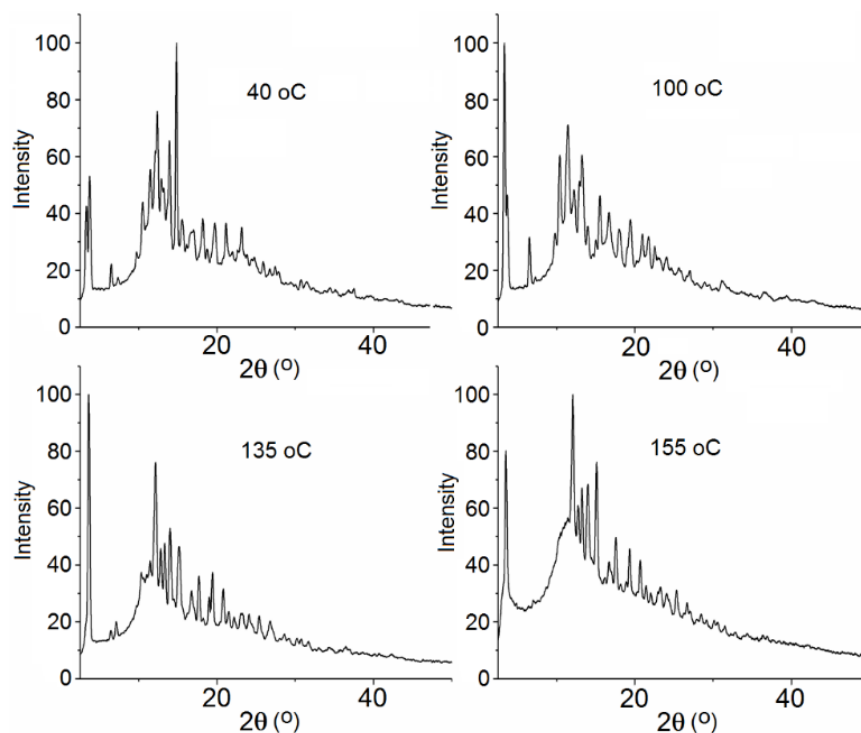


Figure 56: Comparaison des diffractogrammes sur poudre pour **[Pt]C₁₅** avant et après chaque transition.

Les diffractogrammes à 40, 100 et 135 °C présentent tous une assez bonne définition des pics, montrant bien la présence de phases cristallines. Cependant en se rapprochant de 155 °C, on observe une perte de définition et l'apparition d'un large signal qui fait monter toute la ligne de base. Ce comportement indique l'apparition d'une phase amorphe. Il est maintenant possible de corréler les changements de phase observés par DSC et les diffractogrammes. Les signaux minces qui apparaissent avec une petite hystérésis à 123 °C et 140 °C sont des transitions solide-solide entre deux phases cristallines de mailles différentes. Le signal large à 146 °C peut être attribué à une transition entre une phase cristalline et une phase amorphe, la transition inverse est observée à 69 °C au retour du balayage, montrant un processus très lent. À 40 °C, deux signaux principaux sont observés en DRX sur poudre, à $2\theta = 3,28^\circ$ et $3,70^\circ$. Ce dernier pic devient dominant à 100 °C (les deux signaux sont légèrement déplacés à $3,30^\circ$ and $3,68^\circ$) et devient de plus en plus dominant à 135 °C (encore une fois un peu déplacé à $3,60^\circ$). Finalement à 155 °C, ce pic est aussi unique en dessous de 10° . La DRX sur poudre semble montrer qu'à température pièce deux structures sont présentes. Ces structures sont celles favorisées après la purification du complexe. Celui-ci est purifié sur colonne de silice et le solvant est évaporé ne laissant pas le temps à toutes les molécules de prendre la même conformation. Après un traitement thermique à 120 °C pendant 2 heures, un des deux pics observés à 40 °C disparaît soit celui à $2\theta = 3,70^\circ$, alors que l'autre reste avec les mêmes caractéristiques (voir cycle 2 à la Figure 54). Avant et après le traitement thermique, certaines différences majeures sont observées en DRX sur poudre, notamment la disparition complète du pic à $2\theta = 5,48^\circ$. Comme les premières comparaisons de DRX sur poudre le suggéraient (Figure 57), la structure cristalline du **[Pt]C₁₅** semble être la même après traitement thermique que celle du **[Pt]C₁₂** (Figure 58) mais avec des distances intermoléculaires légèrement plus grandes dues aux chaînes plus longues. À la Figure 57, on observe que la distance interplanaire augmente par incréments réguliers **[Pt]C₉**, **[Pt]C₁₂** et **[Pt]C₁₅**, ce qui semble suggérer que ces pics résultent de la variation de la distance Pt-Pt pour deux molécules bout à bout.

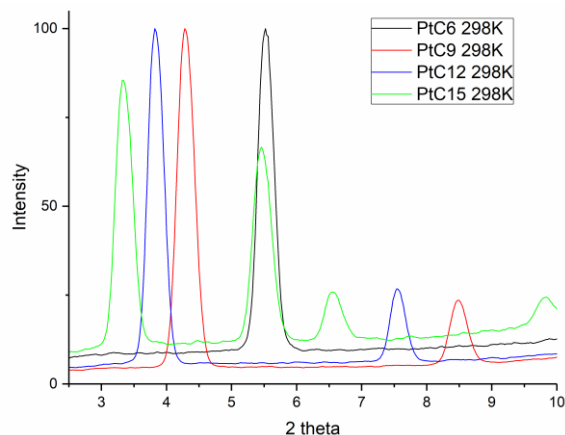


Figure 57 : Comparaison des diffractogrammes sur poudre de $[\text{Pt}]\text{C}_6$ (noir), $[\text{Pt}]\text{C}_9$ (rouge), $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$ (bleu) et $[\text{Pt}]\text{C}_{15}$ (vert) à 298 K.

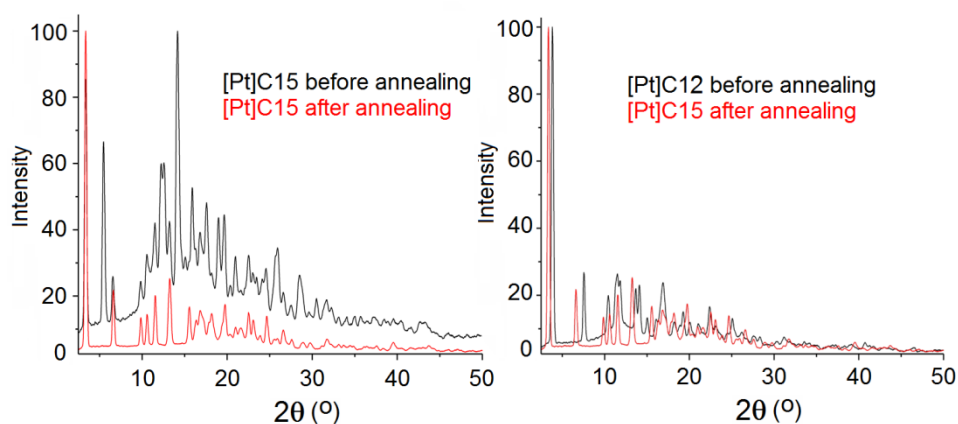


Figure 58 : Comparaison des diffractogrammes sur poudre de $[\text{Pt}]\text{C}_{15}$ à 25 °C avant et après ($2\theta = 3,36^\circ$, $d = 26,27 \text{ \AA}$) traitement thermique à 120 °C pendant 2 h (gauche), et de $[\text{Pt}]\text{C}_{15}$ à 25 °C après le traitement thermique avec $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$ à 25 °C et sans traitement thermique (droite). Il faut noter que $[\text{Pt}]\text{C}_{15}$ présente un diffractogramme différent ici qu'à la Figure 56 ce qui montre la présence de plusieurs phases cristallines obtenues après la synthèse, et donc précipitation rapide, mais qui rappelle le diffractogramme à 100 °C.

4.3.4 : Spectres d'émission et temps de vie

Les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de $[\text{Pt}]\text{C}_6$ sont fournis comme exemples à la Figure 59. Les spectres pour les trois autres complexes sont fournis en Annexe (section photophysique page 133). Une bande généralement intense de phosphorescence des chromophores $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4)_2$ est observée entre 420 et 600 nm. Elle est caractéristique par rapport à celles rapportées dans la littérature (37) et est facilement discernable dans trois des quatre conditions

expérimentales. En solution à 298 K, une faible bande de fluorescence, centrée à 370 nm, est observable. Le temps de vie d'émission est plus court que 90 ps, soit plus court que la largeur à mi-hauteur pour les pulses lasers nanoLED disponibles. En conséquence, il n'a pas été possible d'obtenir un temps de vie de fluorescence dans ce travail. Cette fluorescence (à 298 K, en solution) est accompagnée d'une phosphorescence très faible et de temps de vie plus petit que 1 μ s, soit la largeur à mi-hauteur du pulse de la lampe. À l'état solide, la fluorescence est soit complètement absente soit trop faible pour être étudiée (298 et 77 K) et la même chose est observé en solutions gelées à 77 K. Seulement la phosphorescence sera donc tenue en compte dans ce mémoire. Ces émissions présentent tous de multiples composantes dans les décroissances de la phosphorescence, τ_p (Tableau 10 et Tableau 11). La présence de plusieurs composantes dans la décroissance d'émission n'est pas sans précédent (34,35,38). Peu d'explications sont retrouvées dans la littérature, les possibilités rapportées sont généralement la désactivation par l'oxygène (38a), comme mentionné plus haut, ou la présence de plusieurs conformères (38c), tel que mis en évidence dans le chapitre précédent.

Tableau 10: Temps de vie d'émission à l'état solide à 298 K avant et après traitement thermique^a.

[Pt]C₆				[Pt]C₉			
	τ_p (μ s)	%	χ^2		τ_p (μ s)	%	χ^2
Sans tr.	1,97	78,8	1,173	Sans tr.	2,95	26,5	1,006
	7,25	21,2			10,2	73,5	
Dernier tr.	2,81	72,7	0,972	Dernier tr.	0,17	12,8	1,007
	6,84	27,3			2,30	72,7	
	6,50	14,5					
[Pt]C₁₂				[Pt]C₁₅			
	τ_p (μ s)	%	χ^2		τ_p (μ s)	%	χ^2
Sans tr.	1,47	26,6	1,028	Sans tr.	1,79	23,6	1,066
	10,5	10,8			7,43	17,8	
	34,2	62,6			34,8	58,5	
Dernier tr.	0,59	21,0	1,026	Dernier tr.	2,28	62,7	0,998
	2,33	17,6			5,53	37,3	
	8,76	5,7					
	32,6	55,7					

a) tr. = traitement thermique

Tableau 11: Temps de vie d'émission à l'état solide à 298 K^a.

[Pt]C ₆				[Pt]C ₉			
	τ_p (μ s)	%	χ^2		τ_p (μ s)	%	χ^2
2MeTHF 77 K	26,0	32,0	1,000	2MeTHF 77 K	15,5	6,8	1,001
	41,8	68,0			38,0	93,2	
powder 77 K	1,84	19,9	1,010	powder 77 K	2,37	16,5	1,020
	7,57	51,5			10,3	42,4	
	19,5	28,6			47,8	41,1	
[Pt]C ₁₂				[Pt]C ₁₅			
	τ_p (μ s)	%	χ^2		τ_p (μ s)	%	χ^2
2MeTHF 77 K	6,7	11,1	1,066	2MeTHF 77 K	14,2	6,5	1,004
	37,8	88,9			37,9	93,5	
powder 77 K	2,06	2,6	1,010	powder 77 K	2,16	1,5	1,030
	6,94	1,9			8,58	4,6	
	51,6	95,4			46,5	72,8	
					84,2	21,2	

a) Aucun traitement thermique n'a été fait

Dans le cadre de ce travail, il est devenu clair au Tableau 9 que les angles dièdres entre les phényles et le plan PtP₂C₄, θ , peuvent varier entre 7 et 33 ° et que plusieurs phases cristallines ou amorphes peuvent exister, alors plusieurs sites peuvent induire ce comportement. Un survol de la littérature pour les composés [*trans*-Pt(PR₃)₂(C≡CC₆H₄X)₂] (R = Me, Et, Bu; X = différents groupements) et leurs analogues indique que θ varie grandement (6° < θ < 89°; 42 structures, voir Annexe section cristallographie page 116). Cette observation est cohérente avec les observations du chapitre 1, nous proposons donc encore une fois que les τ_p soient dépendants des sites dans la matrice, cristalline ou amorphe, et que θ va varier en fonction de ces sites.

En tenant compte cette analyse de la littérature et le fait que le traitement thermique va changer l'environnement à l'intérieur du solide, menant souvent à un arrangement plus compact, alors la plus grande proximité d'un chromophore avec ses voisins favorise la désactivation de l'état excité, T₁, de façon non-radiative *via* collisions intermoléculaires. Il est important de préciser que la lampe utilisée (100 W; LMH ~1,5 μ s) n'est pas assez puissante pour générer un phénomène d'annihilation triplet-triplet, qui ajouterait une autre voie de désactivation.

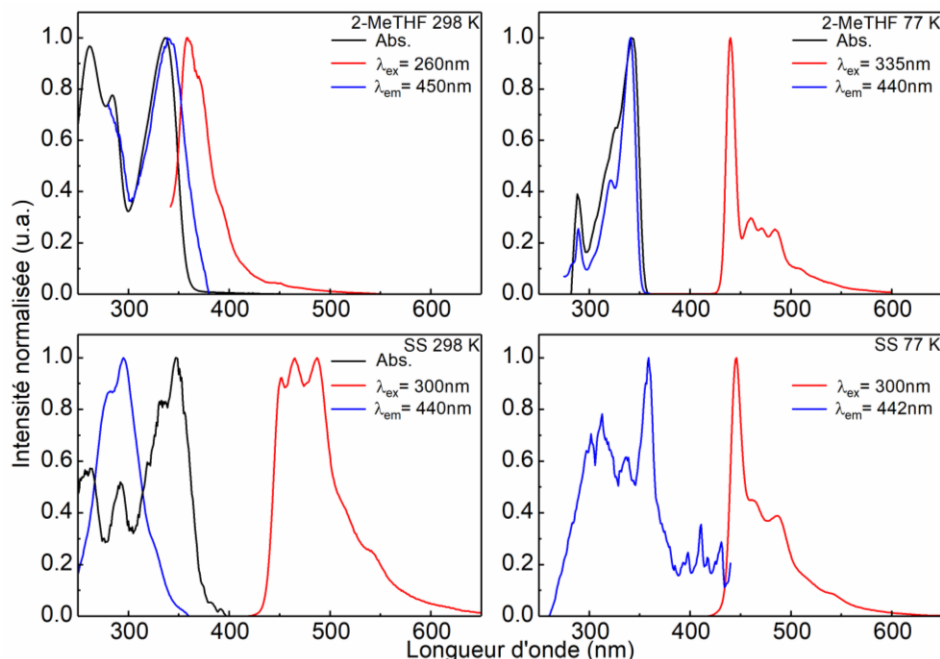


Figure 59: Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **[Pt]C₆** dans le 2-MeTHF et à l'état solide, Les signaux à ~370 et ~450 nm sont la fluorescence et la phosphorescence, respectivement.

Après avoir soumis les échantillons à des traitements thermiques à 120 °C, même **[Pt]C₆** qui ne démontre aucun changement de phase, les temps de vie de phosphorescence ont tous systématiquement diminué avec les traitements et certains ont même montré un changement dans le nombre de composantes observées (Tableau 10, Figure 60). Encore une fois, la diminution de τ_p est cohérente avec l'augmentation des processus non-radiatifs qui est induite par les traitements thermiques. Ces traitements sont aussi associés à un changement dans l'aspect général des spectres d'émission (Figure 60), ce changement significatif est associé à des changements dans les sites cristallins ou du moins leur environnement.

Finalement, le changement de τ_p pour **[Pt]C₁₅** est beaucoup plus grand que pour les autres, après seulement un traitement (Figure 60, Tableau 10). Ce comportement suggère que les longues chaînes alkyles offrent un plus grand degré de liberté, ce qui peut aider en un temps aux mouvements des molécules, améliorant ainsi l'empilement moléculaire, et en un second temps augmenter la fréquence de collisions entre les molécules.

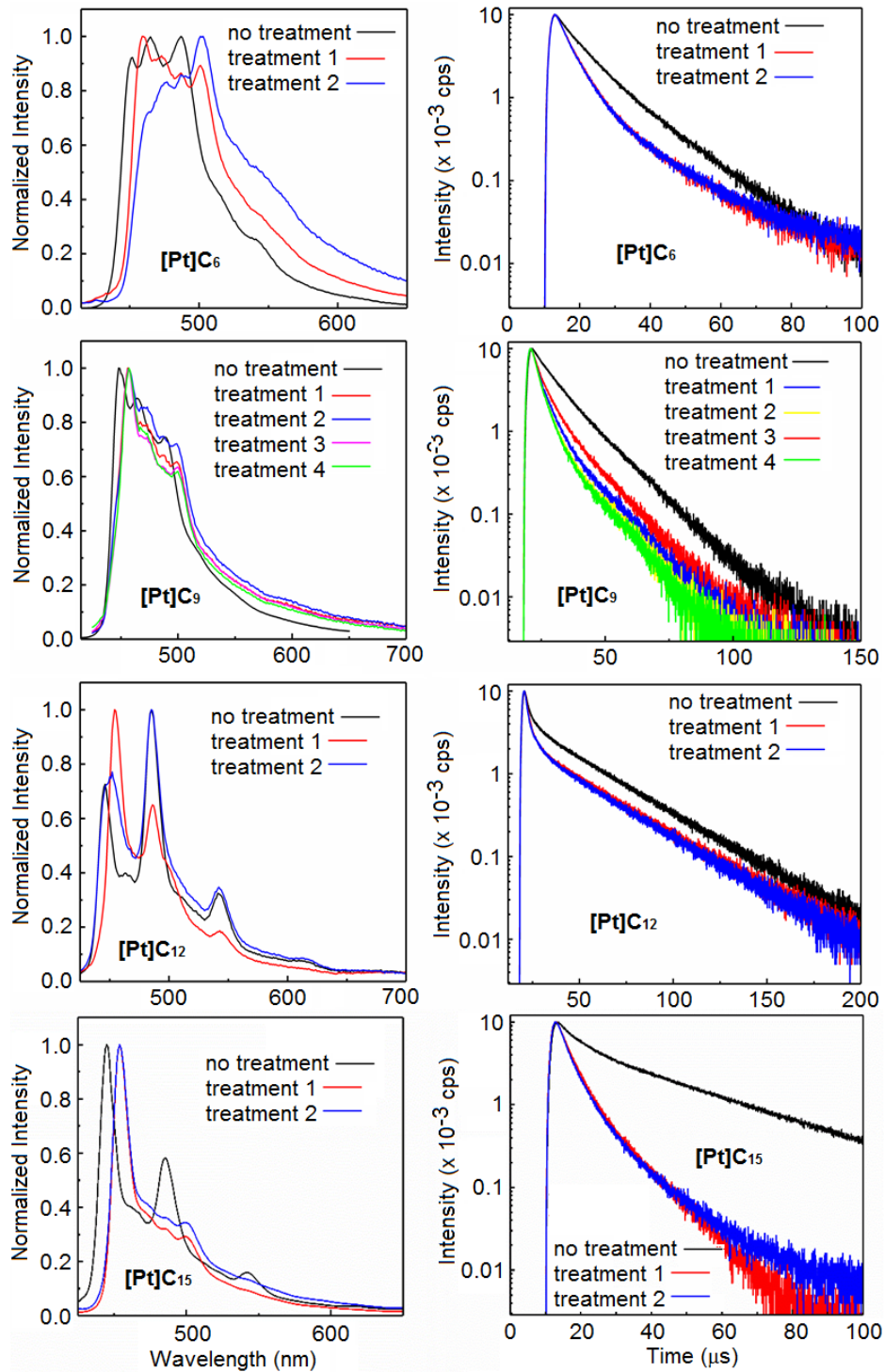


Figure 60 : Comparaison des émissions (gauche) et des décroissances d'émission (droite) de $[Pt]C_6$, $[Pt]C_9$, $[Pt]C_{12}$, and $[Pt]C_{15}$ après traitement thermique (un traitement consiste à garder l'échantillon à 120 °C pour 1 h).

4.5 : Conclusion

Au meilleur de nos connaissances, avec le travail de Cooper *et al.* sur le [*trans*-Pt(P(*n*-C₈H₁₇)₃)₂(C≡CC₆H₅)₂] (34) et celui de Gagnon *et al.* sur les [*trans*-Pt(PEt₃)₂(C≡CC₆H₄)₂](N=C₆(OMe)₄=N)_n (39), cette étude présente les premières transitions solide-solide entre deux phases ordonnées (réseau cristallin à un autre réseau cristallin) pour des complexes luminescents de type [*trans*-Pt(PR₃)₂(C≡CC₆H₄)₂]. Les propriétés luminescentes ont été utilisées pour obtenir de l'information sur le comportement moléculaire des complexes suite à un traitement thermique (i.e. un recuit), tel que montré par le changement des temps de vie d'émission et des pics de diffraction de rayons-X sur poudre. Ces deux observations permettent d'en conclure que les traitements thermiques peuvent augmenter la proximité de l'empilement cristallin.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but original du projet était la synthèse et caractérisation de composés luminescent de type [*trans*-Pt(PR₃)₂(C≡CC₆H₄X)₂] comme mésogène. Ce but a été partiellement atteint. La synthèse et la caractérisation photophysique a bien été faite, cependant les composés n'ont pas présenté de propriétés mésogénique. Toutefois, ce travail a mis en évidence une relation entre les possibles conformations des complexes dans leur état triplet et le temps de vie d'émission. En effet, il a été observé que contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature ces composés présentent des décroissances d'émission de type multi-exponentiel.

Au CHAPITRE 2, il a été montré que ce comportement est attribué aux différentes conformations quasi-iso-énergétique qui se trouvent piégées dans un milieu solide, que ce soit en milieu cristallin dans des sites bien précis où la conformation est bien établie, en poudre, ou dans un solvant gelé à basse température. Les composés qui ont été utilisés pour prouver ce phénomène sont ceux où les groupements X sont très courts (**Me-H**, **Et-H**, **Bu-H**, **Me-SMe**, et **Et-SMe**). Leur étude est plus simple étant donné qu'il est simple d'en obtenir des cristaux propices à la DRX. En variant les groupements R il est aussi possible d'isoler une seule variable structurale et ainsi négliger les contraintes mécaniques que de longues chaînes alkyles peuvent causer dans un solide.

Au CHAPITRE 3 les groupements R des phosphines ont été fixés Me variant seulement X (OC₆H₁₃, OC₉H₁₉, OC₁₂H₂₅, OC₁₅H₃₁) afin d'observer les variations qui sont apportées par des chaînes alkyles. Dans ce cas, en solution fluide à 298 K, aucune différence notable n'est observée entre les spectres d'émission et il n'est pas possible pour l'instant de se prononcer sur l'influence sur le temps de vie comme il n'est pas possible de les mesurer. Cependant des changements importants sont observés à l'état solide. Premièrement, les structures cristallines montrent un alignement beaucoup plus linéaire pour **[Pt]C₁₂** que pour **[Pt]C₆** qui a plutôt tendance à adopter une forme en zig-zag. Une autre observation importante est le changement des temps de vie d'émission avant et après un traitement thermique, essentiellement un recuit. Globalement, les temps de vie d'émission diminuent tous de façon considérable après traitement thermique. Pour **[Pt]C₆**, les temps de vie passent de 1,97 et 7,25 μs à 2,81 et 6,84 μs. Pour **[Pt]C₉**, les temps de vie passent de 2,95 et 10,2 μs à 0,17, 2,30 et 6,50 μs. Pour **[Pt]C₁₂**, les temps de vie passent de 1,47, 10,5 et 34,2 μs à 0,59, 2,33, 8,76 et 32,6 μs, et pour **[Pt]C₁₅**, les temps de vie passent de 1,79, 7,43 et 34,8 μs à 2,28 et

5,53 μ s. Ces changements sont associés avec le rapprochement des plans dans les cristaux après traitement thermique.

En conclusion finale, il serait encore envisageable d'explorer d'autres groupements X afin d'essayer d'obtenir un ou des mésogènes. Pour ce faire, on pourrait modifier la longueur des chaînes alkyles par incrément d'un carbone à la fois afin de trouver l'équilibre rigidité-mobilité. De plus, on pourrait examiner des composés asymétriques où les groupements X diffèrent d'un côté comme de l'autre sur chaque phényle. Finalement, il serait possible de remplacer le groupe PMe_3 par PF_3 qui est disponibles commercialement. Ce ligand est significativement plus petit que PMe_3 , ce qui est désiré (i.e. avoir un liquide), mais il est beaucoup plus dangereux à manipuler.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Chatt et B. L. Shaw. *J. Chem. Soc.*, 1959, 4020. (b) M. I. Bruce, D. A. Harbourne, F. Waugh et F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, 1968, **0**, 356. (c) I. Collamati et A. Furlani, *J. Organomet. Chem.*, 1969, **17**, 457.
2. (a) J. E. Rogers, J. E. Slagle, D. G. McLean, R. L. Sutherland, D. M. Krein, T. M. Cooper, M. Brant, J. Heinrichs, R. Kannan, L. S. Tan. et A. M. Urbas, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 2006, **6330**, 633002/ 633001–633002/633012. (b) J. Mei, K. Ogawa, Y. G. Kim, N. C. Heston, D. J. Arenas, Z. Nasrollahi, T. D. McCarley, D. B. Tanner, J. R. Reynolds et K. S. Schanze, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 150. (c) A. H. Shelton, R. S. Price, L. Brokmann, B. Dettlaff et K. S. Schanze, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 7867. (d) L. S. Devi, M. K. Al-Suti, N. Zhang, S. J. Teat, L. Male, H. A. Sparkes, P. R. Raithby, M. S. Khan et A. Köhler, *Macromolecules*, 2009, **42**, 1131. (e) C. L. Ho, Z. Q. Yu et W.Y. Wong, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5264. (f) J. Xiang, C. L. Ho et W. Y. Wong, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 6905. (g) L. Ying, C. L. Ho, H. Wu, Y. Cao et W. Y. Wong, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 2459. (h) X. Yang, G. Zhou et W. Y. Wong, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 1760. (i) C. L. Ho et W. Y. Wong. *Molecular Design et Applications of Photofunctional Polymers et Materials*, RSC., 2012, 1-30. (j) C. L. Ho et W. Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.* 2013, **257**, 1614. (k) C. L. Ho et W. Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2469-2502. (l) W. Y. Wong, *Macromolecules Containing Metal et Metal-Like Elements: Photophysics et Photochemistry of Metal-Containing Polymers*, 2010, **10**, 289-324. (m) W. Y. Wong et P. D. Harvey. *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 671.
3. (a) T. M. Cooper, A. R. Burke, D. M. Krein, R. F. Ziolo, E. Arias, I. Moggio, A. Fratini, Y. Garbovskiy et A. V. Glushchenko, *MRS Online Proceedings Library Archive*, 2014, 1698, 820/1-820/6. (b) P. Klövekorn et J. Munch, *Appl. Opt.*, 1997, **36**, 5913. (c) D. W. Bruce, M. S. Lea et J. R. Marsden, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, 1996, **275**, 183.
4. (a) R. J. Durand, S. Gauthier, S. Achelle, S. Kahlal, J. Y. Saillard, A. Barsella, L. Wojcik, N. Le Poul et F. Robin-Le Guen, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 3059. (b) A. Colombo, F. Nisic, C. Dragonetti, D. Marinotto, I. P. Oliveri, S. Righetto, M. G. Lobello et F. De Angelis, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 7986. (c) T. Kindahl, J. Öhgren, C. Lopes et B. Eliasson, *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54**, 2403. (d) S. K. Maiti, M. G. Jardim, J. Rodrigues, K. Rissanen, J. Campo et W. Wenseleers, *Organometallics*, 2013, **32**, 406. (e) G. G. Dubinina, R. S. Price, K. A.

- Abboud, G. Wicks, P. Wnuk, Y. Stepanenko, M. Drobizhev, A. Rebane et K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 19346. (f) T. Kindahl, P. G. Ellingsen, C. Lopes, C. Brännlund, M. Lindgren et B. Eliasson, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 11519. (g) C. K. M. Chan, C. H. Tao, K. F. Li, K. M. C. Wong, N. Zhu, K. W. Cheah et V. W. W. Yam, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 10670. (h) C. K. M. Chan, C. H. Tao, K. F. Li, K. M. C. Wong, N. Zhu, K. W. Cheah et V. W. W. Yam, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 1163.
5. (a) T. Goudreault, Z. He, Y. Guo, C. L. Ho, H. Zhan, Q. Wang, K. Y. F. Ho, K. L. Wong, D. Fortin, B. Yao, Z. Xie, L. Wang, W. M. Kwok, P. D. Harvey et W. Y. Wong, *Macromolecules*, 2010, **43**, 7936. (b) L. J. Xu, X. C. Zeng, J. Y. Wang, L. Y. Zhang, Y. Chi et Z. N. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 20251.
6. (a) W. He, M. Y. Livshits, D. A. Dickie, J. Yang, R. Quinnett, J. J. Rack, Q. Wu et Y. Qin, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 5798. (b) C. H. Siu, L. T. L. Lee, S. C. Yiu, P. Y. Ho, P. Zhou, C. L. Ho, T. Chen, J. Liu, K. Han et W. Y. Wong, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 3750. (c) S. Gauthier, B. Caro, F. Robin-Le Guen, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, L. Wojcik, N. Le Poul, A. Planchat, Y. Pellegrin, E. Blart et D. Jacquemin, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 11233. (d) A. Tigreros, V. Dhas, A. Ortiz, B. Insuasty, N. Martín et L. Echegoyen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2014, **121**, 61. (e) F. R. Dai, H. M. Zhan, Q. Liu, Y. Y. Fu, J. H. Li, Q. W. Wang, Z. Xie, L. Wang, F. Yan et W. Y. Wong, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 1502. (f) W. Wu, X. Xu, H. Yang, J. Hua, X. Zhang, L. Zhang, Y. Long et H. Tian, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 10666. (g) H. Zhan, S. Lamare, A. Ng, T. Kenny, H. Guernon, W. K. Chan, A. B. Djurišić, P. D. Harvey et W. Y. Wong, *Macromolecules*, 2011, **44**, 5155. (h) Q. Wang, Z. He, A. Wild, H. Wu, Y. Cao, U. S. Schubert, C.H. Chui et W. Y. Wong, *Chem. Asian J.* 2011, **6**, 1766.
7. G. D. Mahan et M. Widom, 2013. Liquid-crystal display. [EN LIGNE] Disponible à: <https://www.britannica.com/science/liquid-crystal#ref506631>. [Consulté le 31 Décembre 2017].
8. P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, **1995**
9. Wikipedia. 2017. Liquid-crystal display. [EN LIGNE] Disponible à: https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid-crystal_display. [Consulté le 31 Décembre 2017].
10. G. D. Mahan et M. Widom, 2013. Liquid-crystal display. [EN LIGNE] Disponible à: <https://www.britannica.com/technology/twisted-nematic-cell>. [Consulté le 31 Décembre 2017].

11. K. Fujisawa, Y. Okuda, Y. Izumi, A. Nagamatsu, Y. Rokusha, Y. Sadaike et O. Tsutsumi, *J. Mater. Chem. C* 2014, **2**, 3549.
12. B. Swindells, *Platinum Metals Rev.*, **1975**, 19, 110-113
13. C. E. Housecroft et A. G. Sharpe, *Chimie Inorganique*, De Boeck, **2010**
14. C. Cuerva, J. A. Campo, P. Ovejero, M. R. Torres, E. Oliveira, S.M. Santos, C. Lodeiro, et M. Cano, *J. Mater. Chem. C* 2014, **2** (43), 9167.
15. X. Wang, D. Fortin, G. Brisard, et P. D. Harvey, *Macromol. Rapid Commun*, 2014, **35**, 992
16. F. Juvenal, A. Langlois, A. Bonnot, D. Fortin et P. D. Harvey, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 11096.
17. H. Takezoe, et Y. Takanishi, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **2006**, 45, 597–625.
18. P. W. Atkins et J. DePaula, *Chimie Physique*, De Boeck, **2008**
19. V. Leandri, R. Ruffo, V. Trifiletti et A. Abboto, *European J. Org. Chem.*, 2013, **30**, 6793–6801.
20. C. Dai, Z. Yuan, J. C. Collings, T. M. Fasina, R. L. Thomas, K. P. Roscoe, L. M. Stimson, D. S. Yufit, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, E. A. Marseglia, E. Tedesco, C. C. Tang, P. R. Raithby, J. C. Collings, K. P. Roscoe, A. S. Batsanov, L. M. Stimson et T. B. Marder, *CrystEngComm*, 2004, **6**, 184–188.
21. H. K. Akula et M. K. Lakshman, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 8896–8904.
22. T. Cardolaccia, Y. Li et K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2535–2545.
23. *SAINT*; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, **2008**.
24. J. P. Carpenter et C. M. Lukehart, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, **190**, 7-10.
25. F. Juvenal, A. Bonnot, D. Fortin et P. D. Harvey, *ACS Omega*, 2017
26. A. Köhler, A. L. Khan, J. S. Wilson, C. Dosche, M. K. Al-Suti, H.H. Shah et M. S. Khan, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 094905.
27. T. M. Cooper, J. E. Haley, D. M. Krein, A. R. Burke, J. E. Slagle, A. Mikhailov et A. Rebane. *J. Phys. Chem. A*, 2017, 121, 5442.
28. E. Glimsdal, P. Norman, et M. Lindgren, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 11242-11249
29. R. Ziessel, F. Camerel et B. Donnio, *Chem. Rec.*, 2009, **9**, 1–23.
30. (a) A. S. Mocanu, M. Ilis, F. Dumitrascu, M. Ilie, et V. Cîrcu, *Inorg. Chim. Acta* 2010, **363**, 729-736. (b) K. Venkatesan, P. H. J. Kouwer, S. Yagi, P. Müller, T. M. Swager, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 400-407. (c) Y. Wang, Y. Liu, J. Luo, H. Qi, X. Li, M. Nin, M. Liu, D. Shi, W. Zhu et Y. Cao, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, 2011, **40**, 5036. (d) T. Sato, H. Awano, O. Haba,

- H. Katagiri, Y.-J. Pu, T. Takahashi et K. Yonetake, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 8379–89. (e) M. Spencer, A. Santoro, G. R. Freeman, Á. Díez, P. R. Murray, J. Torroba, A. C. Whitwood, L. J. Yellowlees, J. a G. Williams et D. W. Bruce, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 14244–56. (f) A. Santoro, A. C. Whitwood, J. G. A. Williams, V. N. Kozhevnikov et D. W. Bruce, *Chem. Mater.* 2009, **21**, 3871-3882. (g) Y. Wang, Q. Chen, Y. Li, Y. Liu, H. Tan, J. Yu, M. Zhu, H. Wu, W. Zhu et Y. J. Cao, *Phys. Chem. C* 2012, **116**, 5908-5914.
31. (a) C.-T. Liao, H.-H. Chen, H.-F. Hsu, A. Poloek, Y. C. Yeh, K.-W. Wang, C.-H. Lai, G.-H. Lee, C.-W. Shih et P.-T. Chou, *Chem. Eur. J.* 2011, **17**, 546-556. (b) D. Pucci, G. Barberio, A. Crispini, O. Francescangeli, M. Ghedini et M. La Deda, *M. Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 3649-3661. (c) Y. Li, A. Y.-Y. Tam, K. M.-C. Wong, W. Li, L. Wu et V. W.-W. Yam, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8048-8059. (d) H.-C. Chang, K. Komasa, K. Kishida, T. Shiozaki, T. Ohmori, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato et S. Kitagawa, *Chem.* 2011, **50**, 4279-4288. (e) Y. Abe, Y. Takagi, M. Nakamura, T. Takeuchi, T. Tanase, M. Yokokawa, H. Mukai, T. Megumi, A. Hachisuga et K. Ohta, *Inorg. Chim. Acta* 2012, **392**, 254-260.
32. (a) T. M. Cooper, A. R. Burke, D. M. Krein, R. F. Ziolo, E. Arias, I. Moggio, A. Fratini, Y. Garbovskiy, et A. V. Glushchenko, *MRS Online Proceedings Library Archive*, 2014, **1698**, 820/1-820/6. (b) D. W. Bruce, M. S. Lea et J. R. Marsden, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, 1996, **275**, 183. (c) T. Kaharu, H. Matsubara et S. Takahashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. A* 1992, **220**, 191-199. (d) T. Kaharu, H. Matsubara et S. Takahashi, *J. Mat. Chem.* 1992, **2**, 43-47. (e) T. Kaharu, H. Matsubara et S. J. Takahashi, *Mat. Chem.* 1991, **1**, 145-146.
33. P. Klovekorn et J. Munch, *Appl. Optics* 1997, **36**, 5913-5917.
34. T. M. Cooper, B. C. Hall, A. R. Burke, J. E. Rogers, D. G. McLean, J. E. Slagle et P. A. Fleitz, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 3215-3217.
35. F. Juvenal, A. Langlois, A. Bonnot, D. Fortin et P. D. Harvey, *P. D. Inorg. Chem.* 2016, **55**, 11096-11109.
36. W. M. Khairul, M. A. Fox, N. N. Zaitseva, M. Gaudio, D. S. Yufit, B. W. Skelton, A. H. White, J. A. Howard et M. I. Bruce, *Dalton Trans.* 2009, **0**, 610-620.
37. (a) R. D'Amato, A. Furlani, M. Colapietro, G. Portalone, M. Casalboni, M. Falconieri et M. V. Russo, *J. Organomet. Chem.* 2001, **627**, 13-22. (b) W. Wong, C.-K. Wong, G.-L. Lu, A. W.-M. Lee, K.-W. Cheah et J.-X. Shi, *Macromolecules* 2003, **36**, 983-990.
38. (a) C. J. Lin, C. Y. Chen, S. K. Kundu et J. S. Yang, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 737-745. (b) E. Glimsdal, P. Norman, M. Lindgren, *J. Phys. Chem. A*, 2009, *113*, 11242-11249.

39. K. Gagnon, S. M. Aly, A. Brisach-Wittmeyer, D. Bellows, J.-F. Berube, L. Caron, A. S. Abd-El-Aziz, D. Fortin et P. D. Harvey, *Organometallics* 2008, **27**, 2201-2214.

ANNEXE

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iv
Table des Matières	v
Liste des figures	viii
Liste des Tableaux.....	xi
Liste des équations	xii
Liste des abréviations	xii
INTRODUCTION	1
I.1 : Projet.....	1
I.2 : Les cristaux liquides	2
I.3 : Platine	5
CHAPITRE 1 : THÉORIE	8
1.1 : Cristaux liquides.....	8
1.2 : Photophysique	15
1.3 : Analyse photophysique	24
1.4 : Composés Organométallique	31
1.5 : Analyses thermiques	34
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE	38
2.1 : Synthèse	38
2.2 : Caractérisation.....	43
2.3 : Instrumentation	49
2.4 : Données cristallographiques	50
CHAPITRE 3 : CONFORMÈRES DE [TRANS-PT(PR₃)₂(C≡CC₆H₄X)₂] EN MILIEU RIGIDE	51
3.1 : Introduction.....	51
3.2 : Synthèse des [<i>trans</i> -Pt(PR ₃) ₂ (C≡CC ₆ H ₄ X) ₂].....	51
3.3 : Résultats de photophysique et de cristallographie	52
3.4 : Conclusion.....	62
4.1 : Introduction.....	63

4.2 : Synthèse	64
4.3 : Résultats	64
4.5 : Conclusion.....	77
CONCLUSION GÉNÉRALE	78
BIBLIOGRAPHIE	80
ANNEXE	85
Matériel	93
Caractérisation.....	94
Calculs DFT	115
Cristallographie	116
Résultats photophysique pour le CHAPITRE 2	124
Résultats photophysique pour CHAPITRE 3	133
Résultats des calculs DFT	140
Bibliographie	163

LISTE DES FIGURES

Figure A 1: Spectre RMN ¹ H de [1-(hexyloxy)-4-iodobenzene] dans CDCl ₃	94
Figure A 2: Spectre RMN ¹ H de [1-(nonyloxy)-4-iodobenzene] dans CDCl ₃	95
Figure A 3: Spectre RMN ¹ H de [1-(dodecyloxy)-4-iodobenzene] dans CDCl ₃	95
Figure A 4: Spectre RMN ¹ H de [1-(pentadecyloxy)-4-iodobenzene] dans CDCl ₃	96
Figure A 5: Spectre RMN ¹ H de [((4-(hexyloxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilane] dans CDCl ₃	96
Figure A 6: Spectre RMN ¹ H de [((4-(nonyloxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilane] dans CDCl ₃ . ..	97
Figure A 7: Spectre RMN ¹ H de [((4-(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilane] dans CDCl ₃	97
Figure A 8: Spectre RMN ¹ H de [((4-(pentadecyloxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilane] dans CDCl ₃	98
Figure A 9: Spectre RMN ¹ H de [(4-(hexyloxy)phenyl)ethynyl] dans CDCl ₃	98
Figure A 10: Spectre RMN ¹ H de [(4-(nonyloxy)phenyl)ethynyl] dans CDCl ₃	99
Figure A 11: Spectre RMN ¹ H de [(4-(dodecyloxy)phenyl)ethynyl] dans CDCl ₃	99
Figure A 12: Spectre RMN ¹ H de [(4-(pentadecyloxy)phenyl)ethynyl] dans CDCl ₃	100

Figure A 13: Spectre RMN ^1H de [Pt]C₆ dans CD_2Cl_2 .	100
Figure A 14: Spectre RMN ^{31}P de [Pt]C₆ dans CD_2Cl_2 .	101
Figure A 15: Spectre RMN ^1H de [Pt]C₉ dans CD_2Cl_2 .	101
Figure A 16: Spectre RMN ^{31}P de [Pt]C₉ dans CD_2Cl_2 .	102
Figure A 17: Spectre RMN ^1H de [Pt]C₁₂ dans CDCl_3 .	102
Figure A 18: Spectre RMN ^{31}P de [Pt]C₁₂ dans CDCl_3 .	103
Figure A 19: Spectre RMN ^1H de [Pt]C₁₅ dans CDCl_3 .	103
Figure A 20: Spectre RMN ^{31}P de [Pt]C₁₅ dans CD_2Cl_2 .	104
Figure A 21: Spectre IR de [Pt]C₆ .	104
Figure A 22: Spectre IR de [Pt]C₉ .	105
Figure A 23: Spectre IR de [Pt]C₁₂ .	105
Figure A 24: Spectre IR de [Pt]C₁₅ .	106
Figure A 25: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₆ .	107
Figure A 26: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₆ .	108
Figure A 27: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₉ .	109
Figure A 28: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₉ .	110
Figure A 29: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₁₂ .	111
Figure A 30: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₁₂ .	112
Figure A 31: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₁₅ .	113
Figure A 32: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₁₅ .	114
Figure A 33: Représentation ORTEP de cristallographique de Me-H . Les ellipsoïdes sont représentés à 50 % de probabilité.	118
Figure A 34: Représentation ORTEP de cristallographique de Bu-H . Les atomes d'hydrogènes ont été omis par soucis de clarté et les ellipsoïdes sont représentés à 50 % de probabilité.	118
Figure A 35: Comparaison des diffractogrammes sur poudre à 173 K de Me-H , expérimentaux (bleu) et calculé (orange, complet (gauche) et à petits angles (7-13 °, droite).	119
Figure A 36: Comparaison des diffractogrammes sur poudre à 296 K de Et-H , expérimentaux (bleu) et calculé (orange, complet (gauche) et à petits angles (6-13 °, droite).	119
Figure A 37: Comparaison des diffractogrammes sur poudre à 173 K de Bu-H , expérimentaux (bleu) et calculé (orange, complet (gauche) et à petits angles (7-10 °, droite).	119
Figure A 38: Comparaison des diffractogrammes sur poudre à 173 K de Me-SMe , expérimentaux (bleu) et calculé (orange, complet (gauche) et à petits angles (5-9 °, droite).	119

Figure A 39: Comparaison des diffractogrammes sur poudre à 173 K de Et-SMe , expérimentaux (bleu) et calculé (orange, complet (gauche) et à petits angles (7-10 °, droite).....	120
Figure A 40: Schéma des angles θ_1 , θ_2 et θ_3	120
Figure A 41: Me-H à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	124
Figure A 42: Et-H à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	124
Figure A 43: Bu-H à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	125
Figure A 44: Me-SMe à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	125
Figure A 45: Et-SMe à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	126
Figure A 46: Me-H en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	127
Figure A 47: Et-H en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	127
Figure A 48: Bu-H en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	128
Figure A 49: Me-SMe en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).....	128

Figure A 50: Et-SMe en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).....	129
Figure A 51: Me-H à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	130
Figure A 52: Et-H à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	130
Figure A 53: Bu-H à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	131
Figure A 54: Me-SMe à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	131
Figure A 55: Et-SMe à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	132
Figure A 56: [Pt]C₆ en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	133
Figure A 57: [Pt]C₉ en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	133
Figure A 58: [Pt]C₁₂ en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	134
Figure A 59: [Pt]C₁₅ en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	134

Figure A 60: [Pt]C₆ à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	135
Figure A 61: [Pt]C₉ à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	135
Figure A 62: [Pt]C₁₂ à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	136
Figure A 63: [Pt]C₁₅ à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	136
Figure A 64: [PT]C₉ à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	137
Figure A 65: [PT]C₆ à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	137
Figure A 66: [Pt]C₁₂ à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	138
Figure A 67: [Pt]C₁₅ à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).	138
Figure A 68: [Pt]C₆ en solution dans le 2-MeTHF à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu).	139
Figure A 69: [Pt]C₉ en solution dans le 2-MeTHF à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu).	139
Figure A 70: [Pt]C₁₂ en solution dans le 2-MeTHF à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu).	139
Figure A 71: [Pt]C₁₅ en solution dans le 2-MeTHF à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu).	139

Figure A 72: Géométrie optimisée de la conformation de plus basse énergie (45 °) de Me-H . L'angle dièdre est de 52,6 °. Les phényles sont coplanaires.	140
Figure A 73: Potentiel électrostatique pour la conformation de plus basse énergie de Me-H . ..	140
Figure A 74: Orbitales moléculaires pour la conformation de plus basse énergie de Me-H	140
Figure A 75: Géométrie optimisée de la conformation 45 °-opposée de Me-H . Les angles dièdres sont de 42,9 ° et 48,4 °. L'angle entre les deux phényles est de 88,7 °.....	141
Figure A 76: Potentiel électrostatique pour la conformation 45 °-opposée de Me-H	141
Figure A 77: Orbitales moléculaires pour la conformation 45 °-opposée de Me-H	142
Figure A 78: Géométrie optimisée de la conformation 90 ° de Me-H . L'angle dièdre est de 74,4 °. Les phényles sont coplanaires.	142
Figure A 79: Potentiel électrostatique pour la conformation 90 ° de Me-H	143
Figure A 80: Orbitales moléculaires pour la conformation 90 ° de Me-H	143
Figure A 81: Géométrie optimisée de la conformation 90 °-opposée de Me-H . Les angles dièdres sont de 88,7 ° et 60,3 °. L'angle entre les deux phényles est de 31,0 °.....	144
Figure A 82: Potentiel électrostatique pour la conformation 90 °-opposée de Me-H	144
Figure A 83: Orbitales moléculaires pour la conformation 90 °-opposée de Me-H	144
Figure A 84: Spectre d'absorption électronique simulé pour la conformation de plus basse énergie de Me-H	149
Figure A 85: Spectre d'absorption électronique simulé pour la conformation 45 °-opposée de Me- H	153
Figure A 86: Spectre d'absorption électronique simulé pour la conformation 90 ° de Me-H	157
Figure A 87: Spectre d'absorption électronique simulé pour la conformation 90 °-opposée de Me- H	161
Figure A 88: Comparaison des spectres d'absorption simulés de Me-H dans diverses conformations de géométries optimisées.	161
Figure A 89: Géométrie de la structure optimisée de l'état triplet de Me-H	162
Figure A 90: Représentation des orbitales moléculaires semi-occupées de plus basse (LSOMO) et plus haute énergie (HSOMO) pour le Me-H après optimisation de géométrie dans l'état triplet T ₁	162

LISTE DES TABLEAUX

Tableau A 1: Données cristallographiques de Me-H et Bu-H	116
Tableau A 2: Données cristallographiques de [Pt]C₆ et [Pt]C₁₂	117
Tableau A 3: Distance interplanaire phényle-phényle ^a , angles C-C-C et angles dièdres θ_1 , θ_2 et θ_3 ^b	120
Tableau A 4 : Temps de vie de phosphorescence des complexes dans le 2-MeTHF à 77 K.....	126
Tableau A 5 : Temps de vie de phosphorescence des complexes en poudre à 77 K	129
Tableau A 6: Contributions des orbitales atomiques par fragment pour les MO frontières qui composent le complexe Me-H dans sa conformation de plus basse énergie.	141
Tableau A 7: Contributions des orbitales atomiques par fragment pour les MO frontières qui composent le complexe Me-H dans sa conformation 45 °-opposée.	142
Tableau A 8: Contributions des orbitales atomiques par fragment pour les MO frontières qui composent le complexe Me-H dans sa conformation 90 °.	143
Tableau A 9: Contributions des orbitales atomiques par fragment pour les MO frontières qui composent le complexe Me-H dans sa conformation 90 °-opposée	145
Tableau A 10: Premières 100 transitions électroniques calculées pour la conformation de plus basse énergie de Me-H	145
Tableau A 11: Premières 100 transitions électroniques calculées pour la conformation 45 °-opposée de Me-H	149
Tableau A 12: Premières 100 transitions électroniques calculées pour la conformation 90 ° de Me-H	153
Tableau A 13: Premières 100 transitions électroniques calculées pour la conformation 90 °-opposée de Me-H	157

Matériel

4-Iodiophénol (Aldrich), 2-butanone (Anachemia), K_2CO_3 (Anachemia), fluorure de tetrabutylammonium (TBAF; Aldrich), $MgSO_4$ (Fisher), THF (Fisher), DCM (Fisher), n-bromohexane (Aldrich), n-bromononane (Aldrich), n-bromododécane (Aldrich), et n-bromopentadécane (Aldrich) et ont été utilisés tel que reçu. Le diéthylamine (Aldrich) a été dégazé par reflux sous argon. Le *cis*- $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ a été préparé à partir de $PdCl_2$ et de PPh_3 dans le benzonitrile (1). Le *cis*- $Pt(PMe_3)_2Cl_2$ a été préparé à partir de K_2PtCl_4 , de SEt_2 et de PMe_3 dans l'eau (2).

Caractérisation

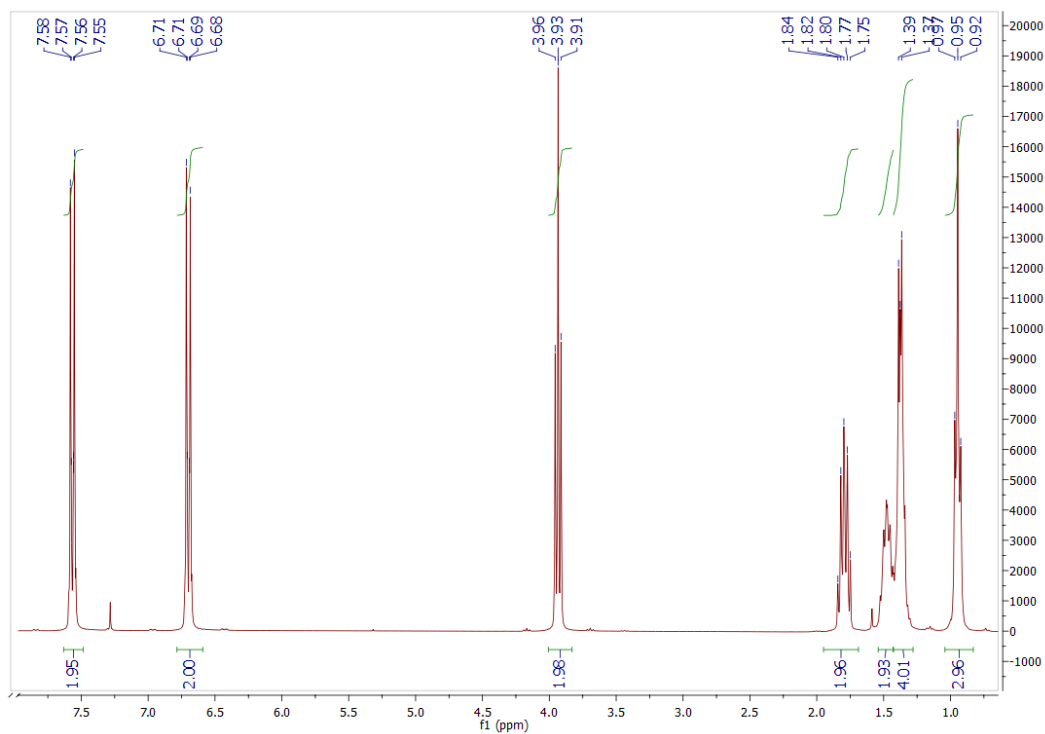


Figure A 1: Spectre RMN ^1H de [1-(hexyloxy)-4-iodobenzene] dans CDCl_3 .

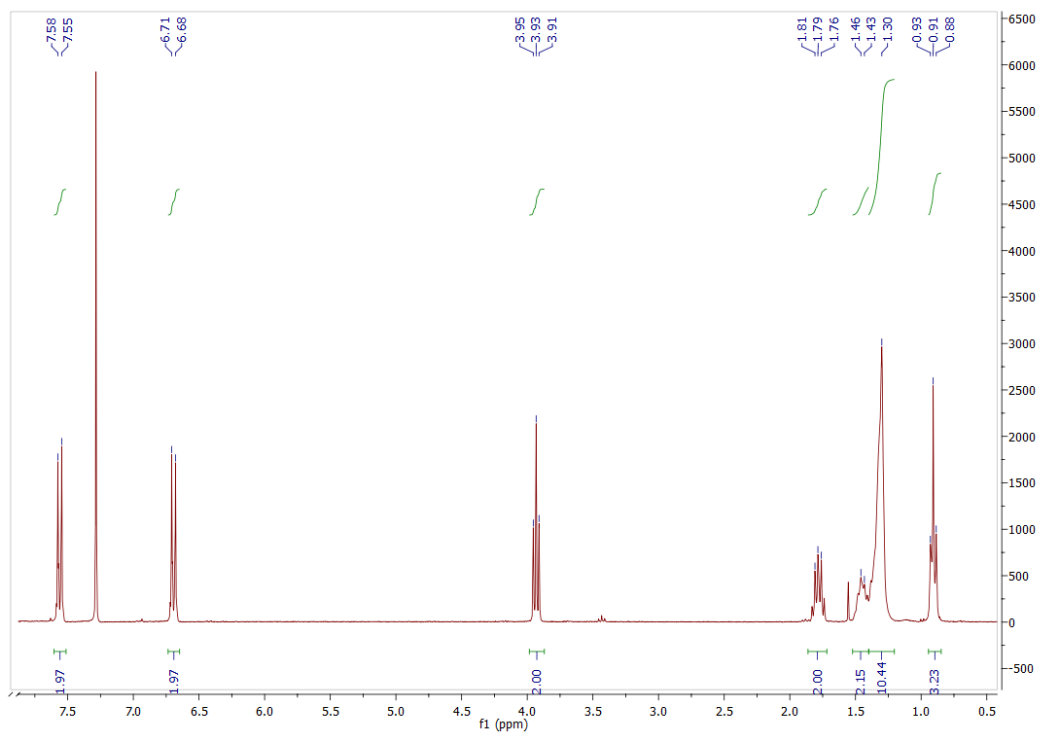


Figure A 2: Spectre RMN ^1H de [1-(nonyloxy)-4-iodobenzene] dans CDCl_3 .

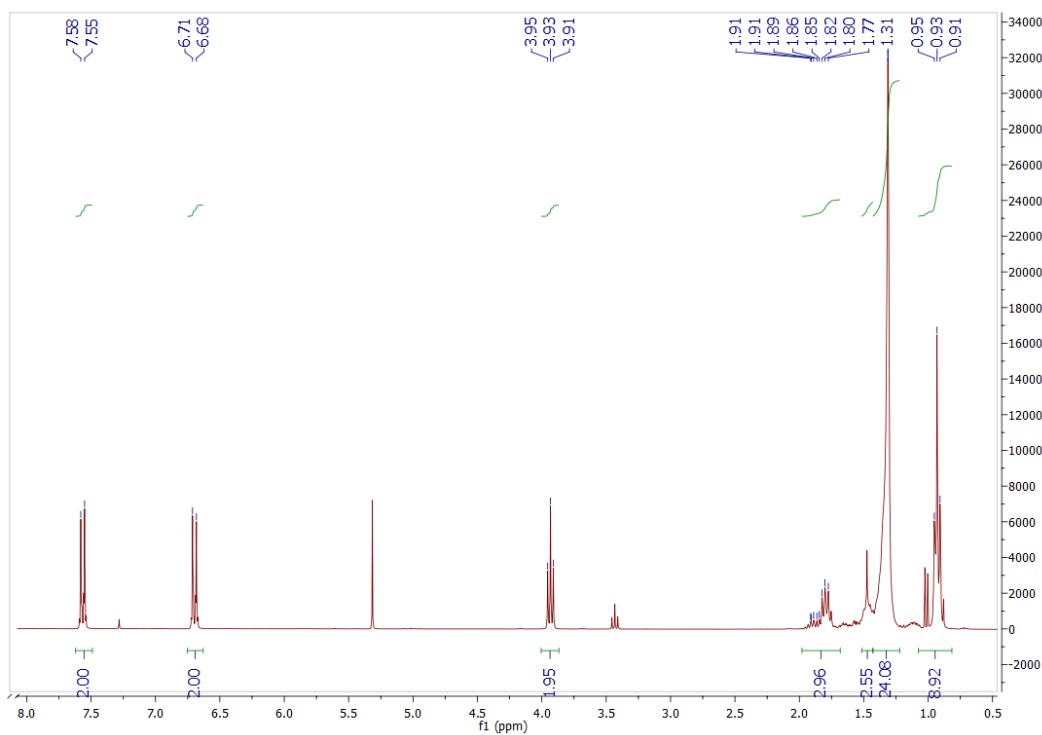


Figure A 3: Spectre RMN ^1H de [1-(dodecylloxy)-4-iodobenzene] dans CDCl_3 .

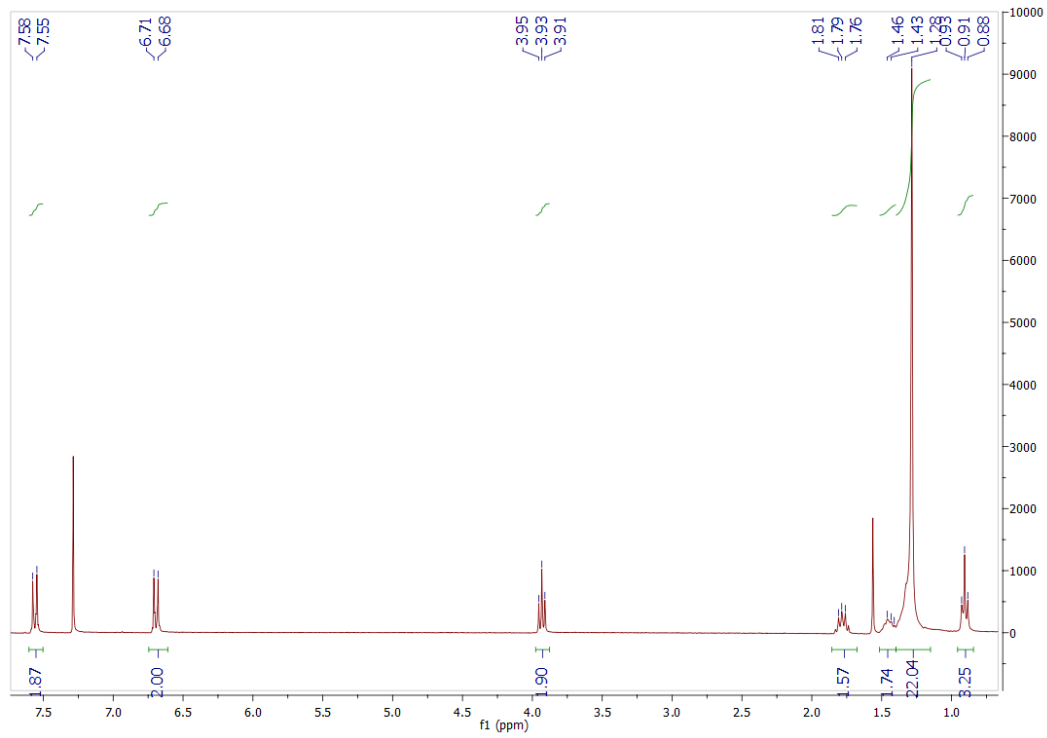


Figure A 4: Spectre RMN ^1H de [1-(pentadecyloxy)-4-iodobenzene] dans CDCl_3 .

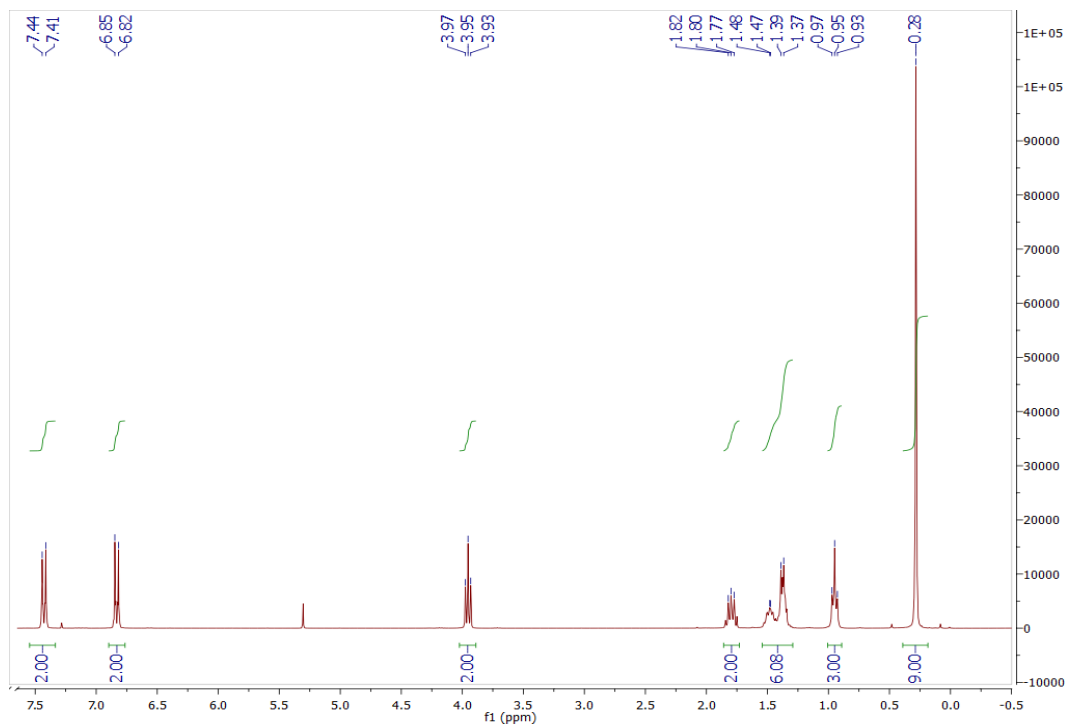


Figure A 5: Spectre RMN ^1H de [((4-(hexyloxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilane] dans CDCl_3 .

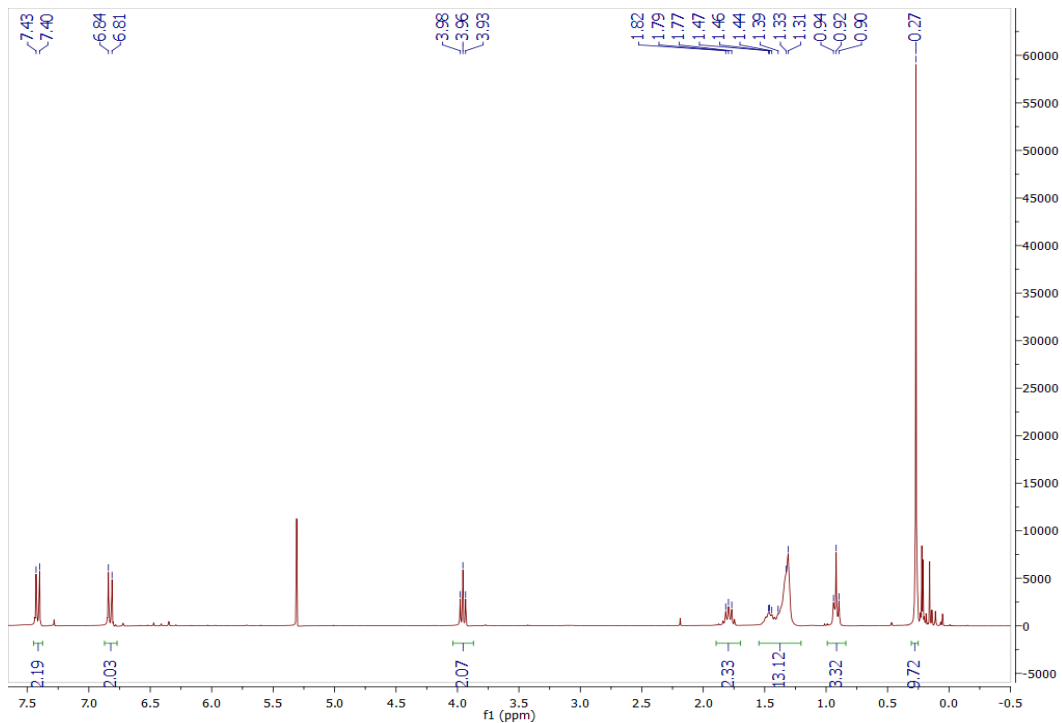


Figure A 6: Spectre RMN ¹H de [((4-(nonyloxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilane] dans CDCl₃.

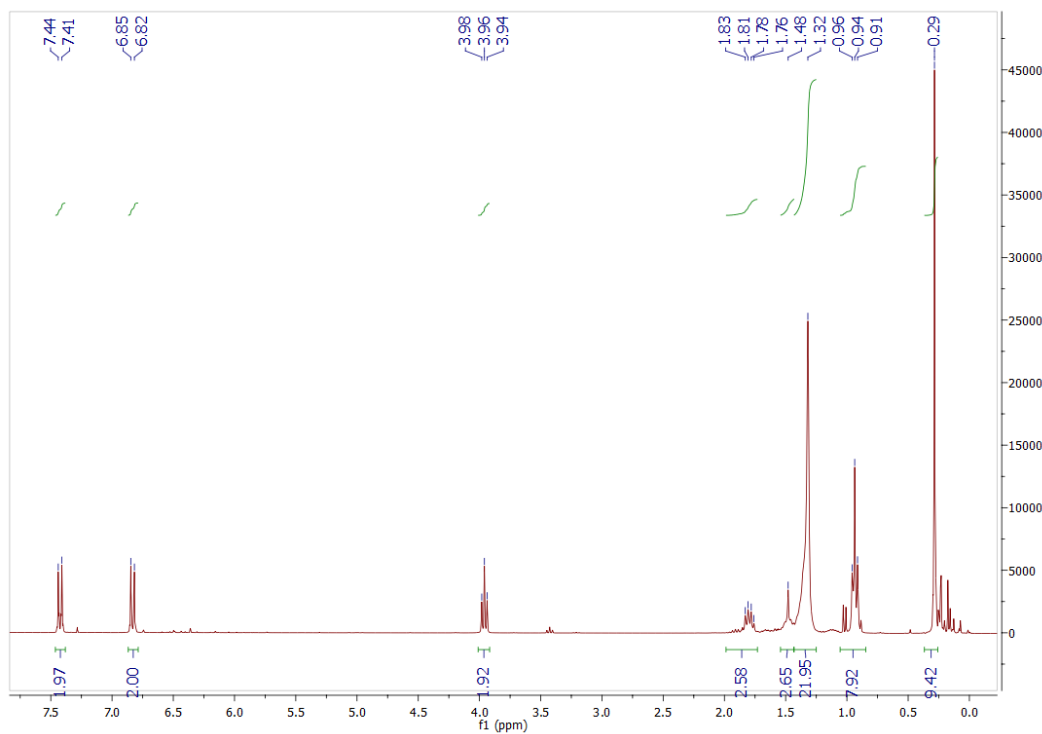


Figure A 7: Spectre RMN ¹H de [((4-(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilane] dans CDCl₃.

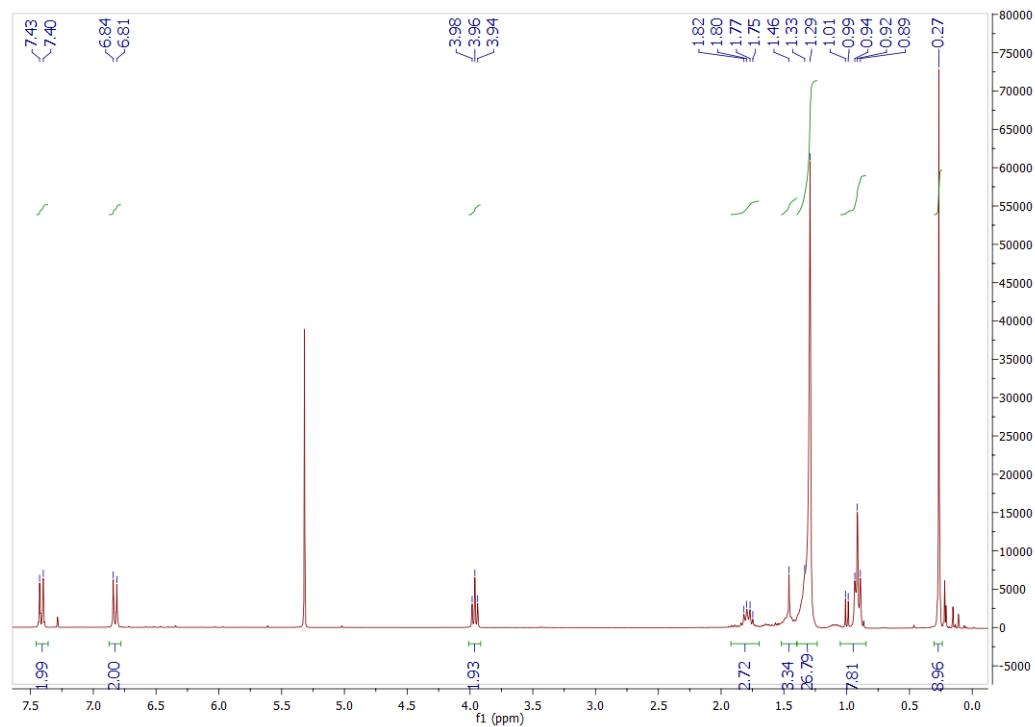


Figure A 8: Spectre RMN ^1H de [(4-(pentadecyloxy)phenyl)ethynyl]trimethylsilane dans CDCl_3 .

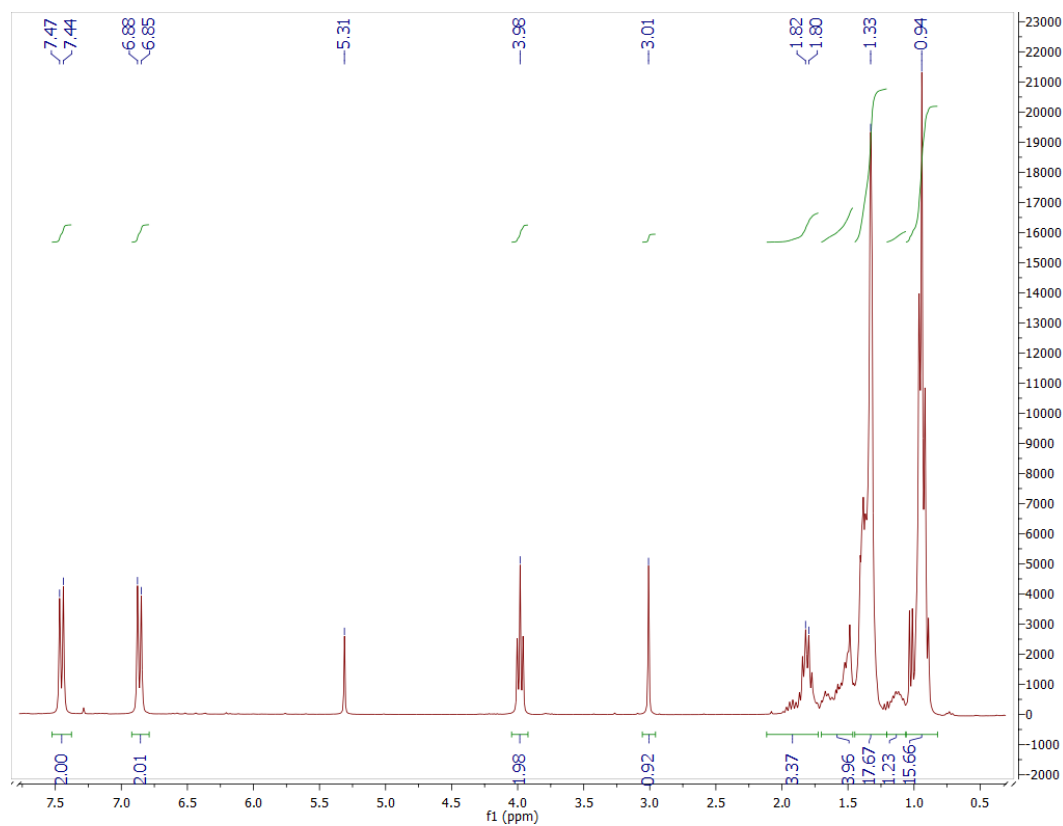


Figure A 9: Spectre RMN ^1H de [(4-(hexyloxy)phenyl)ethynyl] dans CDCl_3 .

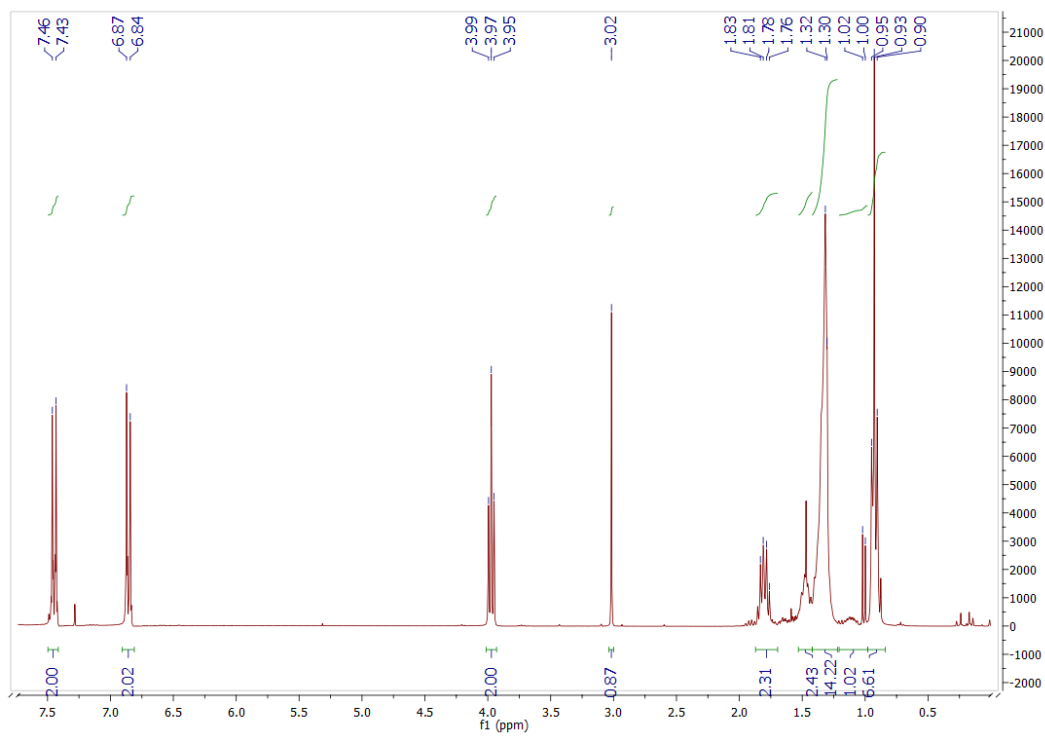


Figure A 10: Spectre RMN ^1H de [(4-(nonyloxy)phenyl)ethynyl] dans CDCl_3 .

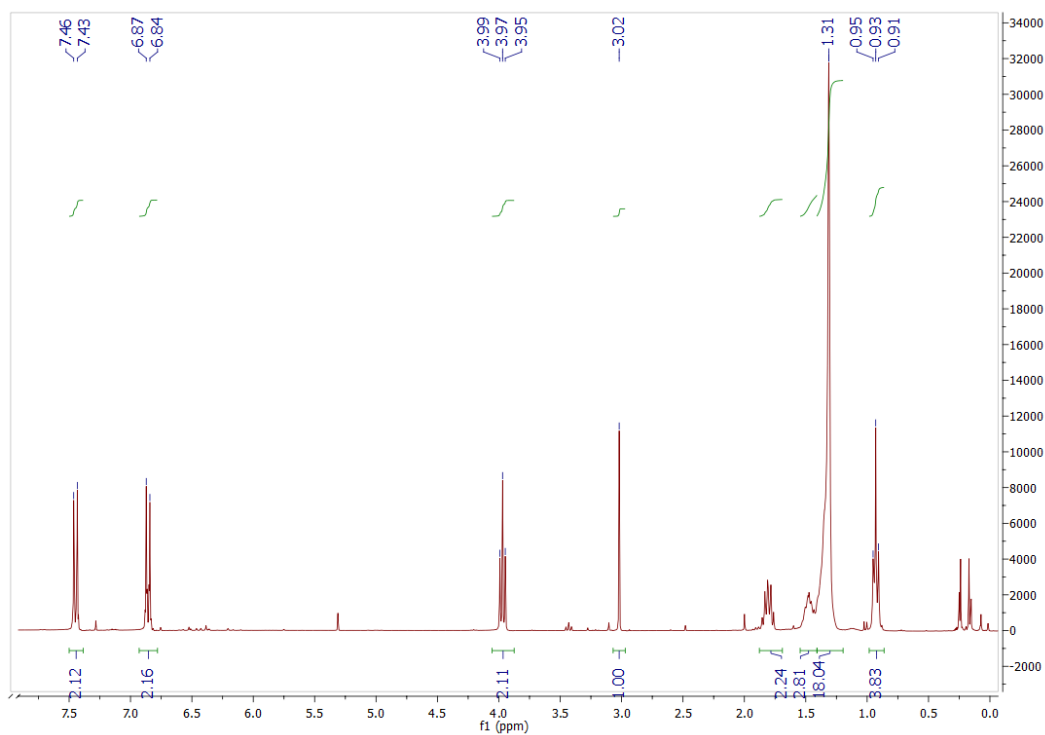


Figure A 11: Spectre RMN ^1H de [(4-(dodecyloxy)phenyl)ethynyl] dans CDCl_3 .

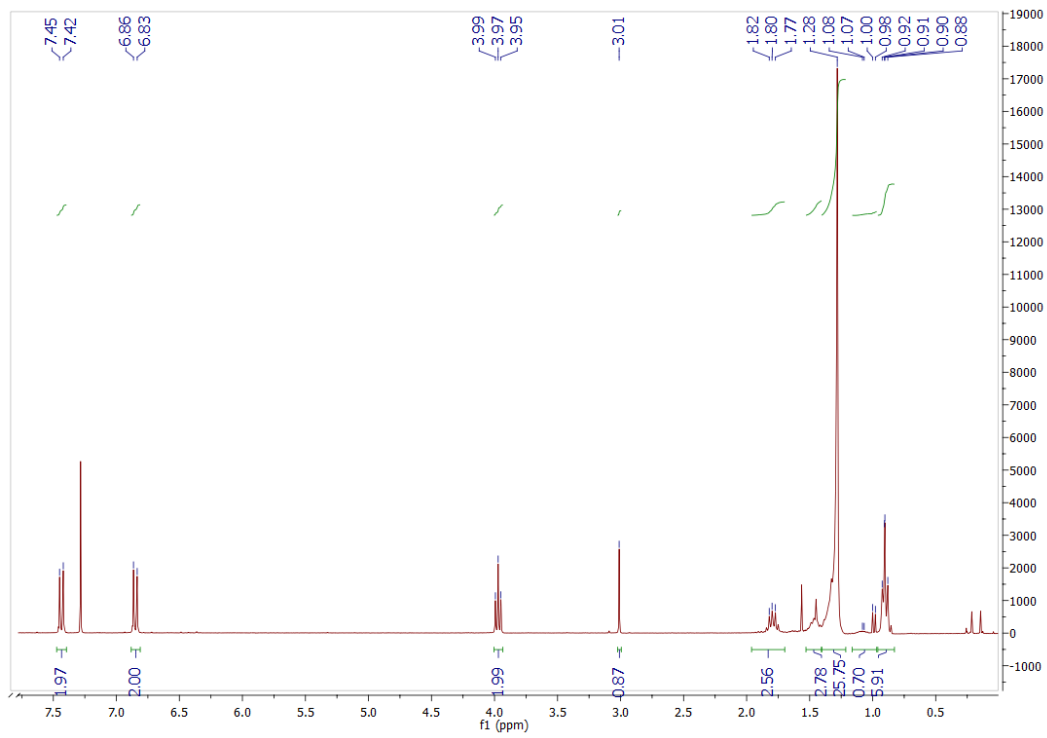


Figure A 12: Spectre RMN ^1H de [(4-(pentadecyloxy)phenyl)ethynyl] dans CDCl_3 .

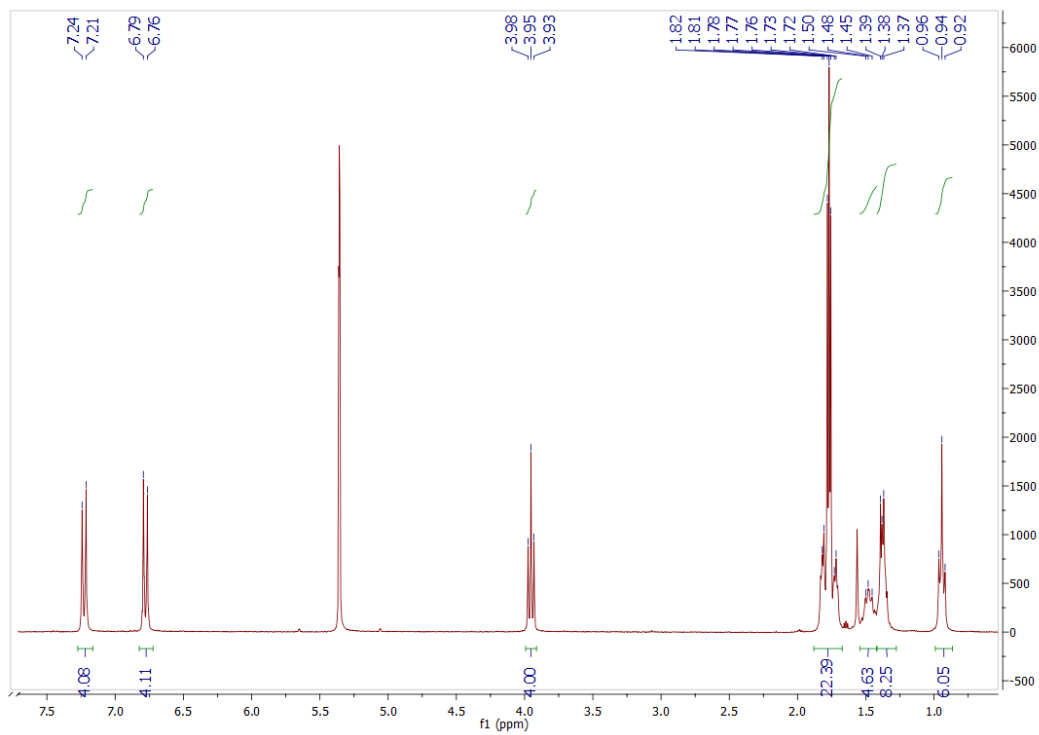


Figure A 13: Spectre RMN ^1H de $[\text{Pt}]\text{C}_6$ dans CD_2Cl_2 .

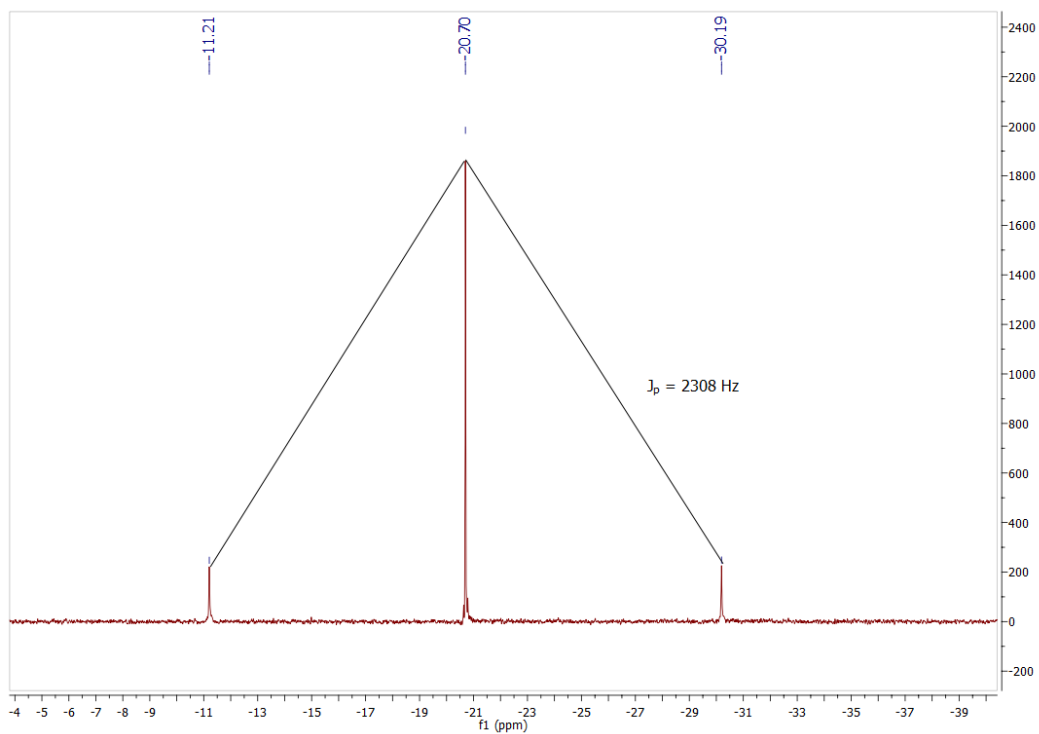


Figure A 14: Spectre RMN ^{31}P de $[\text{Pt}]\text{C}_6$ dans CD_2Cl_2 .

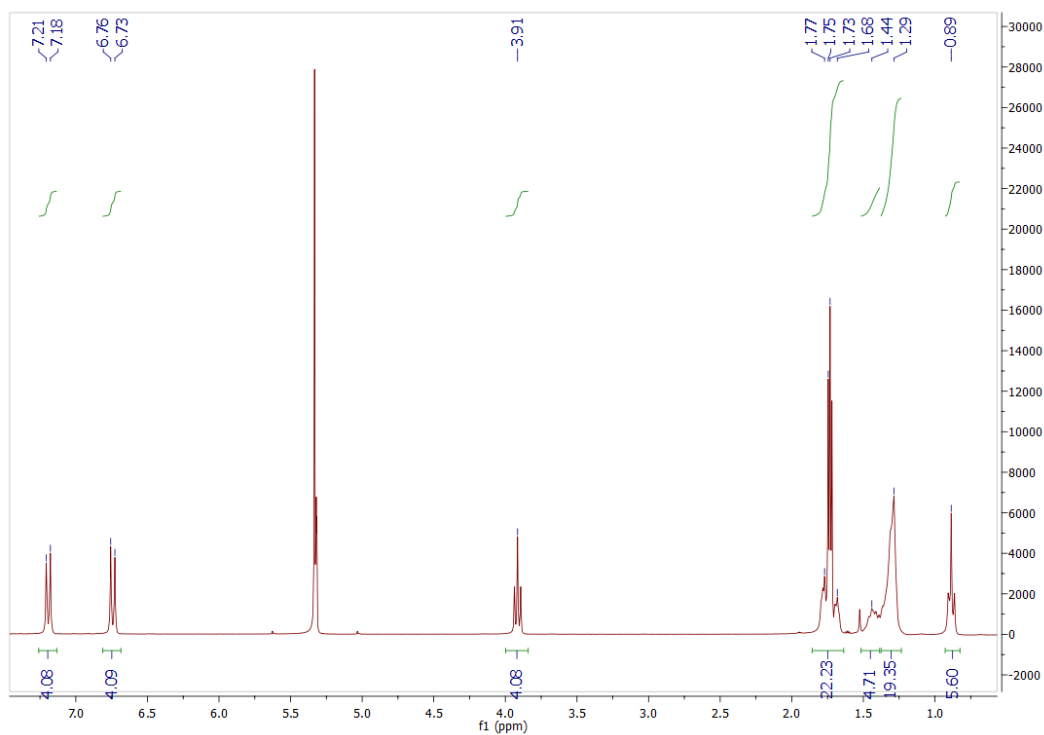


Figure A 15: Spectre RMN ^1H de $[\text{Pt}]\text{C}_9$ dans CD_2Cl_2 .

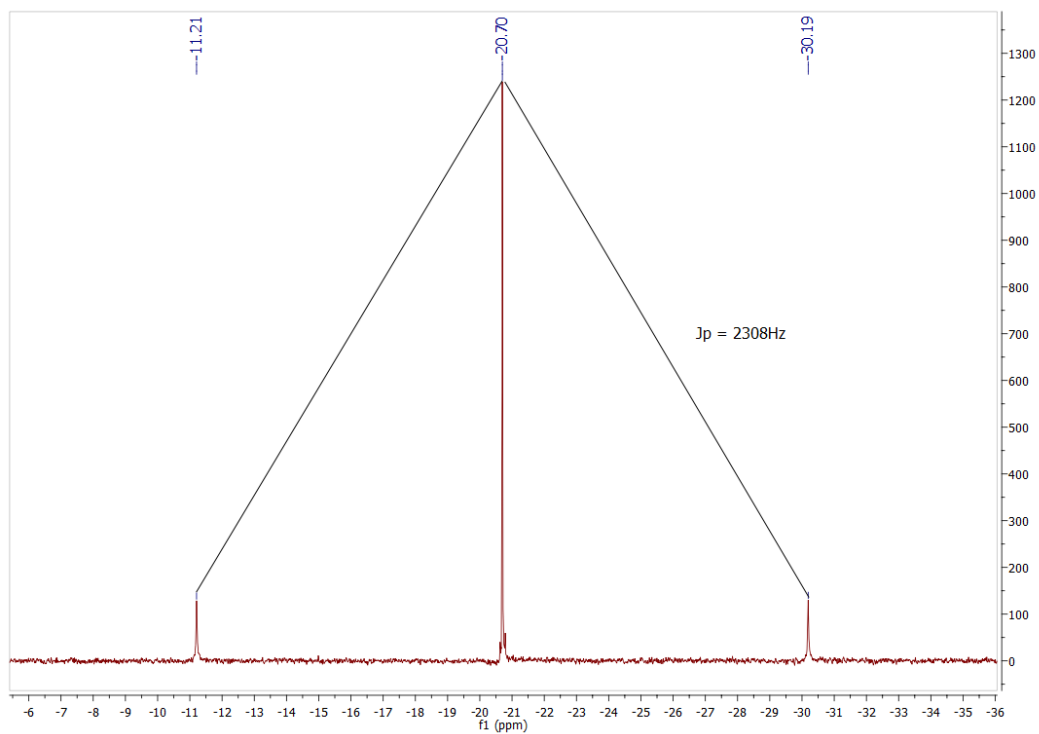


Figure A 16: Spectre RMN ^{31}P de $[\text{Pt}]\text{C}_9$ dans CD_2Cl_2 .

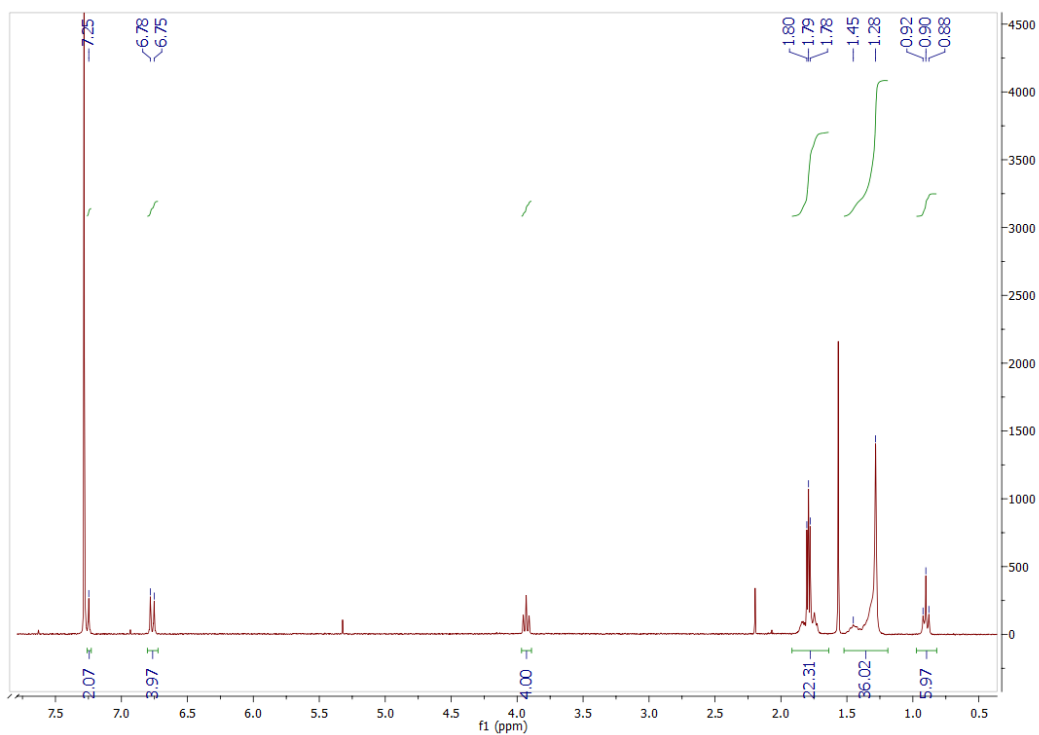


Figure A 17: Spectre RMN ^1H de $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$ dans CDCl_3 .

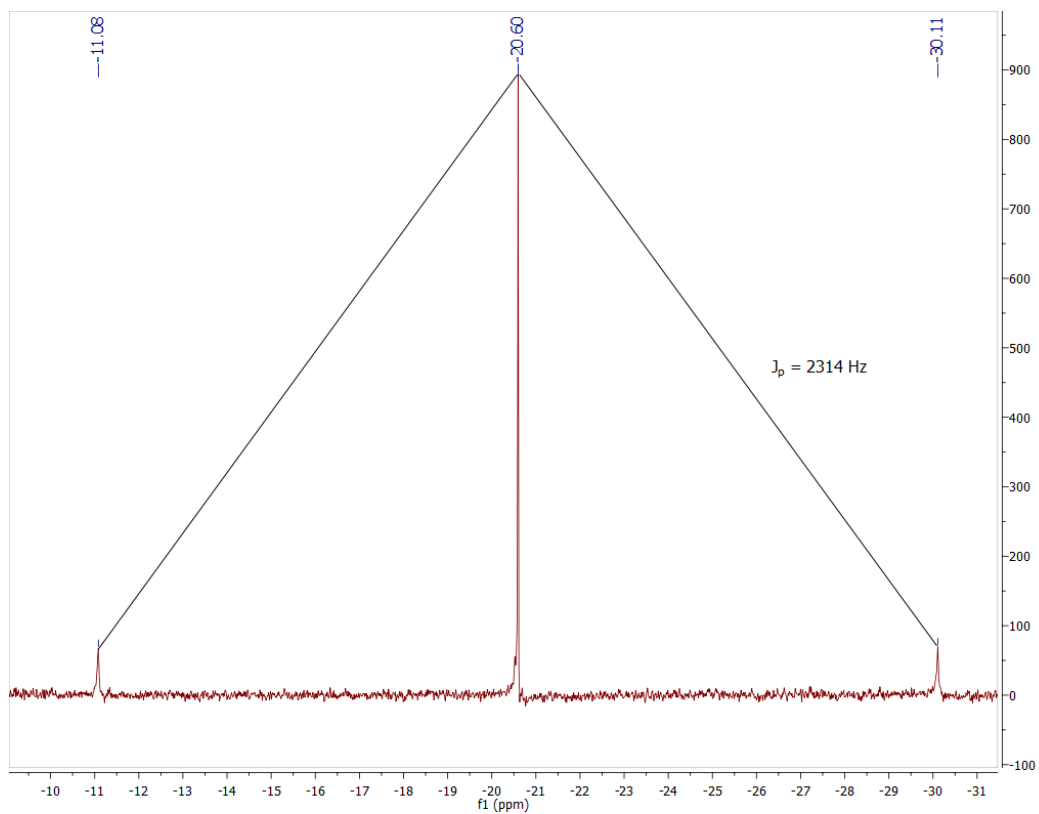


Figure A 18: Spectre RMN ^{31}P de $[\text{Pt}]\text{C}_{12}$ dans CDCl_3 .

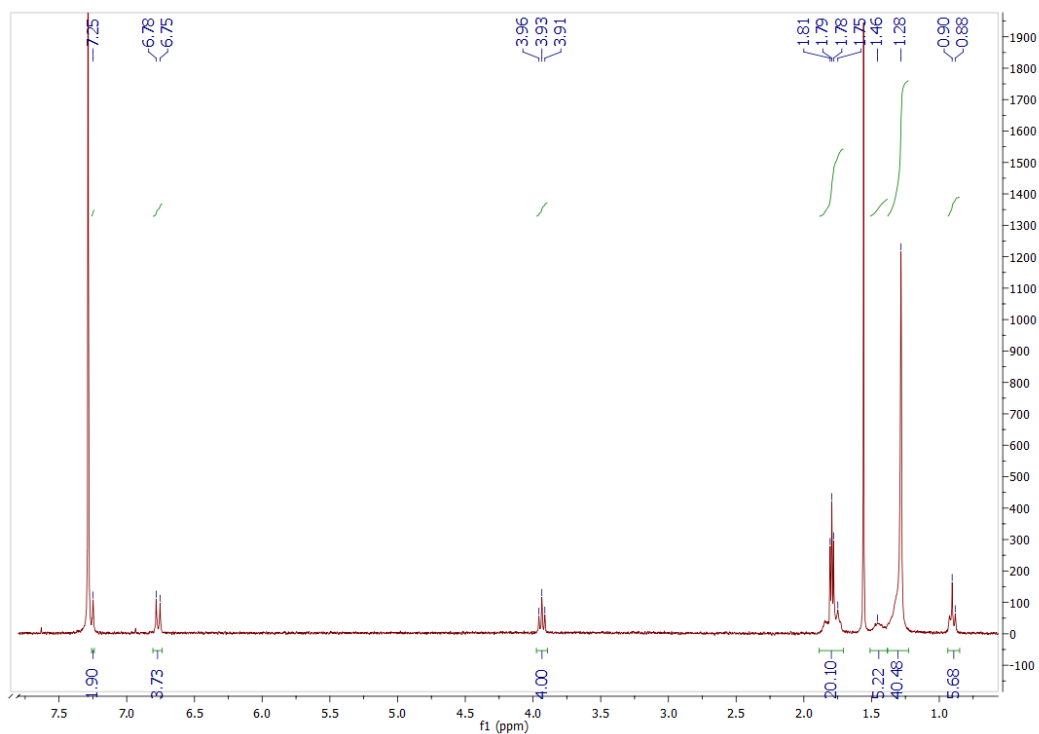


Figure A 19: Spectre RMN ^1H de $[\text{Pt}]\text{C}_{15}$ dans CDCl_3 .

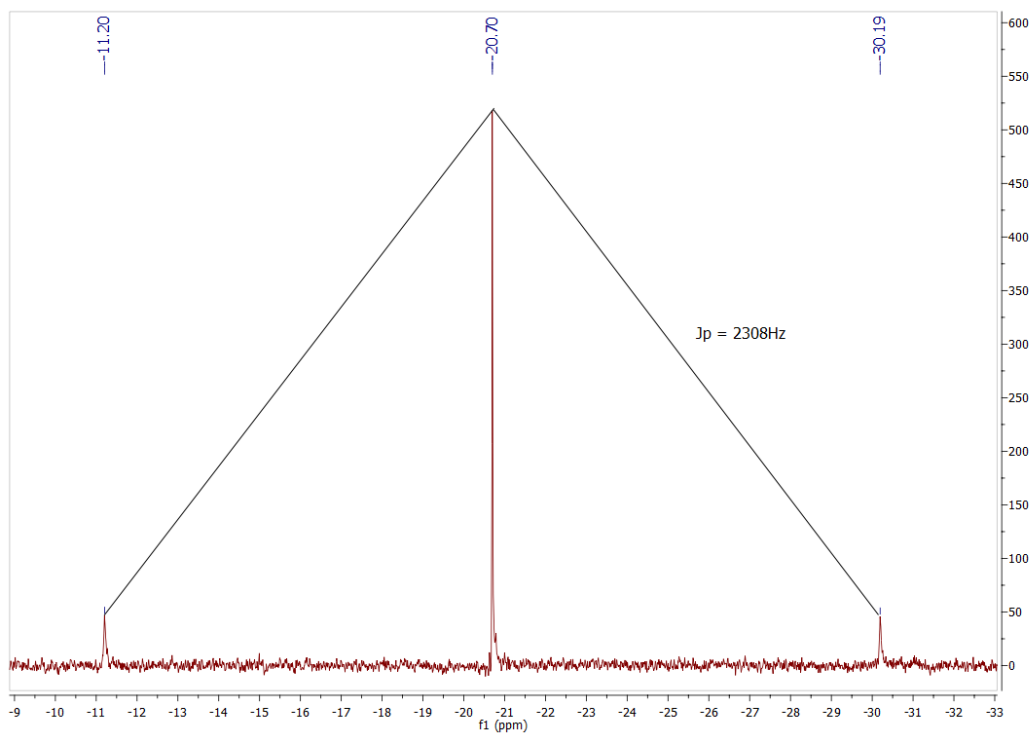


Figure A 20: Spectre RMN ^{31}P de $[\text{Pt}]\text{C}_{15}$ dans CD_2Cl_2 .

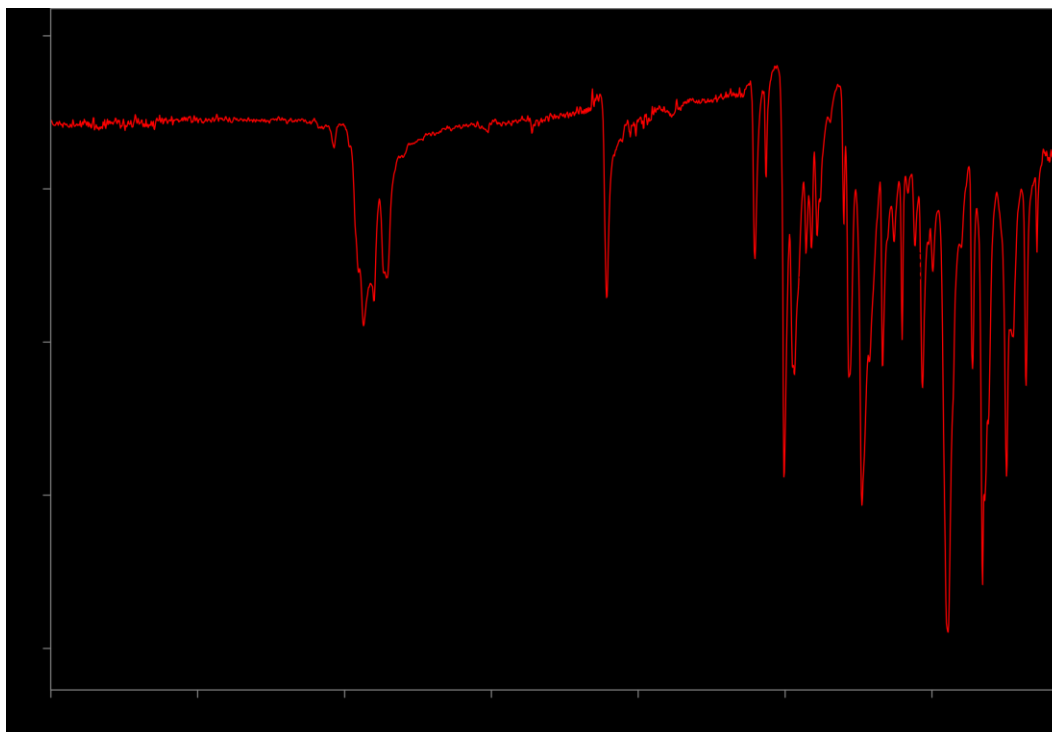


Figure A 21: Spectre IR de $[\text{Pt}]\text{C}_6$.

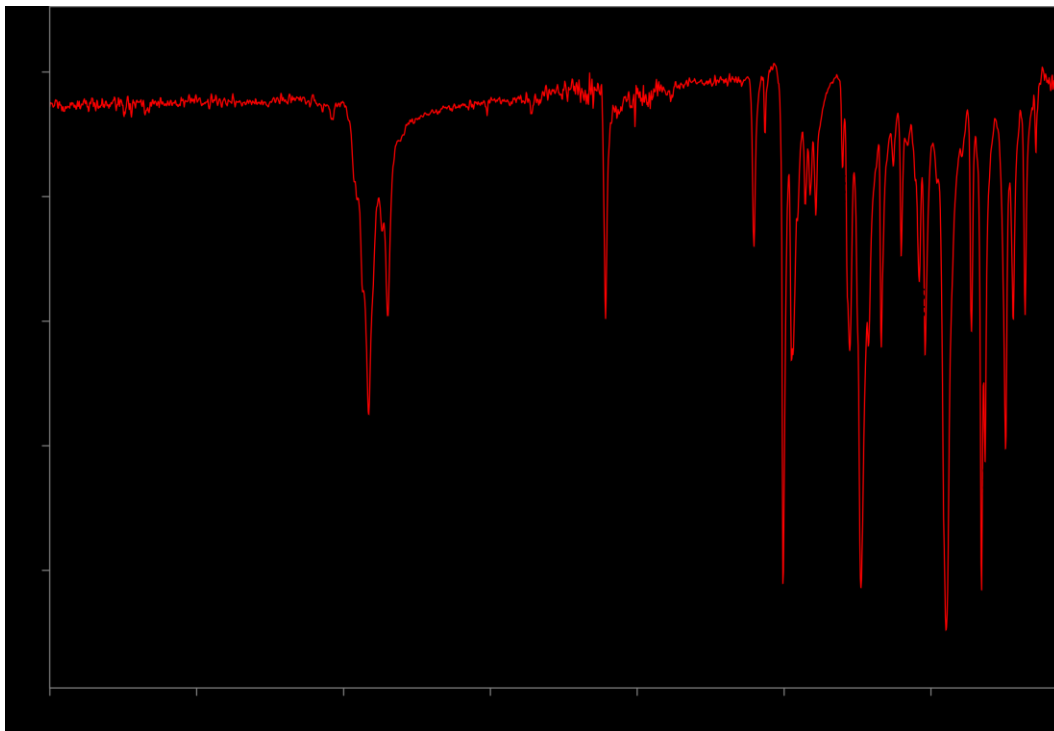


Figure A 22: Spectre IR de [Pt]C₉.

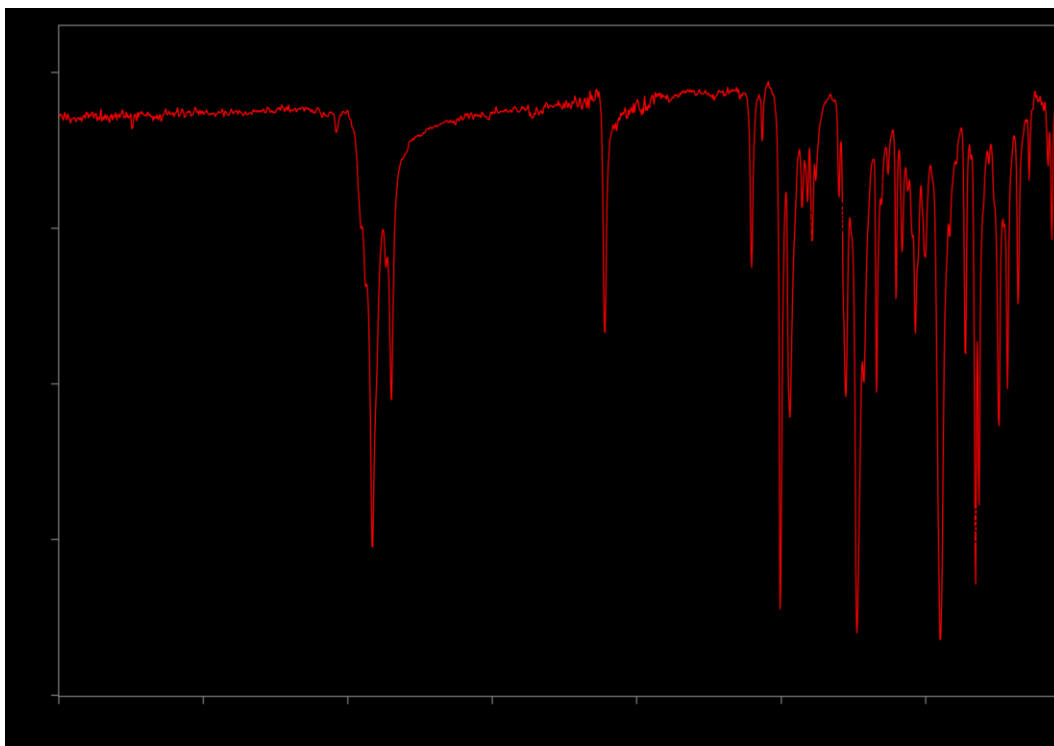


Figure A 23: Spectre IR de [Pt]C₁₂.

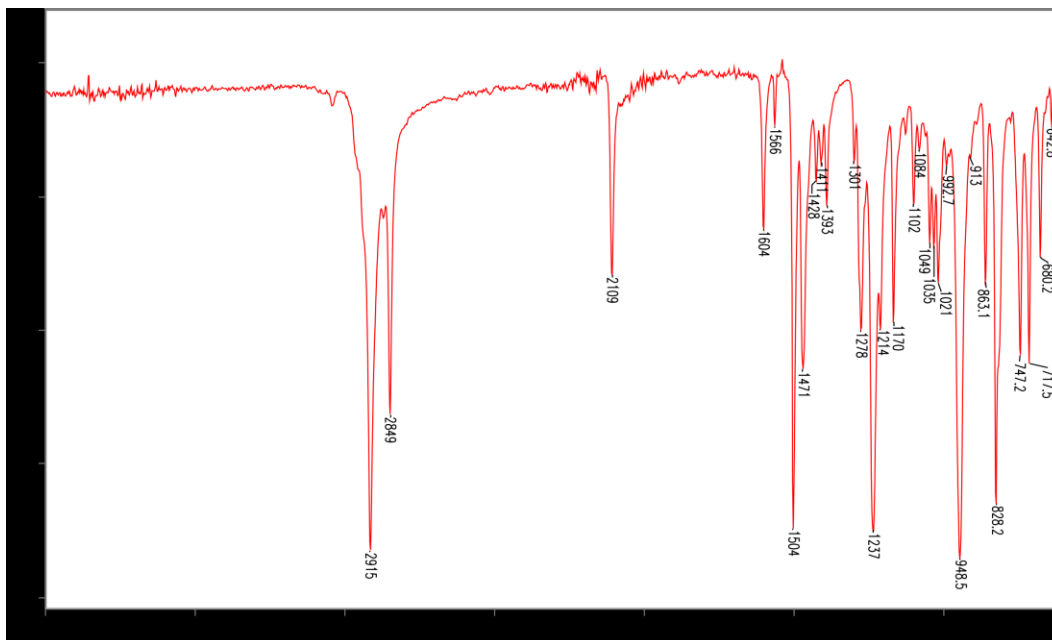
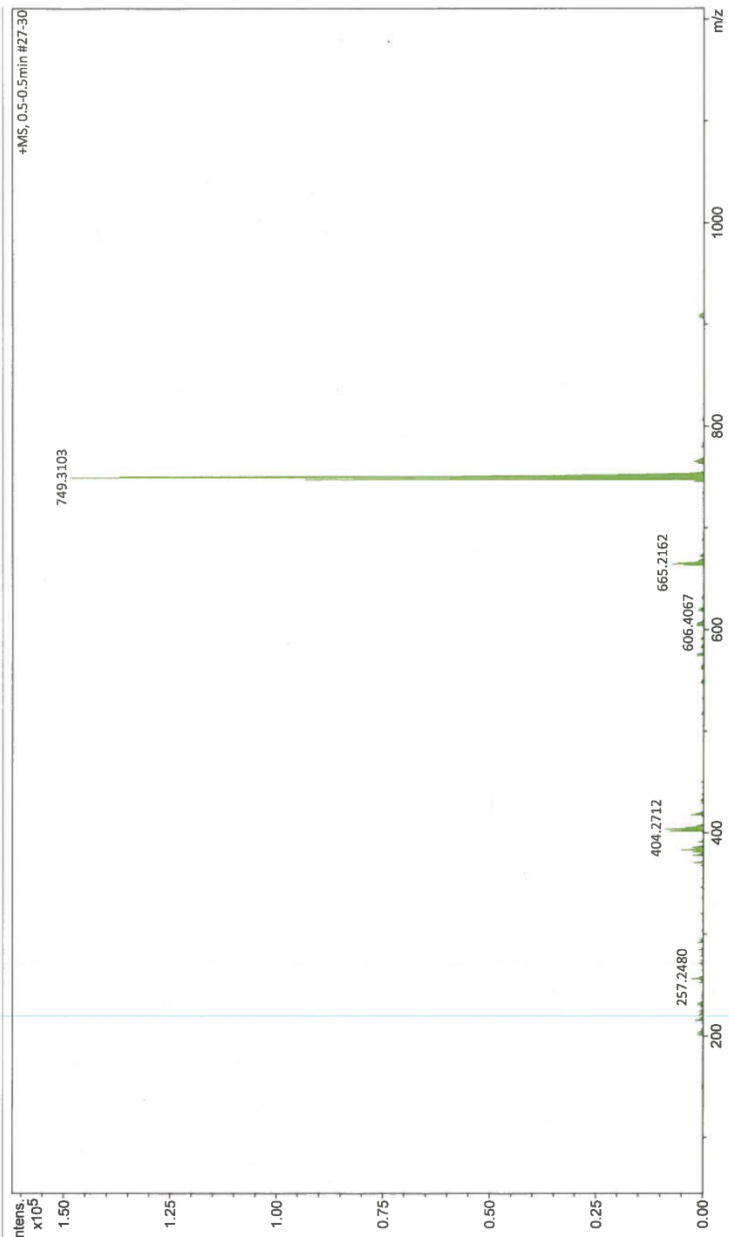


Figure A 24: Spectre IR de [Pt]C15.

Generic Display Report

Analysis Info
Analysis Name D:\Data\PI\Infusions\Acq000436.d
Method Probe_solide.m
Sample Name GM-PTC6
Comment Probe solide APCI+
Acquisition Date 11/14/2017 1:34:41 PM
Operator
Instrument Analyst
maXis



Bruker Compass DataAnalysis 4.3

printed: 11/14/2017 2:00:13 PM

by: Analyst

Page 1 of 1

Figure A 25: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₆.

Generic Display Report

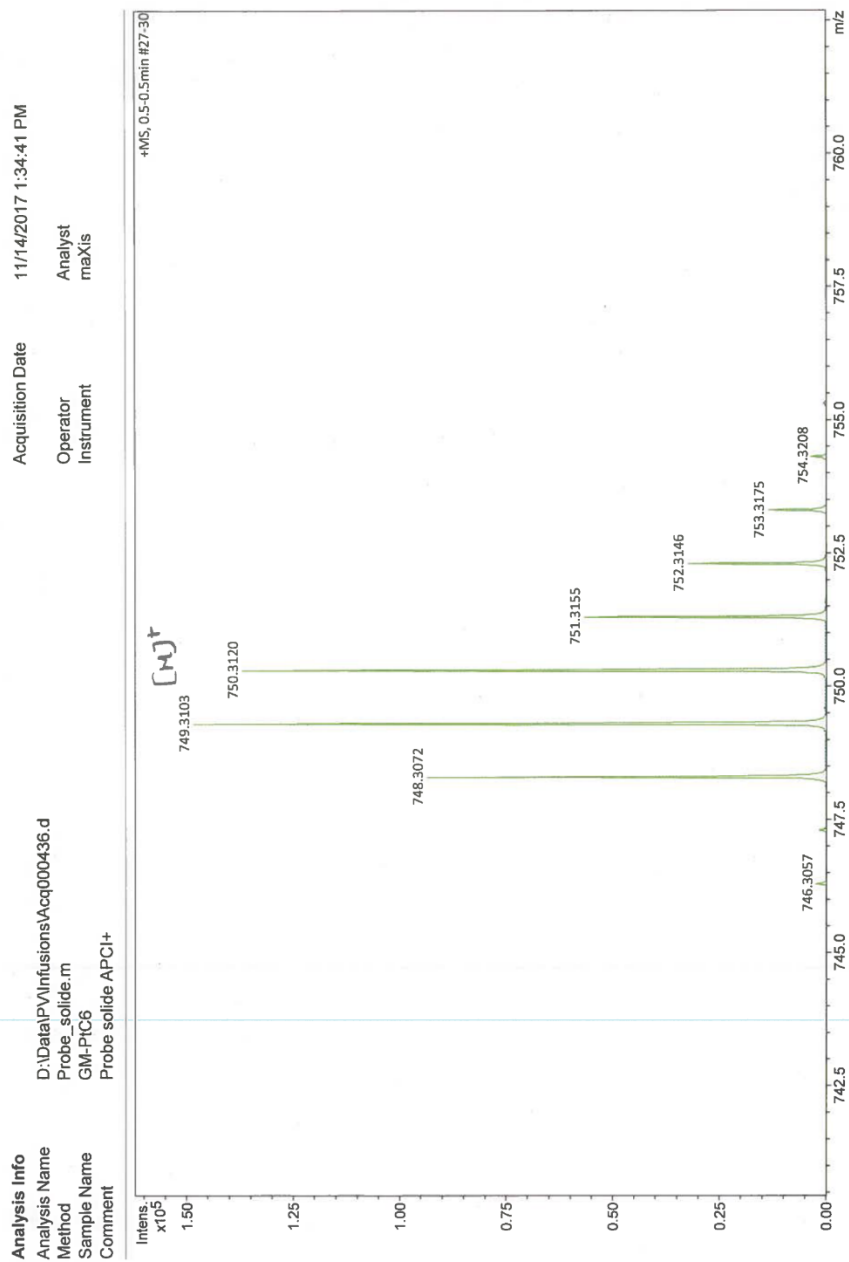


Figure A 26: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₆.

Generic Display Report

Analysis Info
Analysis Name: D:\Data\PI\infusions\Acq000437.d
Method: Probe_solide.m
Sample Name: GM-PTC9
Comment: Probe solide APCI+
Acquisition Date: 11/14/2017 1:37:02 PM
Operator: Analyst
Instrument: maXis

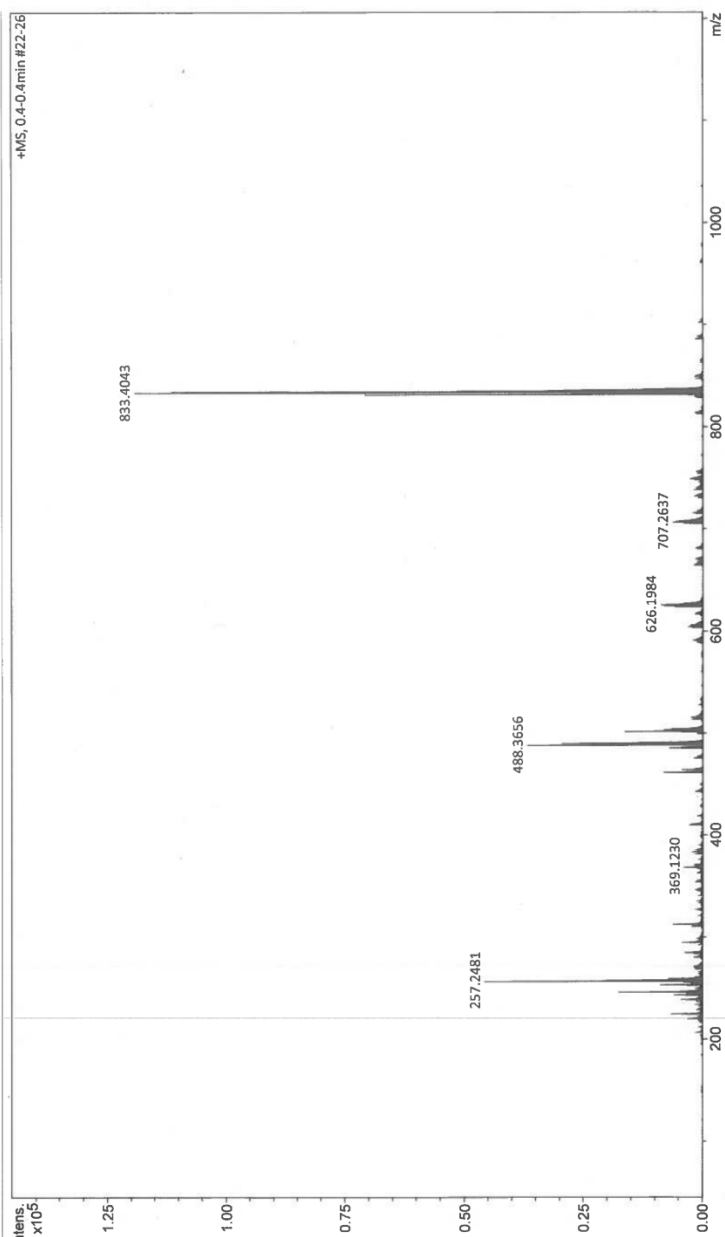


Figure A 27: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₉.

Generic Display Report

Analysis Info
Analysis Name D:\Data\PI\Infusions\Acq000437.d
Method Probe_solide.m
Sample Name GM-PTC9
Comment Probe solide APCI+
Acquisition Date 11/14/2017 1:37:02 PM
Operator Analyst
Instrument maXis

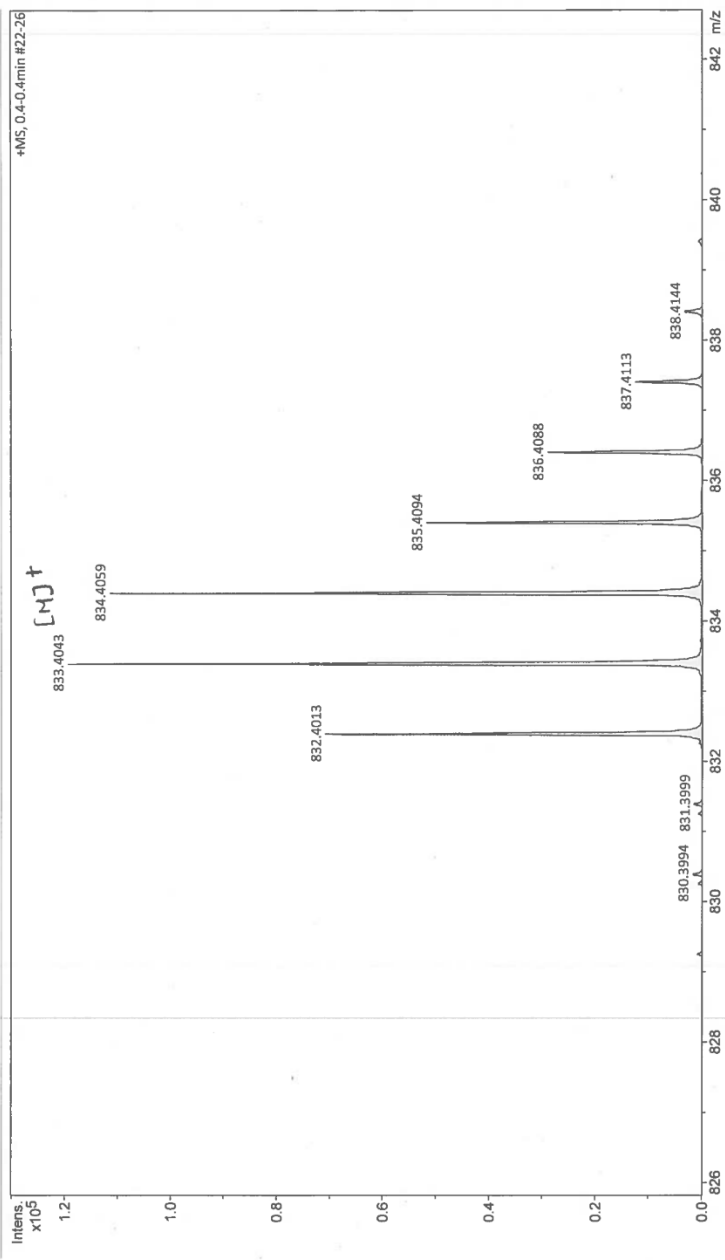


Figure A 28: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₉.

Generic Display Report

Analysis Info
Analysis Name D:\Data\PI\Infusions\Acq000438.d
Method Probe_solide.m
Sample Name GM-PIC12
Comment Probe solide APCI+
Acquisition Date 11/14/2017 1:39:29 PM
Operator
Instrument Analyst
maXis

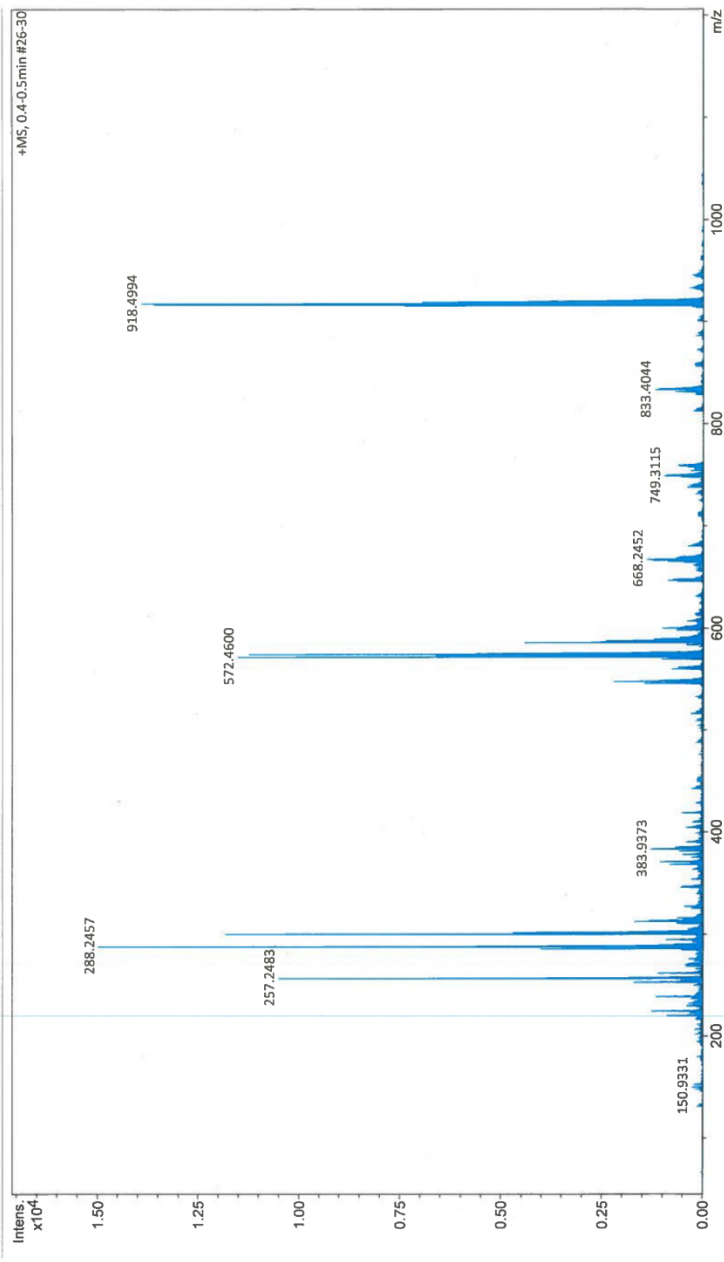
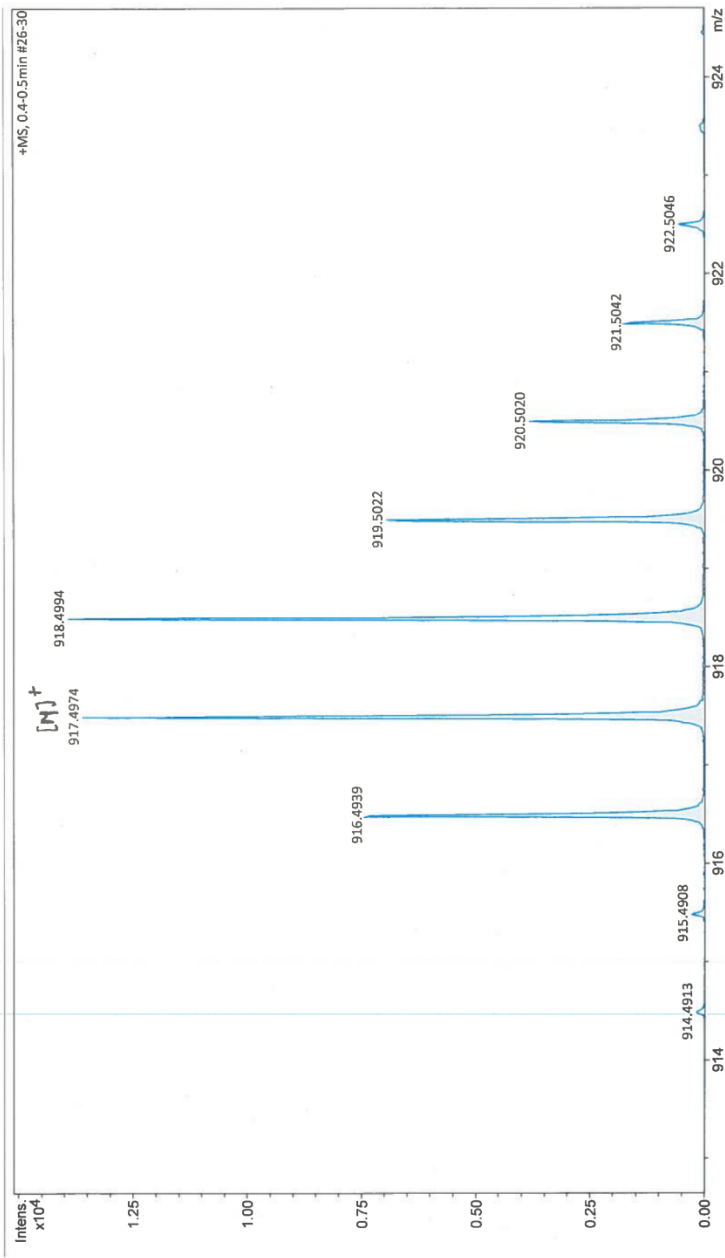


Figure A 29: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₁₂.

Generic Display Report

Analysis Info	Acquisition Date
Analysis Name	11/14/2017 1:39:29 PM
Method	Operator
Sample Name	Instrument
Comment	Analyst



Bruker Compass DataAnalysis 4.3 printed: 11/14/2017 2:04:47 PM by: Analyst Page 1 of 1

Figure A 30: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₁₂.

Generic Display Report

Analysis Info
Analysis Name D:\Data\PI\Infusions\Acq000439.d
Method Probe_solide.m
Sample Name GM-PIC15
Comment Probe solide APCI+
Acquisition Date 11/14/2017 1:44:20 PM
Operator Analyst
Instrument maXis

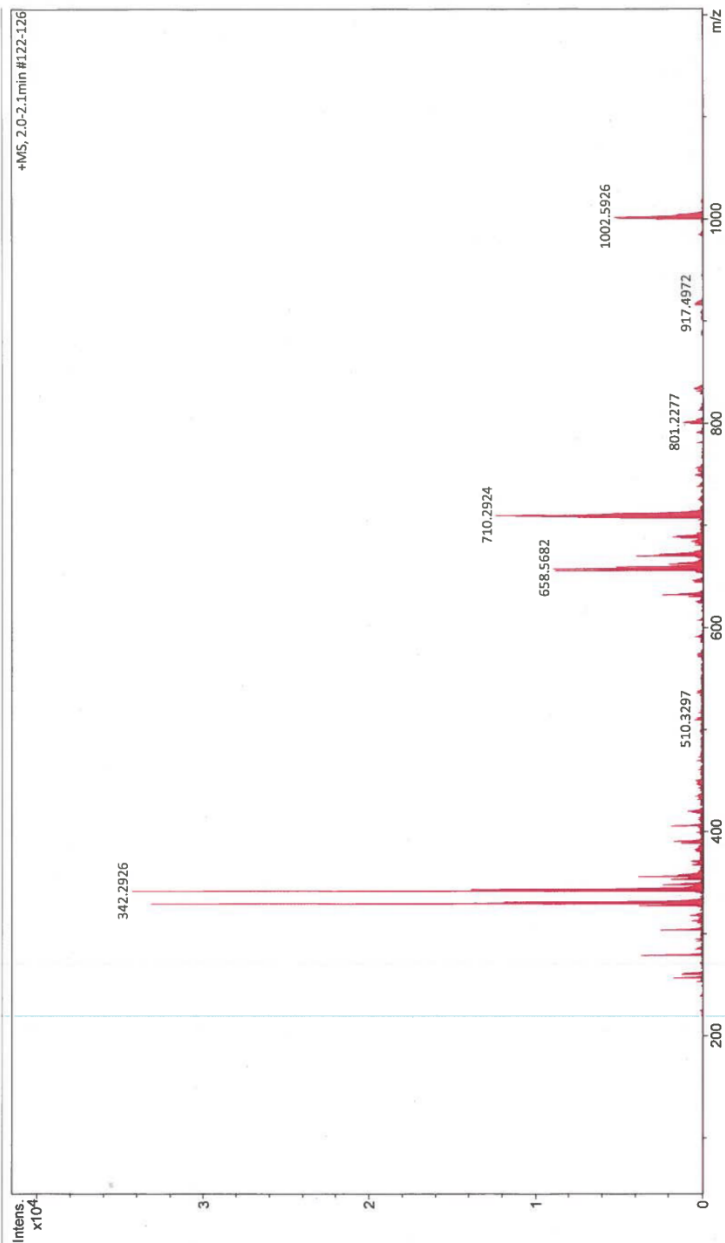


Figure A 31: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C₁₅.

Generic Display Report

Analysis Info

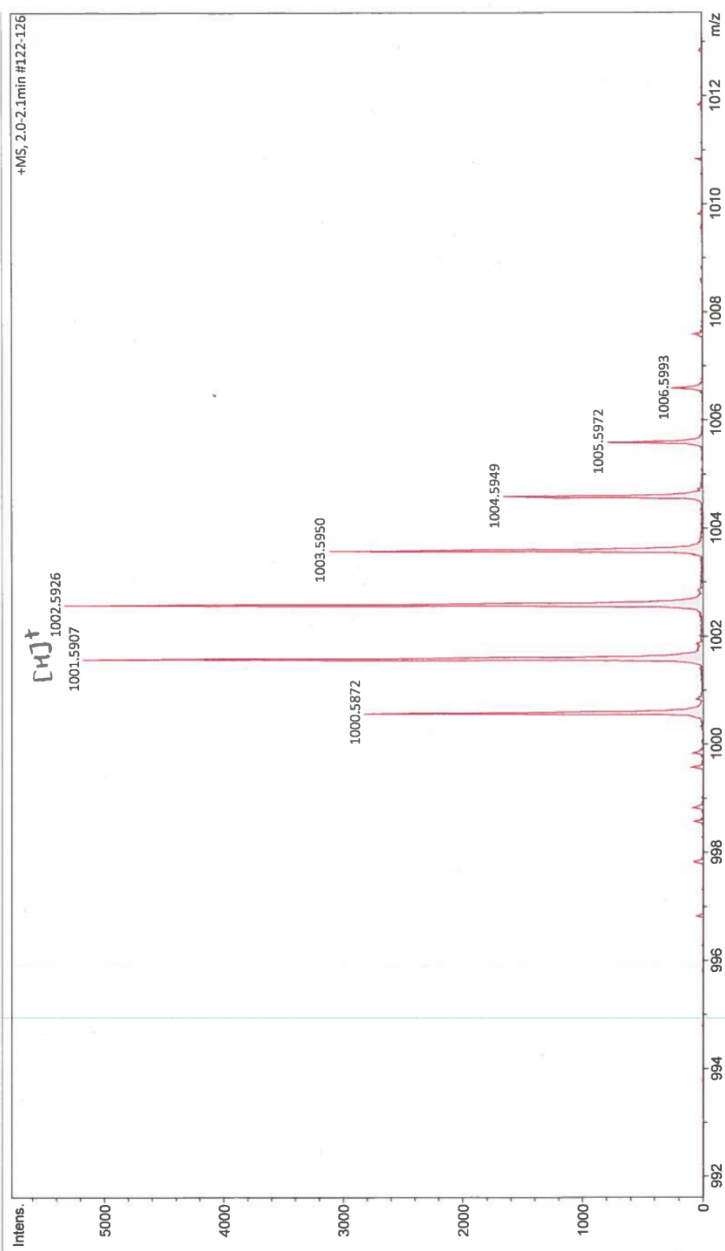
Analysis Name D:\Data\PV\infusions\Acq000439.d
Method Probe_solide.m
Sample Name GM-PIC15
Comment Probe solide APCI+

Acquisition Date

11/14/2017 1:44:20 PM

Operator
Instrument

Analyst
maXis



Bruker Compass DataAnalysis 4.3

printed: 11/14/2017 2:13:16 PM

by: Analyst

Page 1 of 1

Figure A 32: Spectre de masse APCI -TOF de [Pt]C15.

Calculs DFT

Tous les calculs utilisant l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et celle résolues dans le temps (TDDFT) ont été faite en utilisant Gaussian 09 (3). Les calculs d'optimisations de géométrie (4-13) ont été fait en utilisant la technique B3LYP, la base 6-31g* pour les atomes de C, H et P (4-18) et une double valence ζ avec un potentiel efficace de cœur SBKJC pour les atomes de Pt (4-18). Il est à noter qu'un champ simulant le solvant de THF a été appliqué pour tous les calculs. Les spectres d'absorption simulés ont été calculés avec le logiciel GaussSum (20). Les calculs de fréquences ont été faits pour toutes les géométries obtenues afin de déterminer si chaque structure représente un vrai minimum d'énergie. Les optimisations géométriques donnent quatre géométries optimisées possible (tableau A 3). La géométrie de plus basse énergie est celle où les groupements phényles sont coplanaires et à $52,6^\circ$ du plan $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}\equiv\text{C})_2$. Les optimisations de géométrie pour l'état triplet ont commencé avec les géométries optimisées pour l'état singulet S_0 et mènent à la même structure soit planaire. L'absence de fréquence négative montre qu'il s'agit vraiment de minima d'énergie. La géométrie optimisée montre une structure qui place les deux phényles dans le même plan que le platine (θ_1 , θ_2 et $\theta_3 = 0$). Les calculs d'énergie totale entre l'état triplet et l'état singulet prédisent une phosphorescence située à 443 nm, ce qui concorde avec la phosphorescence observée à 440 nm.

Cristallographie

Tableau A 1: Données cristallographiques de **Me-H** et **Bu-H**.

Composés	Me-H		Bu-H	
Formule	C ₂₂ H ₂₈ P ₂ Pt		C ₄₀ H ₆₄ P ₂ Pt	
Masse molaire	549,47		801,94	
Température (K)	172(2)	100(2)	173(2)	100(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	triclinique	triclinique
Groupe spatiale	P 1 21/c 1	P 1 21/c 1	P-1	P-1
<i>A</i> (Å)	23,4379(18)	23,3735 (18)	9,2439(12)	9,2095(8)
<i>B</i> (Å)	5,7868(5)	5,7621 (4)	14,2311(18)	14,0160(12)
<i>C</i> (Å)	17,4740(13)	17,4350 (13)	15,107(2)	15,1618(14)
α (°)	90	90	92,836(3)	93,050(2)
β (°)	111,709(3)	111,762(2)	94,533(3)	94,282(2)
γ (°)	90	90	97,557(2)	97,279(2)
Volume (Å ³)	2201,9(3)	2180,8 (3)	1960,3(4)	1932,0(3)
<i>Z</i>	4	4	2	2
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,658	1,674	1,359	1,379
Coefficient d'Abs. (mm ⁻¹)	6,520	6,583	3,685	3,739
<i>F</i> (000)	1072	1072	824	824
Dimension du cristal (mm)	0,160 x 0,160 x 0,650	0,160 x 0,160 x 0,650	0,185 x 0,260 x 0,460	0,290 x 0,290 x 0,350
Plage d'acquisition de données (°)	0,94 to 26,50	1,88 to 26,49	1,36 to 26,47	1,35 to 26,50
Index ranges	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 29, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 29, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Réflexions acquise	14221	27935	29834	27939
Réflexions indépendantes	14221 [R(int) = 0,0422]	27935 [R(int) = 0,0308]	8055 [R(int) = 0,0191]	7967 [R(int) = 0,0142]
Méthode de raffinement	Full-matrix least-squares on F ²		Full-matrix least-squares on F ²	
Données/restrictions/paramètres	14221 / 0 / 236	27935 / 0 / 236	8055 / 3 / 384	7967 / 3 / 390
Qualité de l'ajustement de <i>F</i> ²	1,211	1,128	1,101	1,264
Indices <i>R</i> final [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0432 wR2 = 0,1565	R1 = 0,0280, wR2 = 0,0790	R1 = 0,0229 wR2 = 0,0530	R1 = 0,0221, wR2 = 0,0498
Indices <i>R</i> (toutes les données)	R1 = 0,0514 wR2 = 0,1644	R1 = 0,0433, wR2 = 0,0854	R1 = 0,0336, wR2 = 0,0579	R1 = 0,0265, wR2 = 0,0510
Plus grande différence entre pic et trou (e.Å ³)	2,118 and -2,620	0,765 and -1,300	1,462 and -1,139	0,778 and -0,729

Tableau A 2: Données cristallographiques de [Pt]C₆ et [Pt]C₁₂.

Composés	[Pt]C ₆	[Pt]C ₁₂	
Formule	C ₃₄ H ₅₂ O ₂ P ₂ Pt	C ₄₆ H ₇₆ O ₂ P ₂ Pt	
Masse molaire	749,79	918,09	
Température (K)	172(2)	172(2)	296(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Système cristallin	monoclinique	triclinique	triclinique
Groupe spatiale	P 1 21/c 1	P-1	P-1
<i>A</i> (Å)	15,869(2)	5,6311(8)	5,7500(18)
<i>B</i> (Å)	9,2961(14)	17,261(2)	17,412(4)
<i>C</i> (Å)	12,8058(19)	24,049(3)	23,933(6)
α (°)	90	80,225(3)	81,302(4)
β (°)	109,887(3)	87,744(2)	87,872(7)
γ (°)	90	84,377(2)	86,347(6)
Volume (Å ³)	1776,5(5)	2291,9(5)	2362,9(11)
<i>Z</i>	2	2	2
Densité (calculée) (g/cm ³)	1,402	1,330	1,290
Coefficient d'Abs. (mm ⁻¹)	4,065	3,164	3,069
<i>F</i> (000)	760	952	952
Dimension du cristal (mm)	0,030 x 0,390 x 0,420	0,025 x 0,107 x 0,550	0,025 x 0,107 x 0,550
Plage d'acquisition de données (°)	2,58 to 26,66	1,20 to 26,67	1,19 to 26,35
Index ranges	-19<= <i>h</i> <=19, -11<= <i>k</i> <=11, -12<= <i>l</i> <=16	-3<= <i>h</i> <=7, -21<= <i>k</i> <=21, -29<= <i>l</i> <=30	-3<= <i>h</i> <=7, -21<= <i>k</i> <=21, -28<= <i>l</i> <=29
Réflexions acquise	24610	25090	10759
Réflexions indépendantes	3703 [R(int) = 0,0606]	7925 [R(int) = 0,0354]	8263 [R(int) = 0,0222]
Méthode de raffinement	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Données/restrictions/paramètres	3703 / 0 / 182	7925 / 21 / 449	8263 / 5 / 467
Qualité de l'ajustement de <i>F</i> ²	1,095	1,139	1,000
Indices <i>R</i> final [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0397, wR2 = 0,1040	R1 = 0,0508, wR2 = 0,0938	R1 = 0,0409, wR2 = 0,0703
Indices <i>R</i> (toutes les données)	R1 = 0,0539, wR2 = 0,1155	R1 = 0,0757, wR2 = 0,1005	R1 = 0,0867, wR2 = 0,0793
Plus grande différence entre pic et trou (e.Å ³)	4,242 and -1,753	1,324 and -1,406	1,131 and -0,722

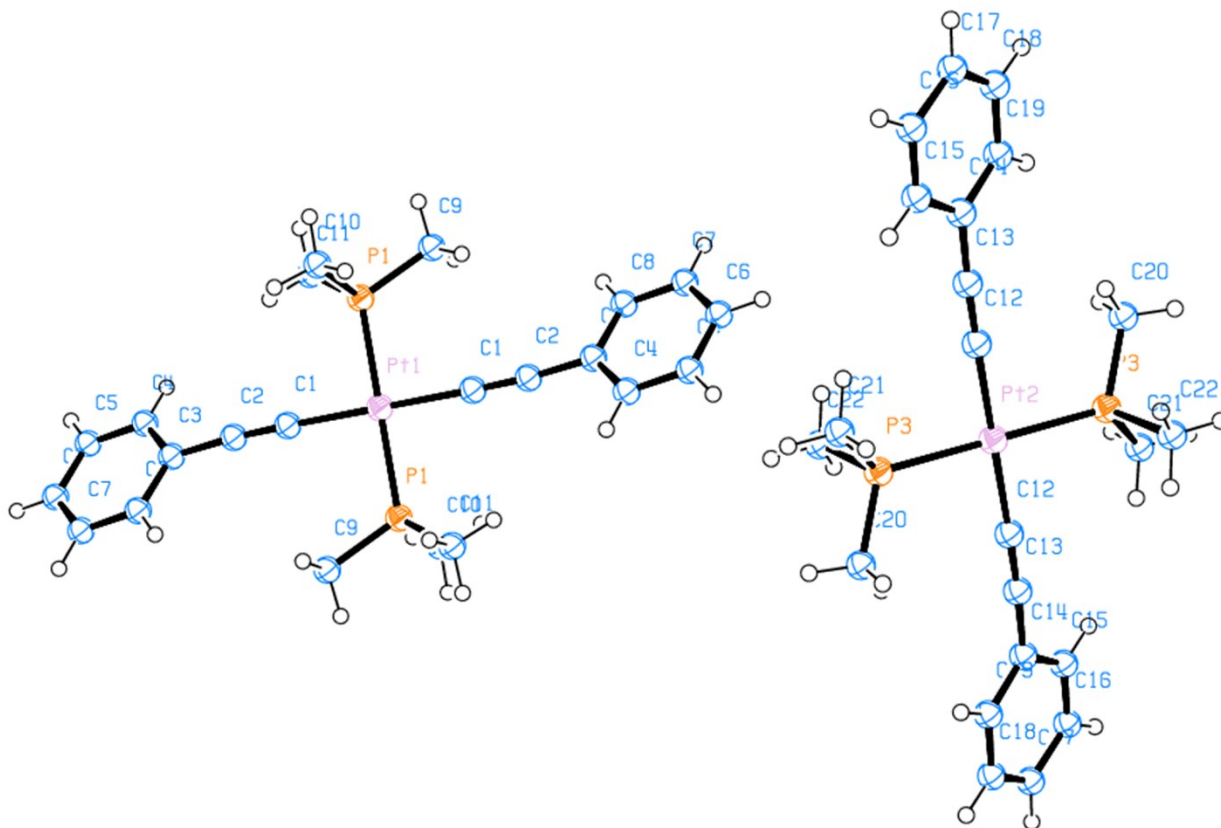


Figure A 33: Représentation ORTEP de cristallographique de **Me-H**. Les ellipsoïdes sont représentés à 50 % de probabilité.

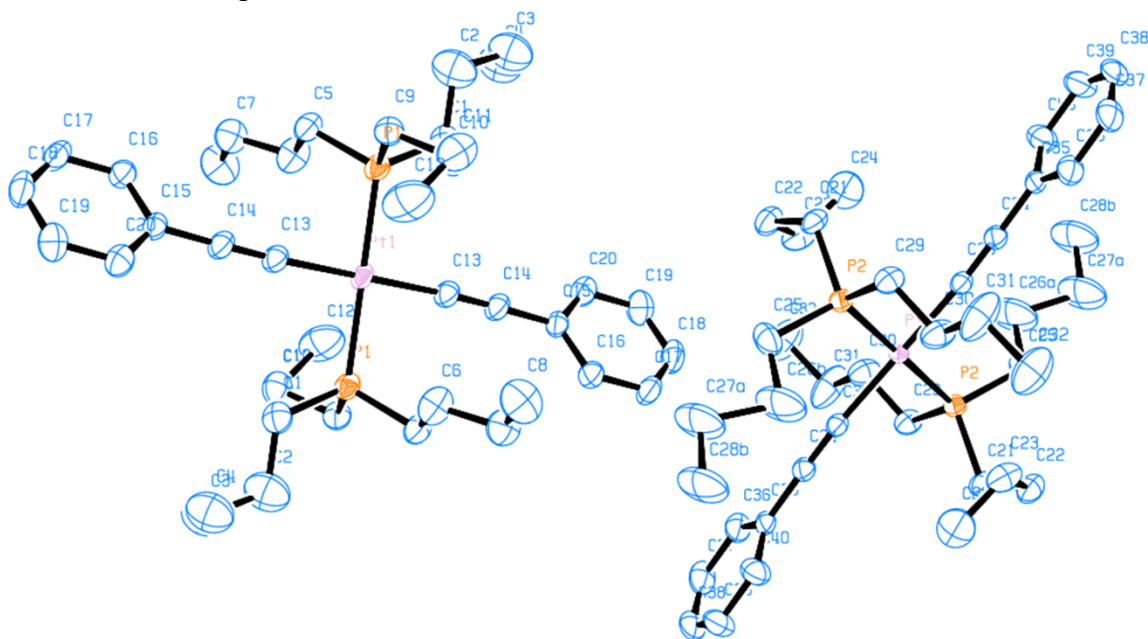


Figure A 34: Représentation ORTEP de cristallographique de **Bu-H**. Les atomes d'hydrogènes ont été omis par soucis de clarté et les ellipsoïdes sont représentés à 50 % de probabilité.

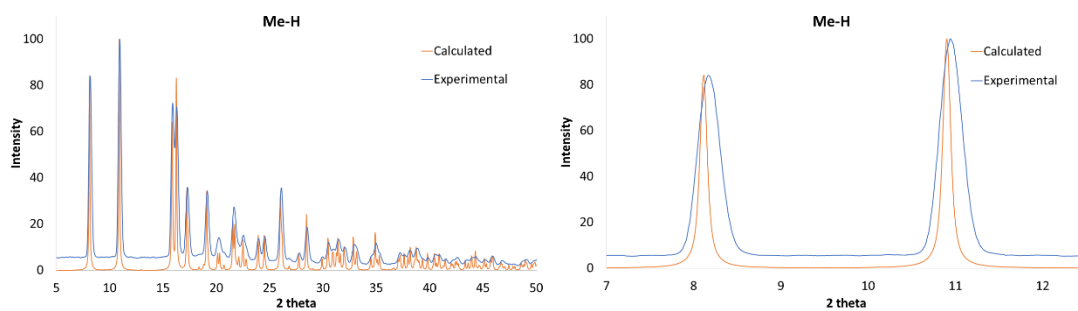


Figure A 35: Comparaison des diffractogrammes sur poudre à 173 K de **Me-H**, expérimentaux (bleu) et calculé (orange, complet (gauche) et à petits angles (7-13 °, droite).

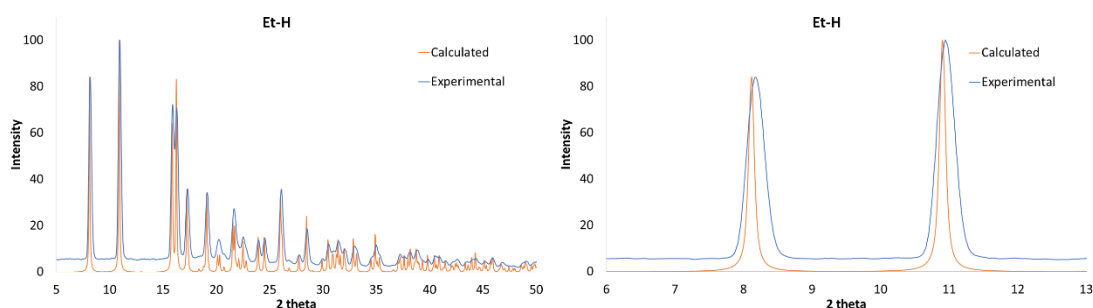


Figure A 36: Comparaison des diffractogrammes sur poudre à 296 K de **Et-H**, expérimentaux (bleu) et calculé (orange, complet (gauche) et à petits angles (6-13 °, droite).

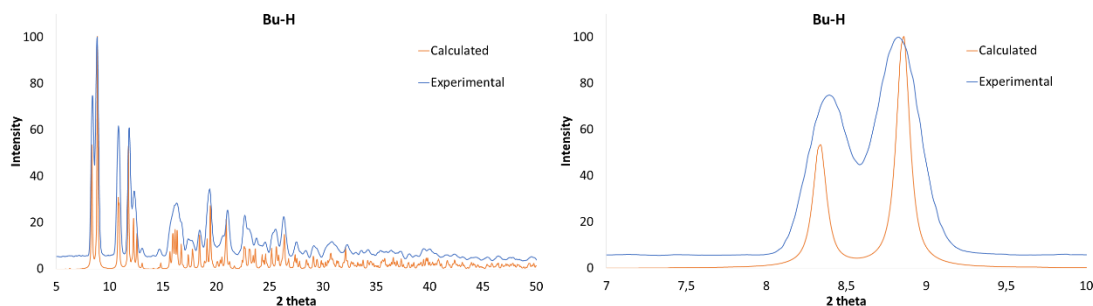


Figure A 37: Comparaison des diffractogrammes sur poudre à 173 K de **Bu-H**, expérimentaux (bleu) et calculé (orange, complet (gauche) et à petits angles (7-10 °, droite).

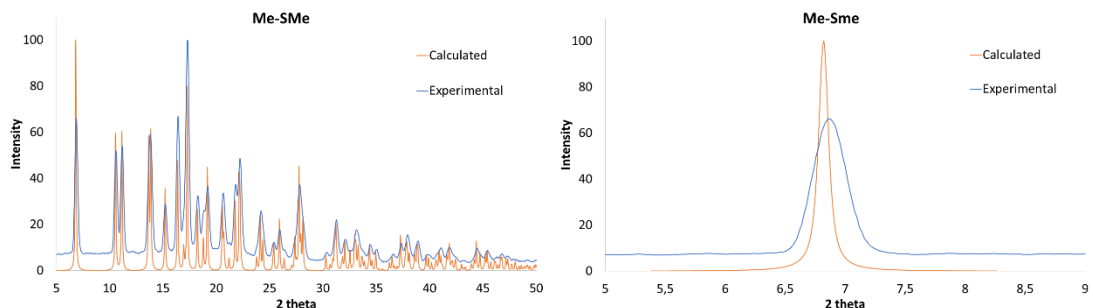


Figure A 38: Comparaison des diffractogrammes sur poudre à 173 K de **Me-SMe**, expérimentaux (bleu) et calculé (orange, complet (gauche) et à petits angles (5-9 °, droite).

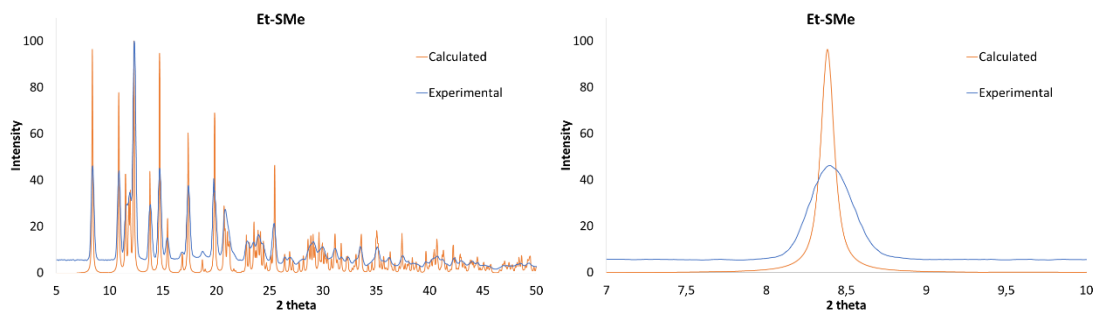


Figure A 39: Comparaison des diffractogrammes sur poudre à 173 K de **Et-SMe**, expérimentaux (bleu) et calculé (orange, complet (gauche) et à petits angles (7-10 °, droite).

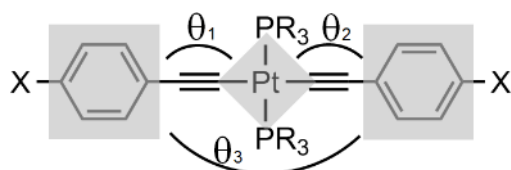
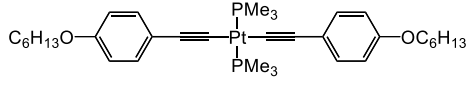
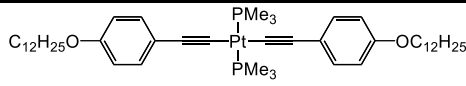
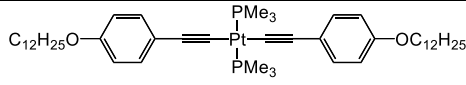
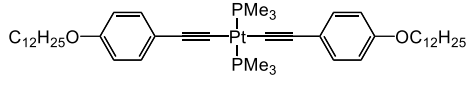
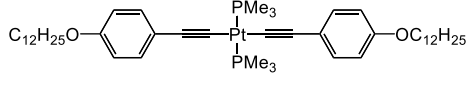
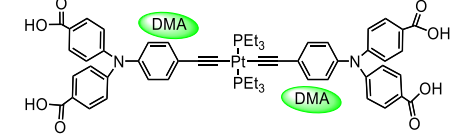
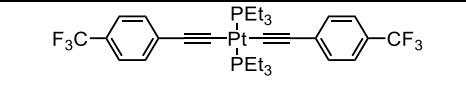
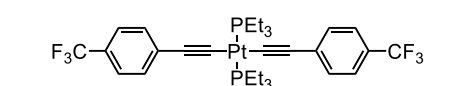
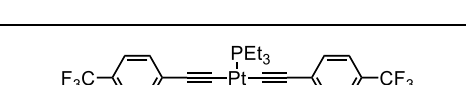
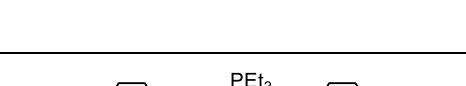
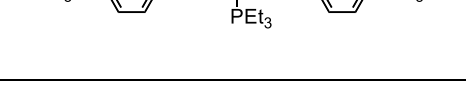
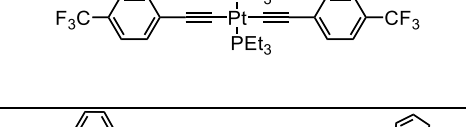
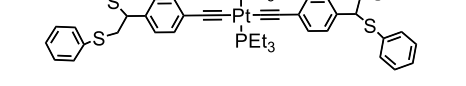


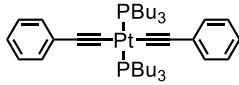
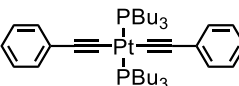
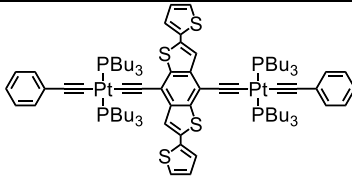
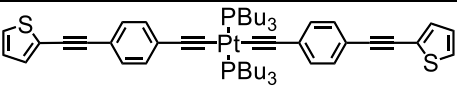
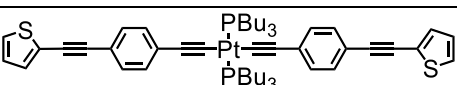
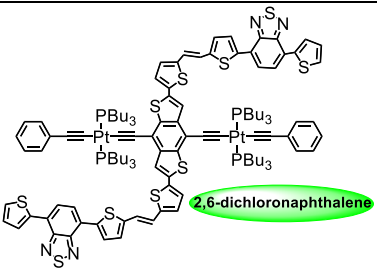
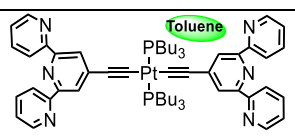
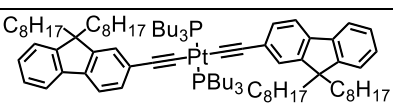
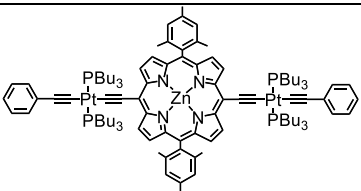
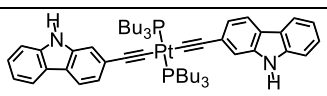
Figure A 40: Schéma des angles θ_1 , θ_2 et θ_3 .

Tableau A 3: Distance interplanaire phényle-phényle^a, angles C-C-C et angles dièdres θ_1 , θ_2 et θ_3 ^b.

Entrée	Distance A-C (Å)	$\angle C-C\equiv C$ (°)	A/B (θ_1)	B/C (θ_2)	A/C (θ_3)	Structures	Refs. ^c
1	0,8	176,9	31,7	31,7	- ^b		CT (172 K)
2	1,1	175,2	38,5	38,5	- ^b		CT (172 K)
3	0,8	176,2	31,2	31,2	- ^b		CT (100 K)
4	1,2	174,5	39,4	39,4	- ^b		CT (100 K)
5	0,9	176,1	30,2	30,2	- ^b		(1d)
6	0,5	175,3	33,7	33,7	- ^b		(21)

7	0.5	177,0	7.9	7.9	- ^b		CT (172 K)
8	0.3	179.3	28.5	28.5	- ^b		CT (172 K)
9	0.2	177.9	26.9	26.9	- ^b		CT (172 K)
10	0.4	177.8	28.4	28.4	- ^b		CT (296 K)
11	0.3	178.7	29.0	29.0	- ^b		CT (296 K)
12	0,8	177,2	38,5	38,5	- ^b		(25)
13	1,5	170,4	39,0	39,0	- ^b		(26)
14	- ^a	171,0 170,8	40,3	41,6	3,4		(26)
15	- ^a	171,4 172,8	69,2	60,0	9,7		(26)
16	- ^a	172,3 172,4	65,0	75,0	10,2		(26)
17	- ^a	171,9 172,4	74,2	61,2	13,4		(26)
18	1,4	172,7	43,1	43,1	- ^b		(27)
19	0,8	178,4	44,4	44,4	- ^b		(28)

20	0,4	175,3	45,7	45,7	- ^b		(28)
21	0,009	176,6	45,0	45,0	- ^b		(1b)
22	0,2	178,8	67,5	67,5	- ^b		(28)
23	- ^a	176,6 177,2	72,9	70,4	2,7		(1e)
24	0,1	177,9	84,6	84,6	- ^b		(26)
25	- ^a	169,7 171,3	75,7	80,2	4,6		(29)
26	- ^a	175,4 169,1	23,5	23,5	5,5		(30)
27	- ^a	174,7 175,9	81,6	8,8	81,1		(31)
28	- ^a	174,4 177,8	30,3	76,5	70,1		(32)
29	- ^a	174,7 174,6	85,1	34,1	61,2		(33)
30	0,3	176,4	40,7	40,7	- ^b		CT (173 K)
31	0,6	178,7	67,5	67,5	- ^b		CT (173 K)

32	0,4	175,9	40,4	40,4	- ^b		CT (100 K)
33	0,7	178,5	67,4	67,4	- ^b		CT (100 K)
34	1,0	178,7	49,0	48,9	- ^b		(34)
35	0,6	177,7	49,2	49,2	- ^b		(35)
36	0,5	175,8	50,6	50,6			(35)
37	2,9	174,9	50,5	50,5	- ^b		(34)
38	0,3	177,9	53,0	53,0	- ^b		(36)
39	0,4	178,9	60,5	60,5	- ^b		(37)
40	0,3	174,5	72,3	72,3	- ^b		(38)
41	1,2	172,2	81,3	81,3	- ^b		(39)

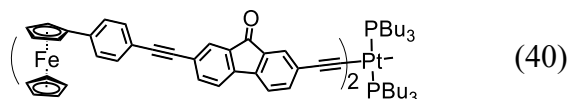
42

0,9

174,7

88,6

88,6

-^b

^a Pas mesurée comme les plans sont parallèles. ^b Pas mesurée comme les plans A et C sont parallèles. ^cCT = Ce travail

Résultats photophysique pour le CHAPITRE 2

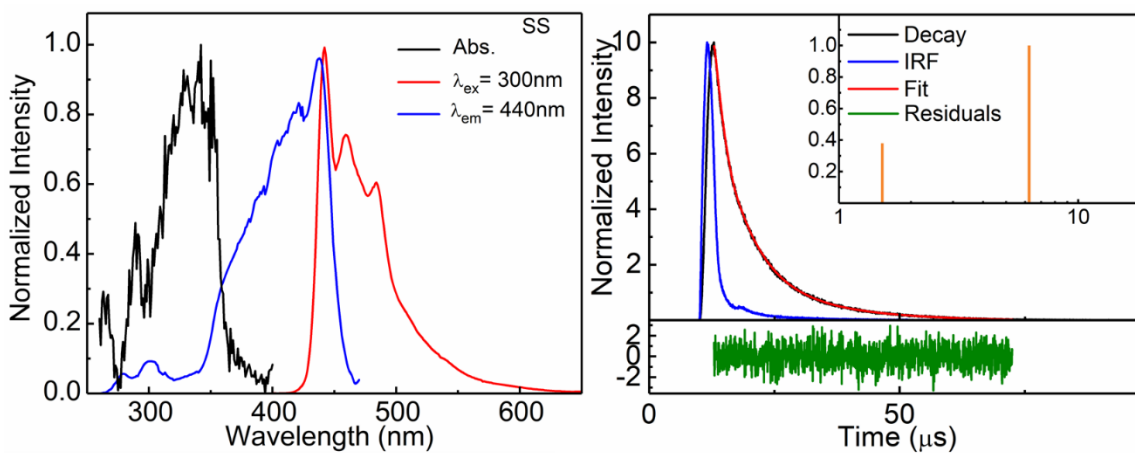


Figure A 41: **Me-H** à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

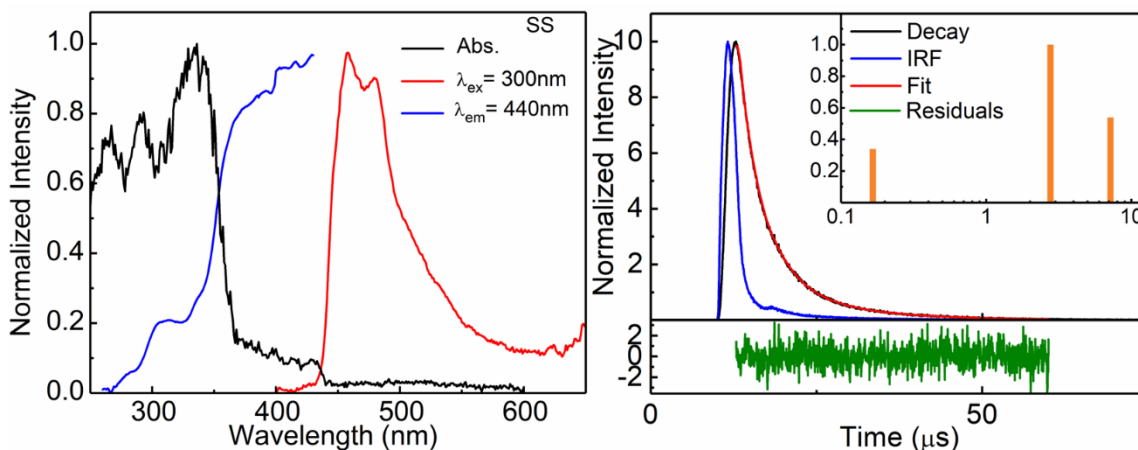


Figure A 42: **Et-H** à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

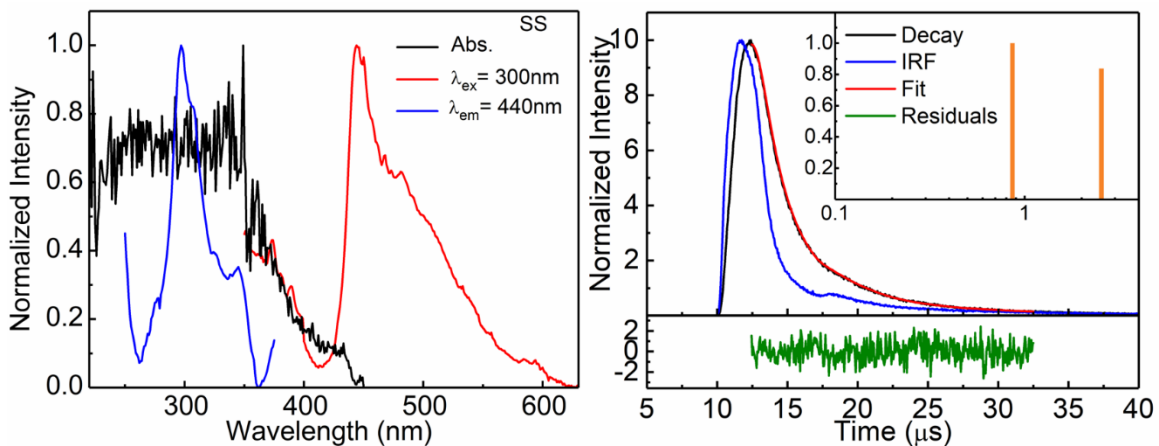


Figure A 43: **Bu-H** à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

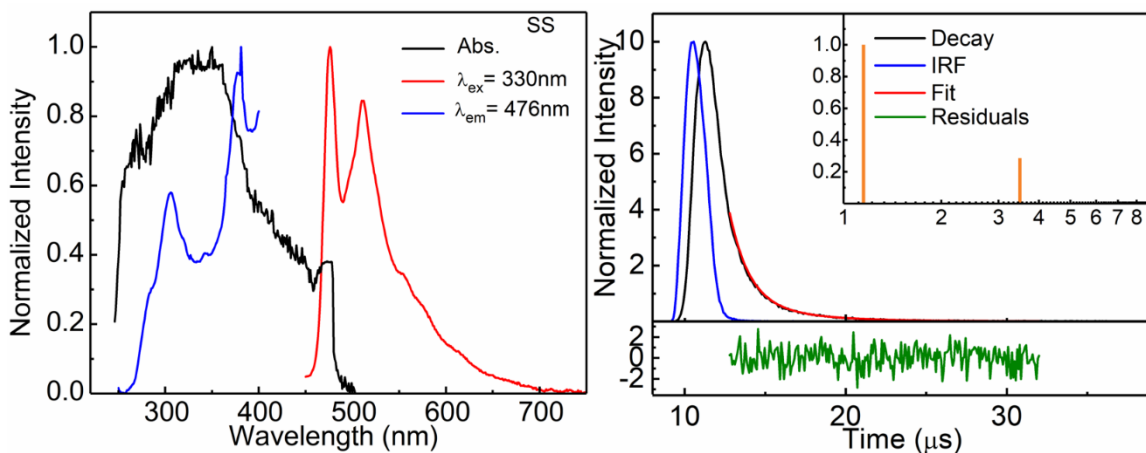


Figure A 44: **Me-SMe** à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

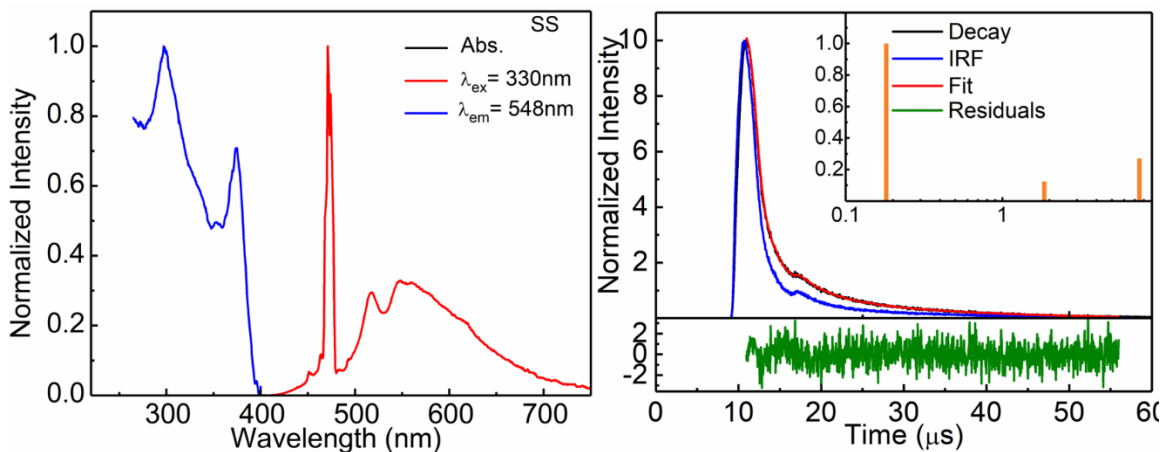


Figure A 45: **Et-SMe** à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

Tableau A 4 : Temps de vie de phosphorescence des complexes dans le 2-MeTHF à 77 K

	τ_c (μs) (f (%))			χ^2	
Me-H		11,0(5,5)	39,0(94,5)	1,00	
Me-H ^{ESM}		9,5(4,3)	38,2(93,3)	85,5(2,4)	1,04
Et-H		22,5(22,3)	38,9(77,7)		1,01
Et-H ^{ESM}		22,9(15,9)	37,3(83,4)	190(0,7)	1,04
Bu-H		13,5(3,5)	30,6(96,5)		1,01
Bu-H ^{ESM}		7,0(1,4)	30,0(98,6)		1,07
Me-SMe			68,3(70,0)	100(30,0)	1,01
Me-SMe ^{ESM}			68,9(72,3)	100(27,7)	1,12
Et-SMe	1,4(0,5)	11,0(0,8)	74,0(60,2)	120(38,5)	1,02
Et-SMe ^{ESM}	1,3(0,4)	10,5(0,8)	73,7(62,3)	130(36,5)	1,09

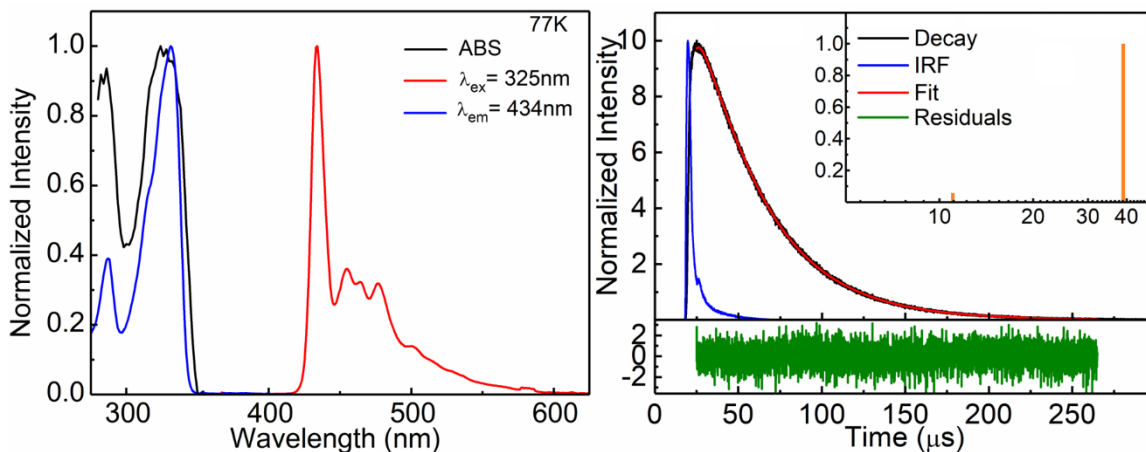


Figure A 46: **Me-H** en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

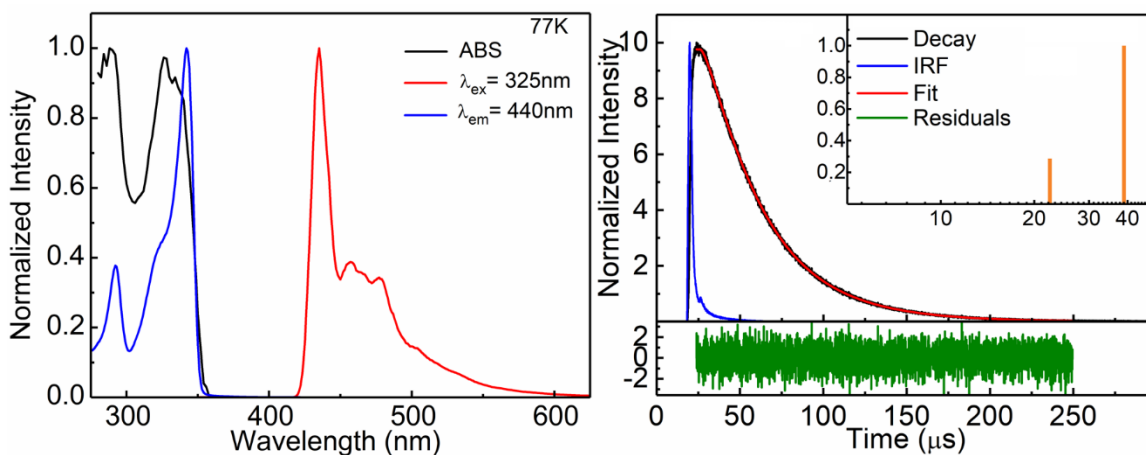


Figure A 47: **Et-H** en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

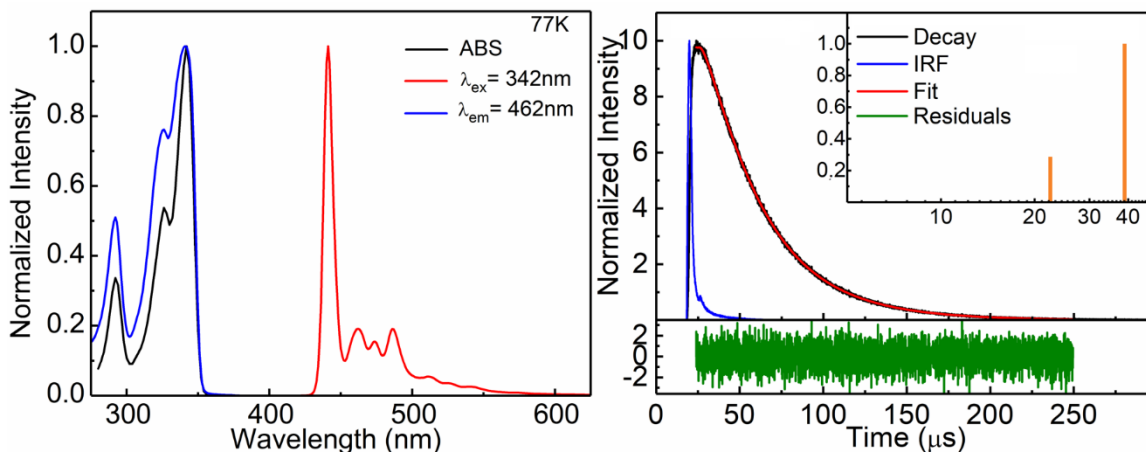


Figure A 48: **Bu-H** en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

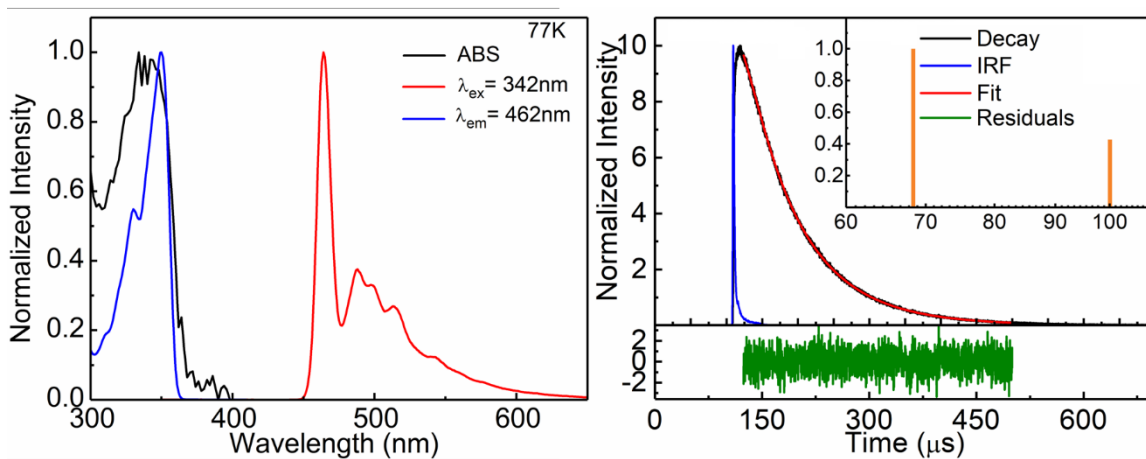


Figure A 49: **Me-SMe** en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

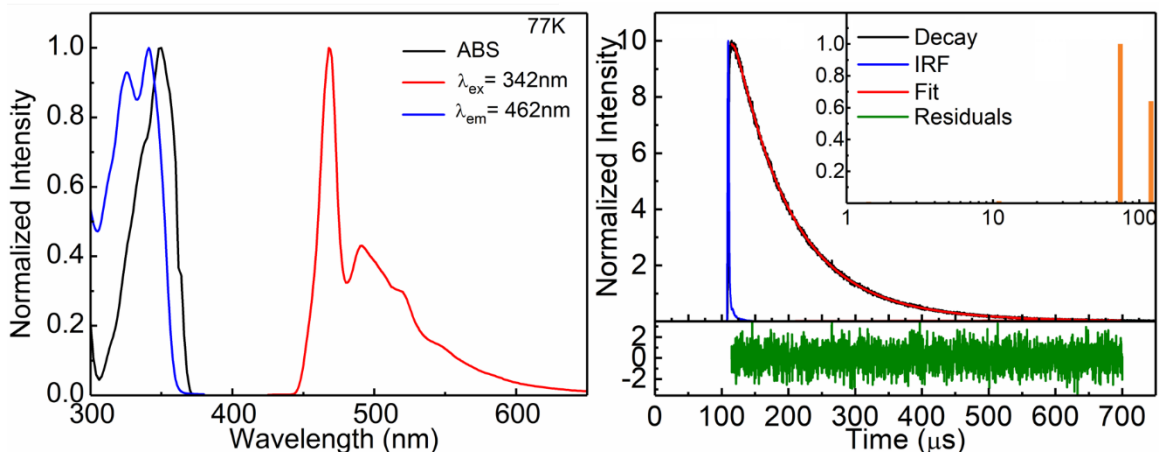


Figure A 50: **Et-SMe** en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

Tableau A 5 : Temps de vie de phosphorescence des complexes en poudre à 77 K

	τ_c (μs) (f (%))			χ^2	
Me-H		9,1(33,3)	17,6(66,7)	1,00	
Me-H ^{ESM}		9,0(31,4)	17,4(68,6)	1,11	
Et-H	2,4(4,0)		11,6(21,2)	27,5(74,8)	0,99
Et-H ^{ESM}	2,1(3,6)		11,0(19,9)	27,3(76,6)	1,10
Bu-H	3,0(3,52)		15,4(25,3)	31,6(81,2)	1,00
Bu-H ^{ESM}	1,5(4,3)		13,9(12,3)	31,1(83,4)	1,05
Me-SMe	1,5(51,1)	7,5(48,9)			1,08
Me-SMe ^{ESM}	1,2(41,5)	7,2(58,5)			1,29
Et-SMe	1,1(25,1)		14,4(33,1)	42,8(41,8)	1,01
Et-SMe ^{ESM}	1,0(21,5)		13,7(32,7)	41,0(45,9)	1,19

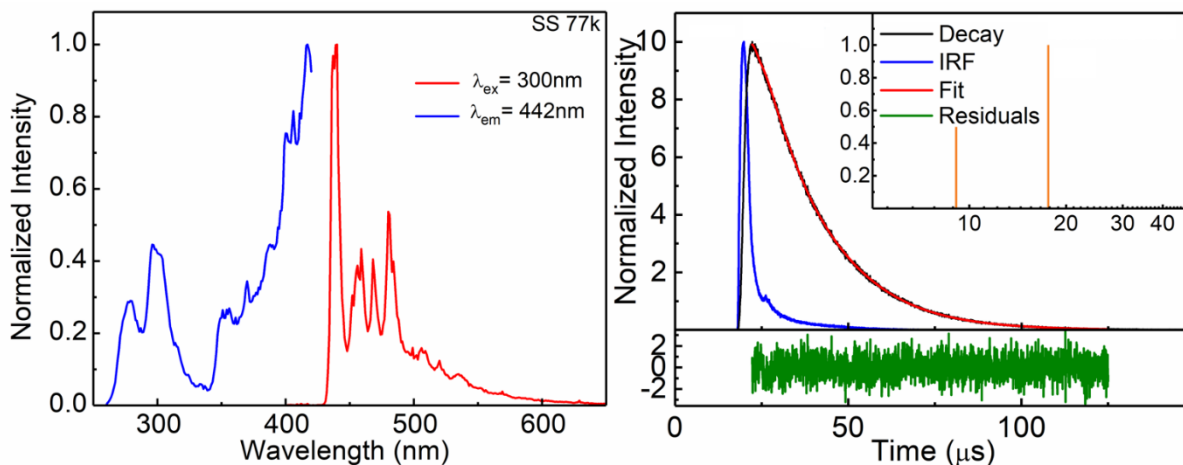


Figure A 51: **Me-H** à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

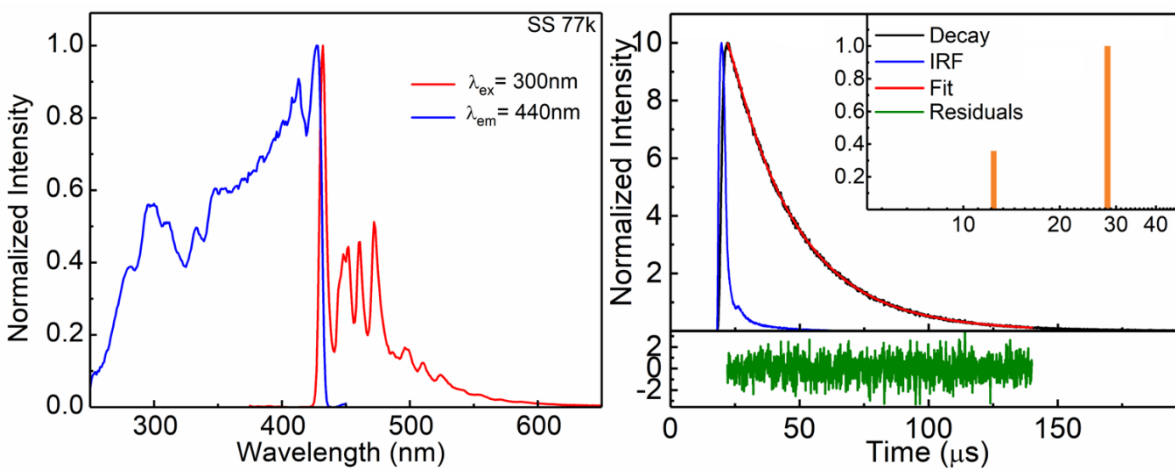


Figure A 52: **Et-H** à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

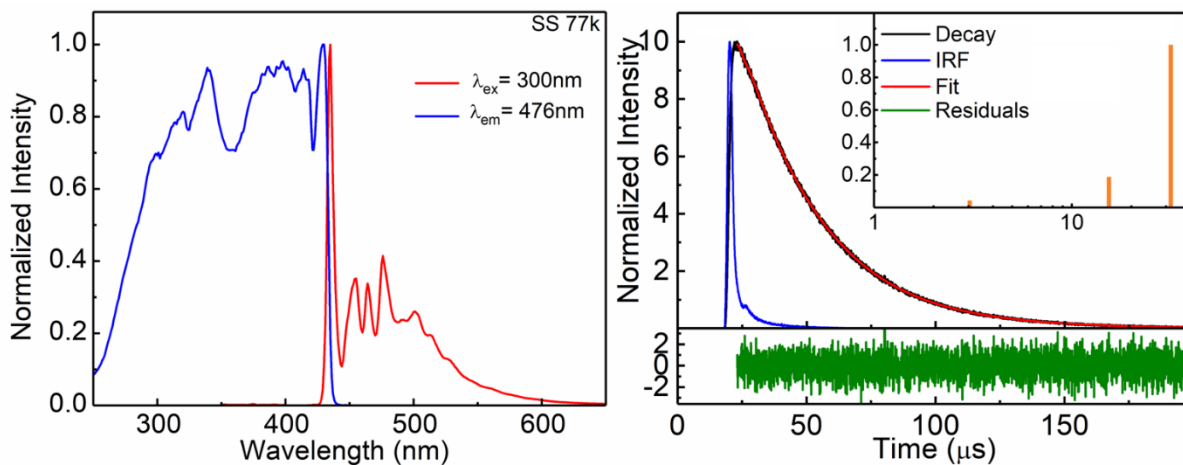


Figure A 53: **Bu-H** à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

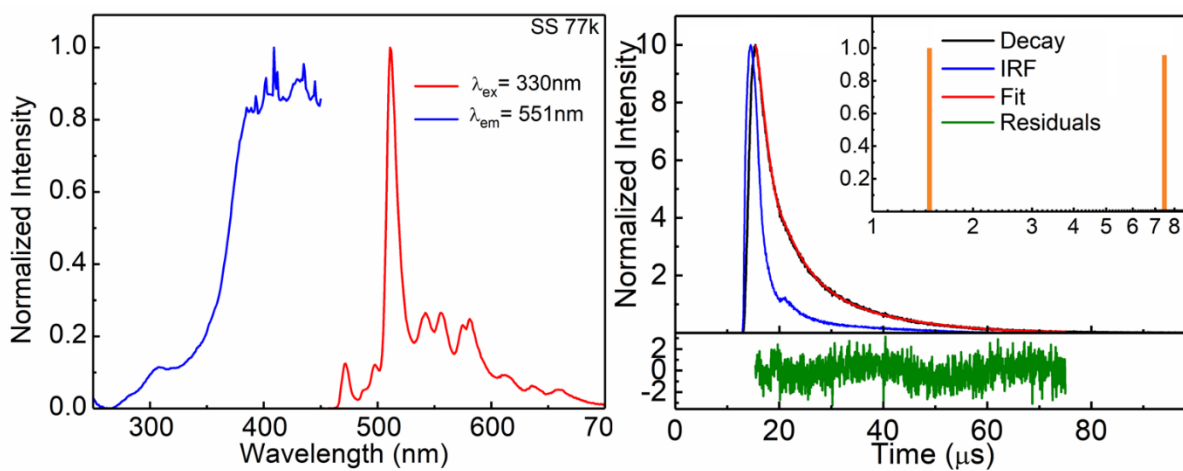


Figure A 54: **Me-SMe** à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

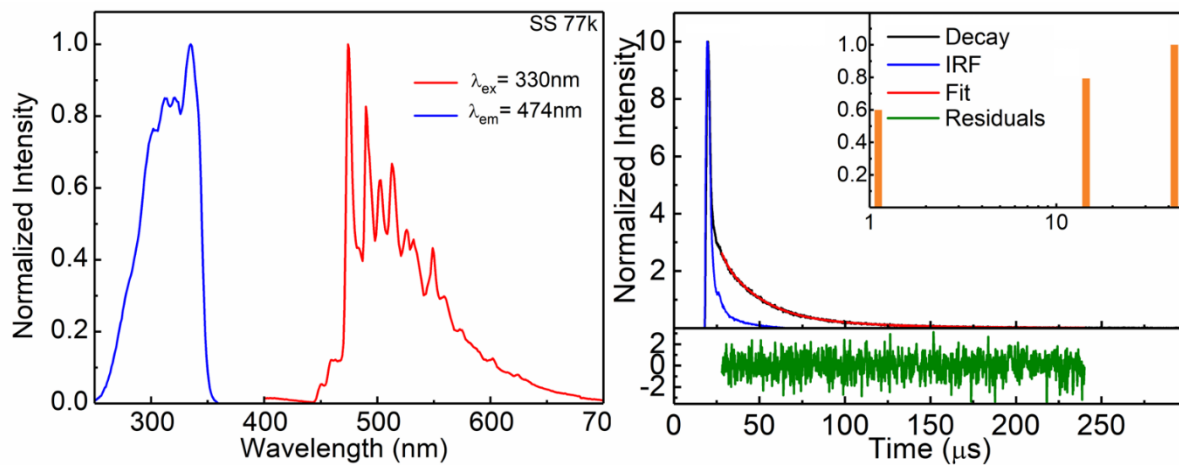


Figure A 55: **Et-SMe** à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

Résultats photophysique pour CHAPITRE 3

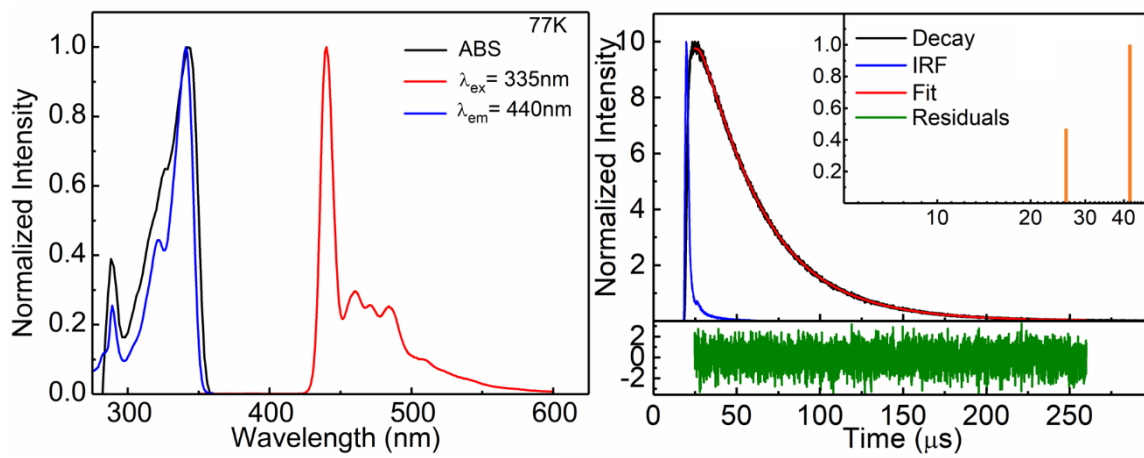


Figure A 56: $[\text{Pt}]\text{C}_6$ en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

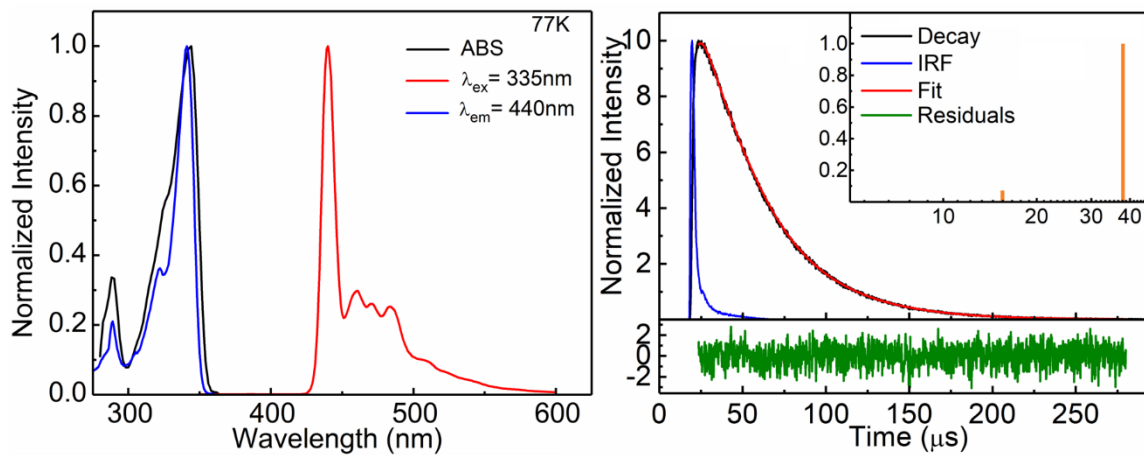


Figure A 57: $[\text{Pt}]\text{C}_9$ en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

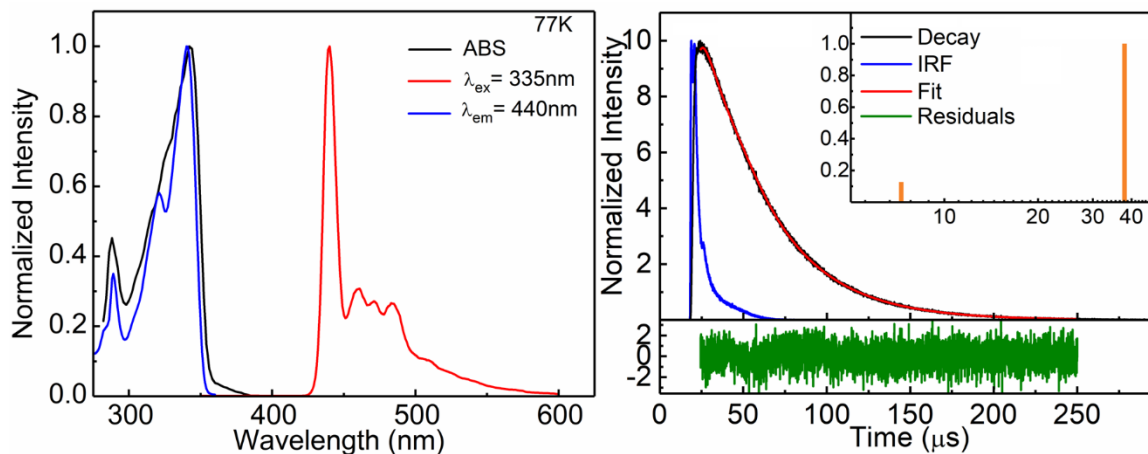


Figure A 58: **[Pt]C₁₂** en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

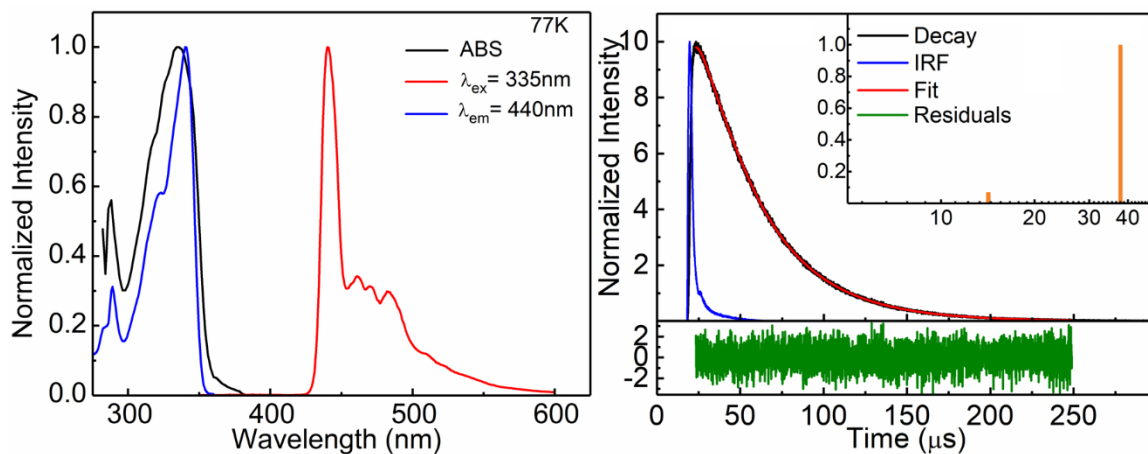


Figure A 59: **[Pt]C₁₅** en solution dans le 2-MeTHF à 77 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

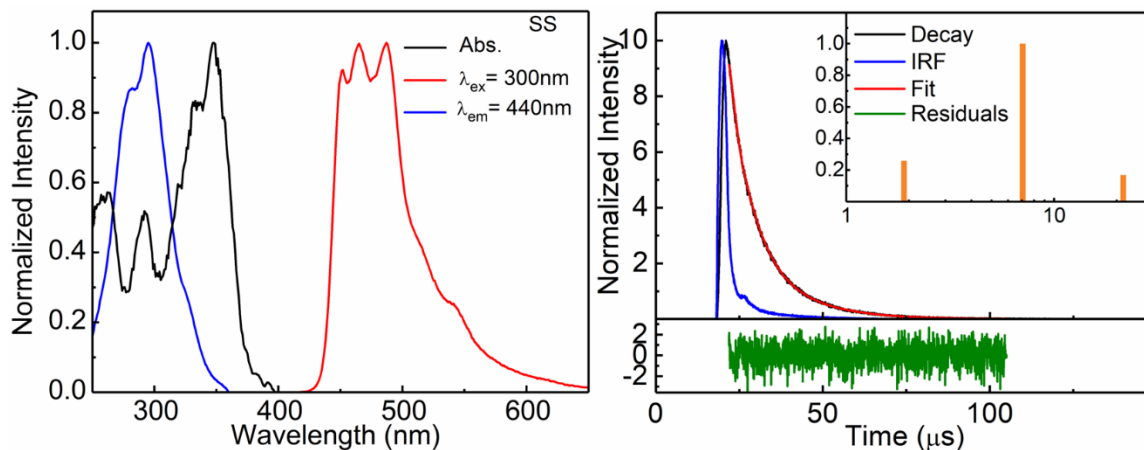


Figure A 60: **[Pt]C₆** à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

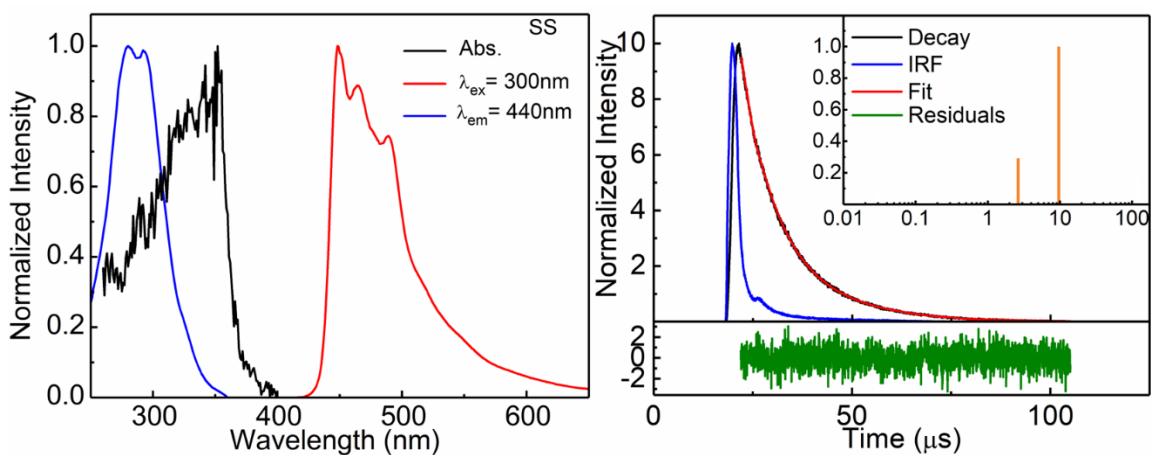


Figure A 61: **[Pt]C₉** à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

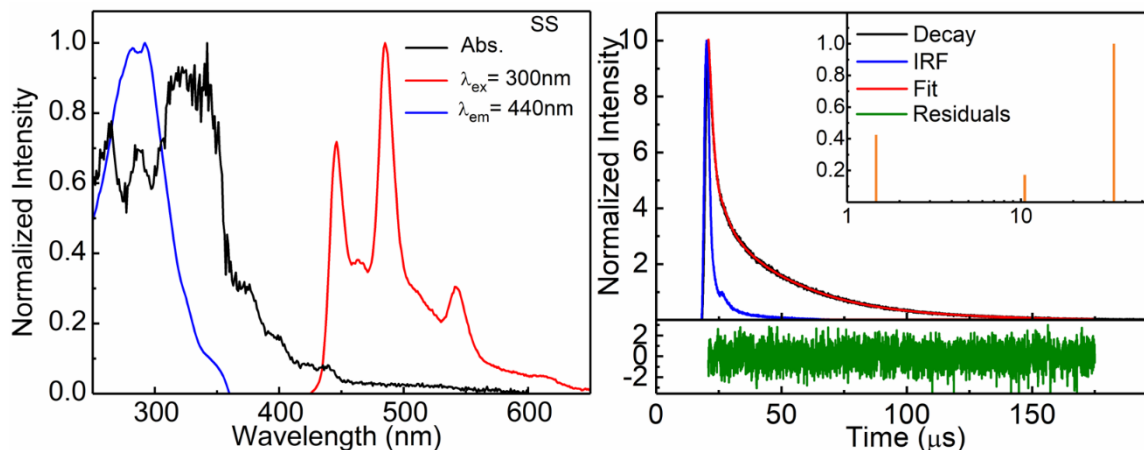


Figure A 62: **[Pt]C₁₂** à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

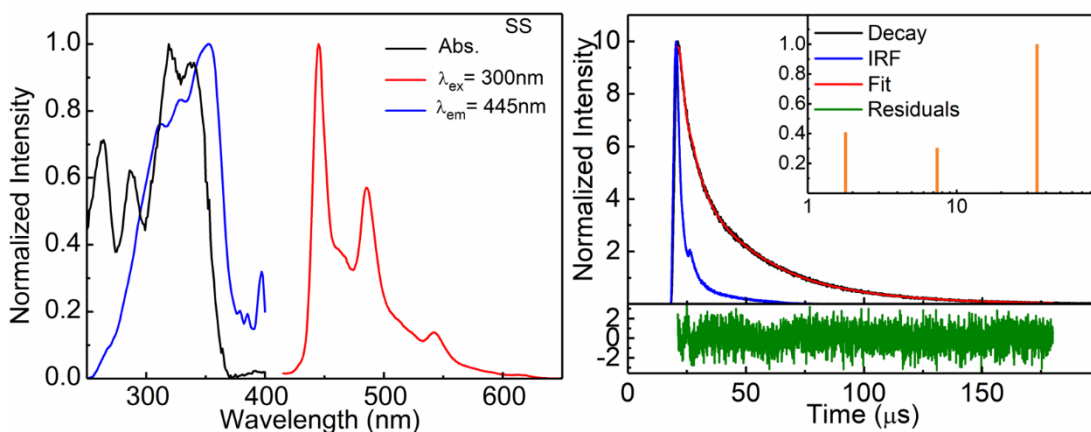


Figure A 63: **[Pt]C₁₅** à l'état solide à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

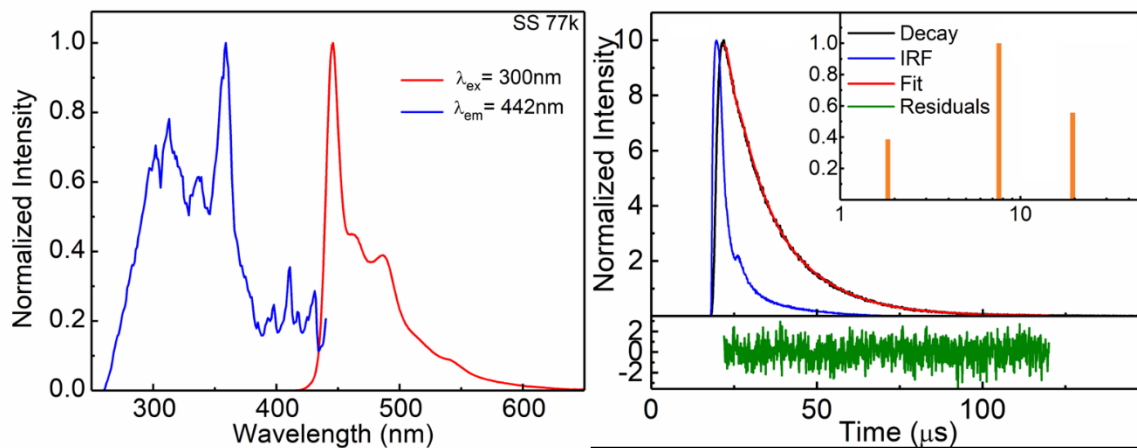


Figure A 64: **[PT]C₉** à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

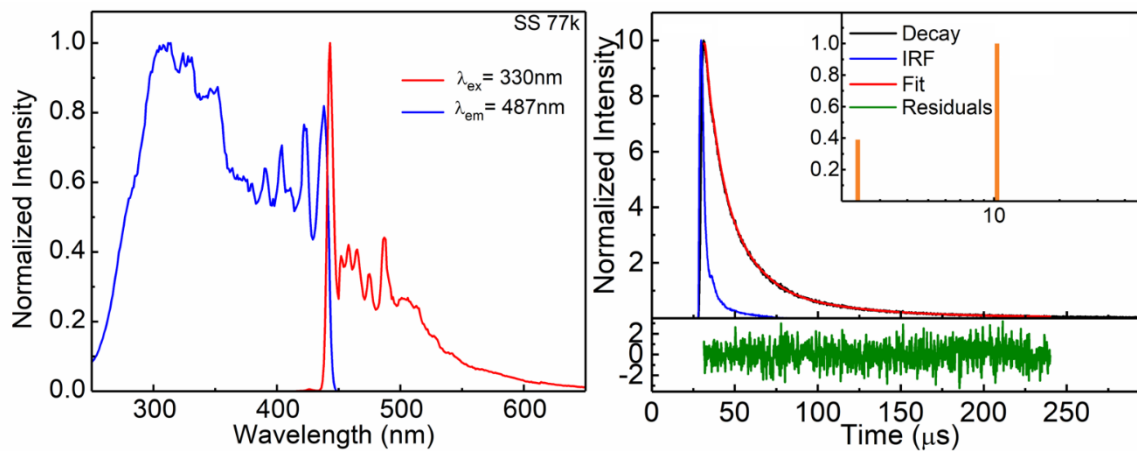


Figure A 65: **[PT]C₆** à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

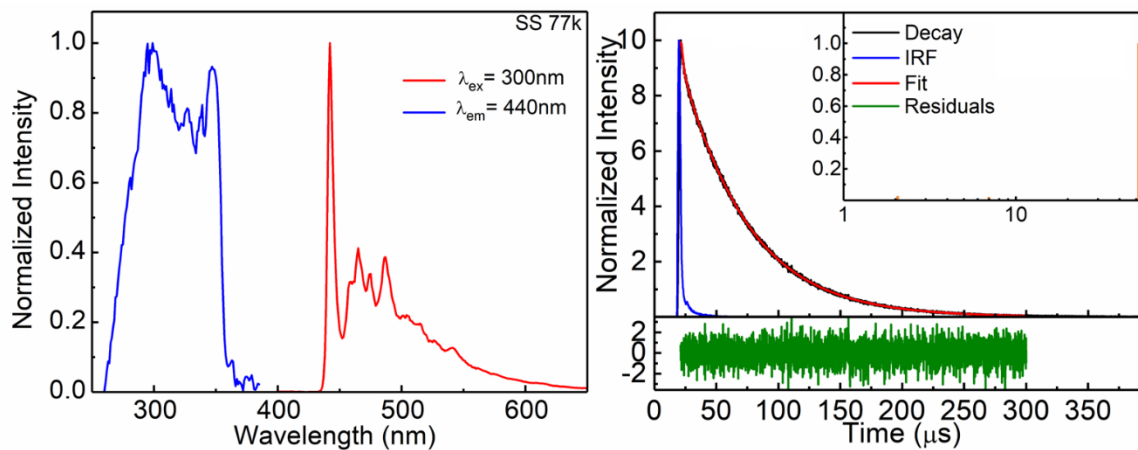


Figure A 66: **[Pt]C₁₂** à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

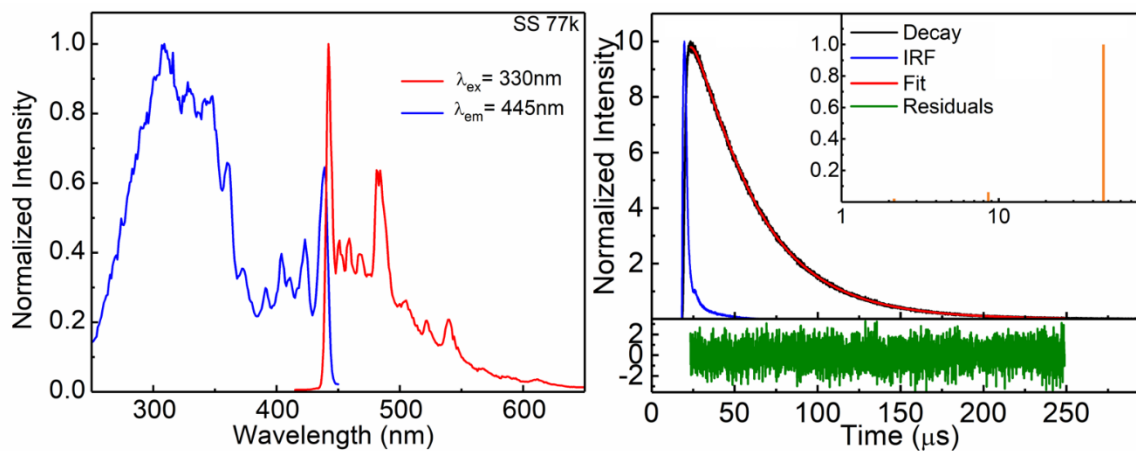


Figure A 67: **[Pt]C₁₅** à l'état solide à 77 K. À gauche, émission (rouge) et excitation (bleu). À droite, décroissance d'émission (noir), résiduel (vert), IRF (bleu) et distribution des temps de vie (orange).

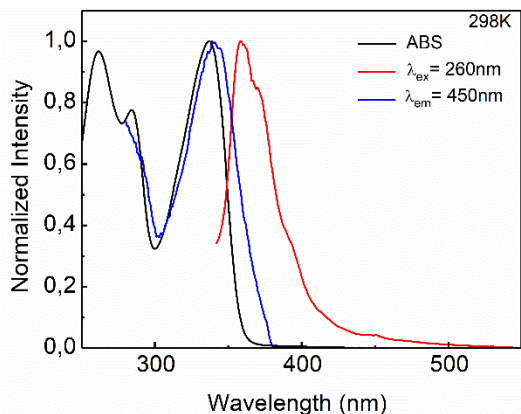


Figure A 68: **[Pt]C₆** en solution dans le 2-MeTHF à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu).

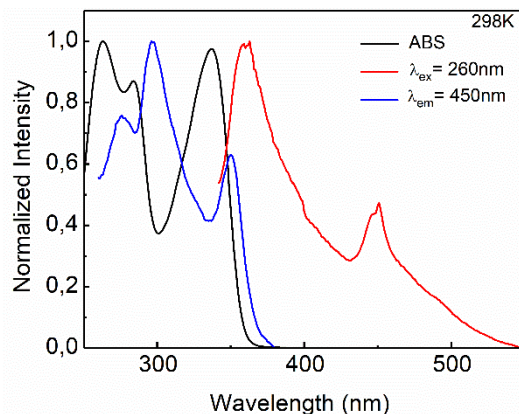


Figure A 69: **[Pt]C₉** en solution dans le 2-MeTHF à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu).

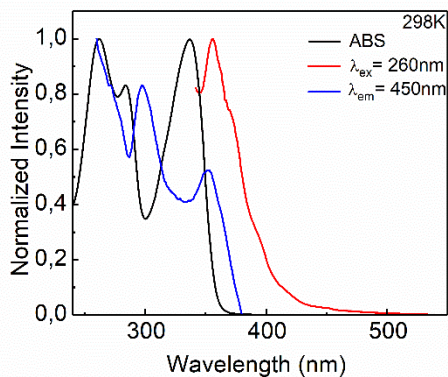


Figure A 70: **[Pt]C₁₂** en solution dans le 2-MeTHF à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu).

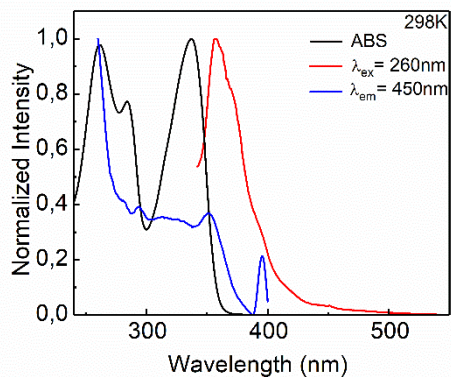


Figure A 71: **[Pt]C₁₅** en solution dans le 2-MeTHF à 298 K. À gauche, absorption (noir), émission (rouge) et excitation (bleu).

Résultats des calculs DFT

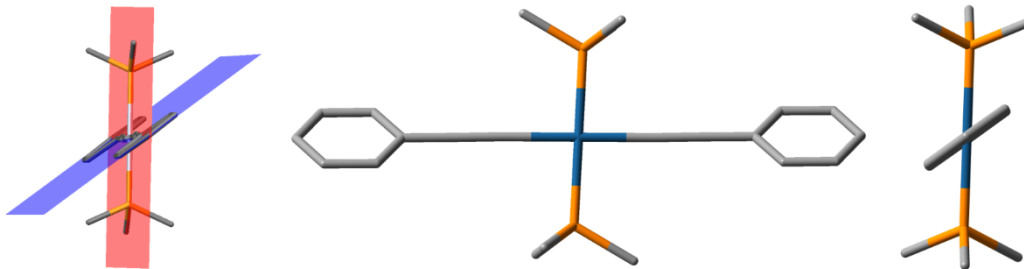


Figure A 72: Géométrie optimisée de la conformation de plus basse énergie (45°) de **Me-H**. L'angle dièdre est de $52,6^\circ$. Les phényles sont coplanaires.

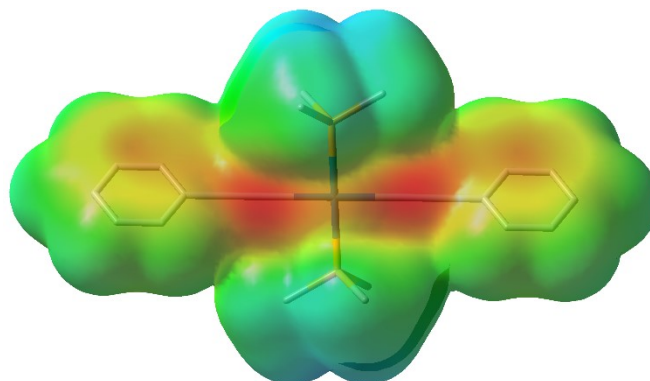


Figure A 73: Potentiel électrostatique pour la conformation de plus basse énergie de **Me-H**.

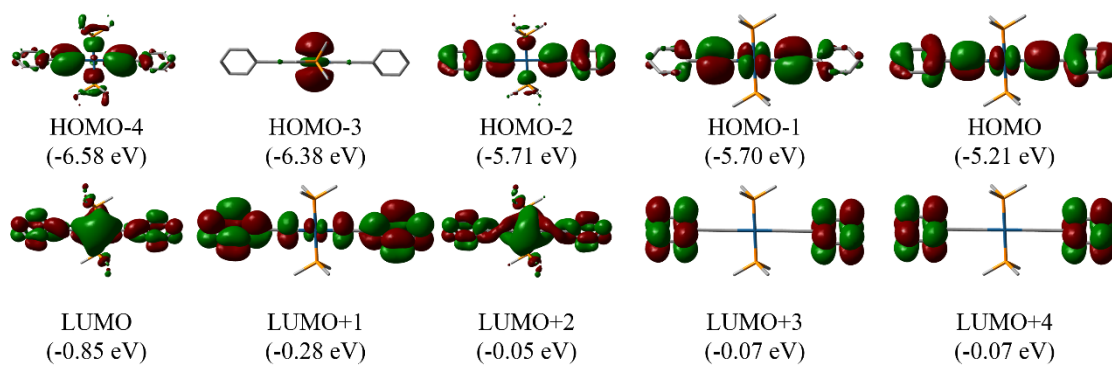


Figure A 74: Orbitales moléculaires pour la conformation de plus basse énergie de **Me-H**.

Tableau A 6: Contributions des orbitales atomiques par fragment pour les MO frontières qui composent le complexe **Me-H** dans sa conformation de plus basse énergie.

Fragment	H-4	H-3	H-2	H-1	HOMO	LUMO	L+1	L+2	L+3	L+4
Énergie (eV)	-6,58	-6,38	-5,71	-5,70	-5,21	-0,85	-0,28	-0,05	0,07	0,07
Pt	4,3	94,1	3,0	31,8	24,1	16,7	4,4	13,9	0,2	0,2
PMe ₃	20,7	4,4	17,8	4,0	2,4	28,6	4,0	39,8	1,8	1,3
C≡C-C ₆ H ₅	75,0	1,6	79,2	64,2	73,5	54,7	91,6	46,3	98,0	98,5

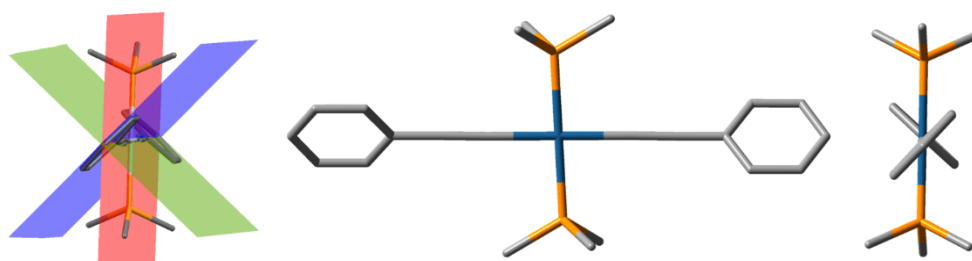


Figure A 75: Géométrie optimisée de la conformation 45 °-opposée de **Me-H**. Les angles dièdres sont de 42,9 ° et 48,4 °. L'angle entre les deux phényles est de 88,7 °.

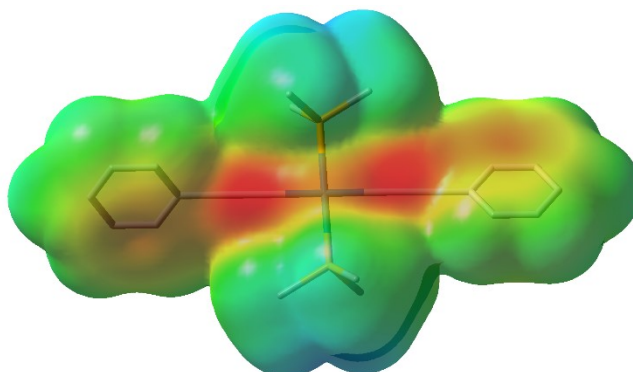


Figure A 76: Potentiel électrostatique pour la conformation 45 °-opposée de **Me-H**.

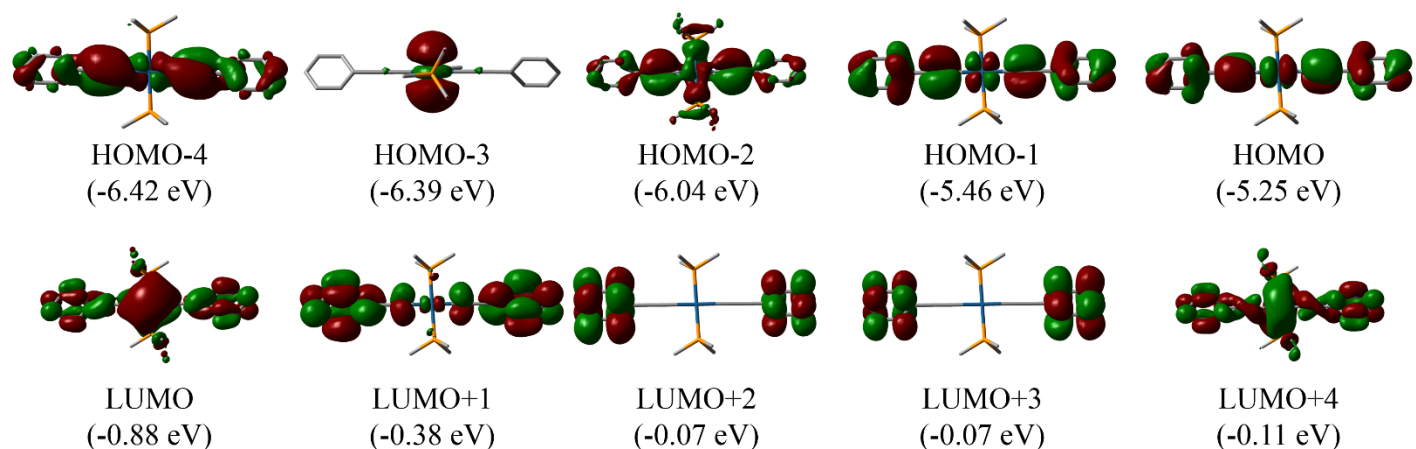


Figure A 77: Orbitales moléculaires pour la conformation 45 °-opposée de **Me-H**.

Tableau A 7: Contributions des orbitales atomiques par fragment pour les MO frontières qui composent le complexe **Me-H** dans sa conformation 45 °-opposée.

Fragment	H-4	H-3	H-2	H-1	HOMO	LUMO	L+1	L+2	L+3	L+4
Énergie (eV)	-6,42	-6,39	-6,04	-5,46	-5,25	-0,88	-0,38	0,07	0,07	0,11
Pt	10,8	94,1	12,6	17,7	26,3	18,1	3,0	0,2	0,3	20,9
PMe ₃	3,4	4,3	24,9	4,5	3,0	30,0	5,5	1,7	1,3	41,7
C≡C-C ₆ H ₅	85,8	1,6	62,6	77,8	70,7	52,0	91,5	98,1	98,5	37,4

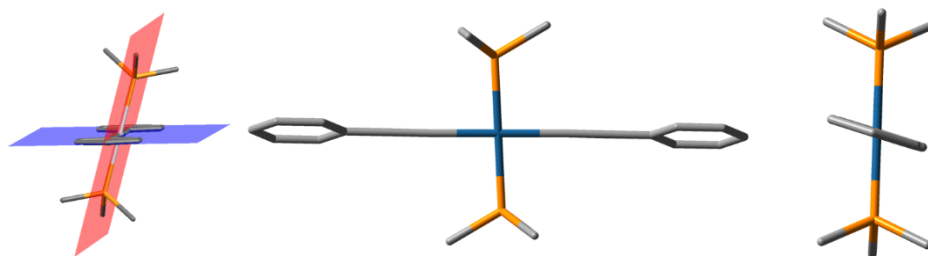


Figure A 78: Géométrie optimisée de la conformation 90 ° de **Me-H**. L'angle dièdre est de 74,4 °. Les phényles sont coplanaires.

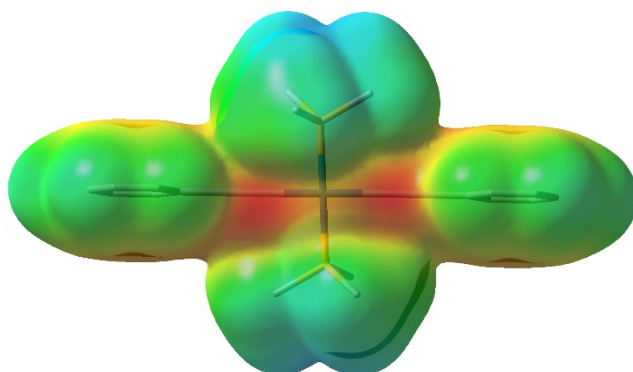


Figure A 79: Potentiel électrostatique pour la conformation 90 ° de **Me-H**.

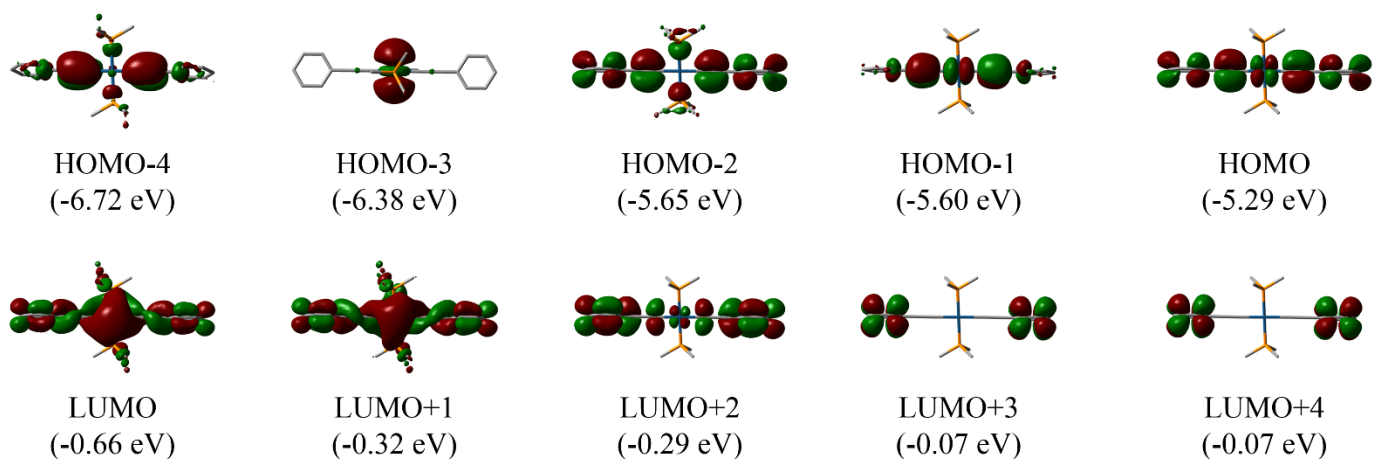


Figure A 80: Orbitales moléculaires pour la conformation 90 ° de **Me-H**.

Tableau A 8: Contributions des orbitales atomiques par fragment pour les MO frontières qui composent le complexe **Me-H** dans sa conformation 90 °.

Fragment	H-4	H-3	H-2	H-1	HOMO	LUMO	L+1	L+2	L+3	L+4
Énergie (eV)	-6,72	-6,38	-5,65	-5,60	-5,29	-0,66	-0,32	-0,29	0,07	0,07
Pt	3,0	94,1	2,9	36,3	20,3	17,2	13,9	5,1	0,1	0,1
PMe ₃	8,4	4,4	19,6	2,3	3,9	32,7	34,4	5,6	1,4	1,4
C≡C-C ₆ H ₅	88,6	1,5	77,6	61,5	75,8	50,1	51,6	89,3	98,6	98,5

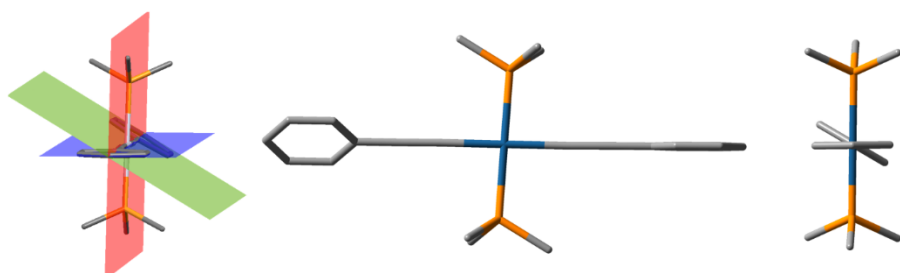


Figure A 81: Géométrie optimisée de la conformation 90 °-opposée de **Me-H**. Les angles dièdres sont de 88,7 ° et 60,3 °. L'angle entre les deux phényles est de 31,0 °.

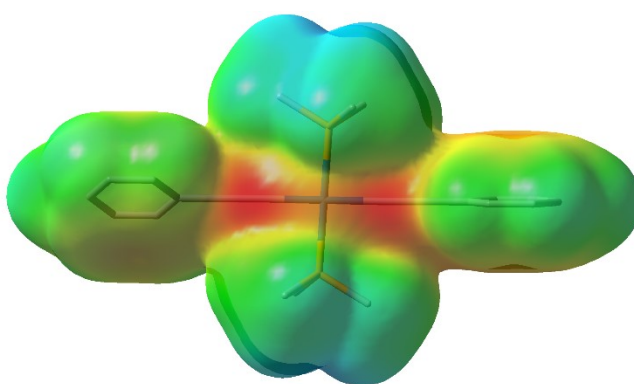


Figure A 82: Potentiel électrostatique pour la conformation 90 °-opposée de **Me-H**.

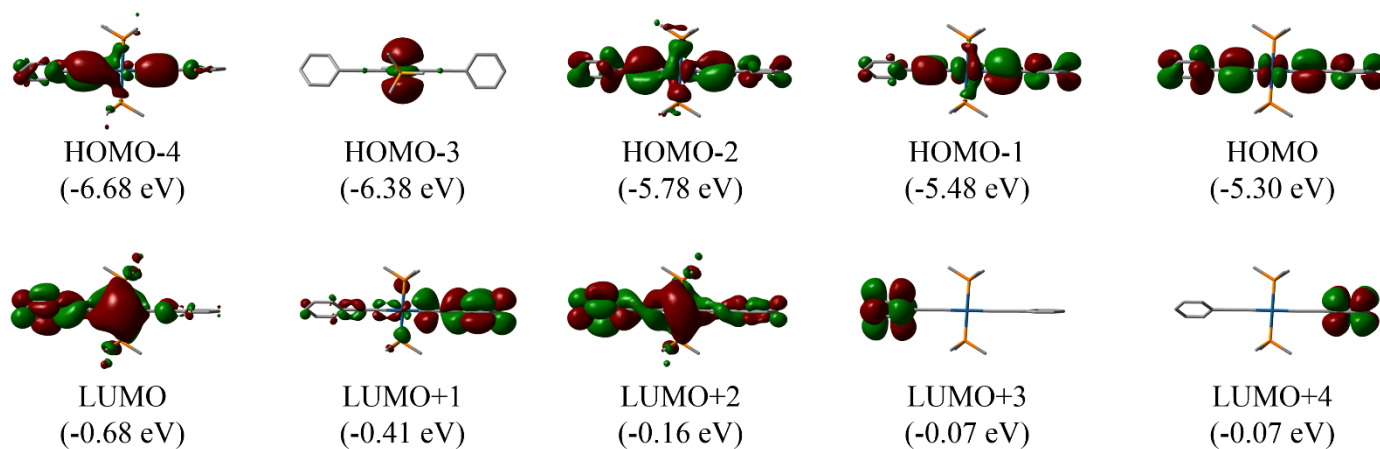


Figure A 83: Orbitales moléculaires pour la conformation 90 °-opposée de **Me-H**.

Tableau A 9: Contributions des orbitales atomiques par fragment pour les MO frontières qui composent le complexe **Me-H** dans sa conformation 90 °-opposée .

Fragment	H-4	H-3	H-2	H-1	HOMO	LUMO	L+1	L+2	L+3	L+4
Énergie (eV)	-6,68	-6,38	-5,78	-5,48	-5,30	-0,68	-0,41	-0,16	0,07	0,07
Pt	4,9	94,1	15,4	24,0	20,6	18,8	5,6	12,2	0,2	0,0
PMe ₃	6,5	4,4	15,9	6,4	3,8	34,6	13,1	26,9	1,6	1,3
C≡C-C ₆ H ₅	88,6	1,5	68,7	69,6	75,6	46,6	81,3	60,9	98,3	98,7

Tableau A 10: Premières 100 transitions électroniques calculées pour la conformation de plus basse énergie de **Me-H**

Transition No.	λ (nm)	Force Osc.	Contributions majeures
1	333,6	0,7356	HOMO→LUMO (94%)
2	312,3	0,0306	H-1→LUMO (95%)
3	293,6	0,0	H-2→LUMO (85%)
4	282,6	0,0	HOMO→L+5 (90%)
5	279,1	0,0	H-1→L+1 (35%), HOMO→L+1 (46%)
6	274,6	0,2014	HOMO→L+2 (90%)
7	267,2	0,0	H-4→LUMO (14%), H-1→L+1 (36%), HOMO→L+1 (45%)
8	266,5	0,0	H-2→L+4 (10%), HOMO→L+3 (75%)
9	266,4	0,0141	H-2→L+3 (10%), HOMO→L+4 (75%)
10	262,0	0,0	H-1→L+5 (93%)
11	259,0	0,0542	H-3→LUMO (97%)
12	257,2	0,7398	H-2→L+1 (12%), H-1→L+2 (77%)
13	246,3	0,138	H-2→L+1 (84%), H-1→L+2 (11%)
14	244,4	0,0	H-4→LUMO (16%), H-3→L+5 (64%), H-2→L+2 (13%)
15	243,9	0,0	H-4→LUMO (43%), H-3→L+5 (32%), H-1→L+1 (15%)
16	243,4	0,0	H-2→L+4 (18%), H-1→L+3 (64%)
17	243,3	0,0001	H-2→L+3 (18%), H-1→L+4 (64%)

18	240,8	0,0	H-4→LUMO (17%), H-2→L+2 (69%)
19	240,2	0,0623	H-2→L+5 (93%)
20	233,3	0,0	H-5→LUMO (11%), H-2→L+4 (39%), H-1→L+3 (31%), HOMO→L+3 (13%)
21	233,3	0,0042	H-6→LUMO (11%), H-2→L+3 (39%), H-1→L+4 (31%), HOMO→L+4 (13%)
22	228,7	0,0	H-3→L+1 (99%)
23	225,4	0,0713	H-7→LUMO (86%)
24	222,6	0,0501	H-6→LUMO (64%), H-2→L+3 (20%)
25	222,5	0,0	H-5→LUMO (69%), H-2→L+4 (22%)
26	222,2	0,0496	H-3→L+2 (89%)
27	219,7	0,0367	H-4→L+1 (88%)
28	214,2	0,0	H-8→LUMO (37%), H-4→L+2 (51%)
29	210,3	0,0	H-8→LUMO (21%), H-7→L+5 (19%), H-4→L+2 (28%), HOMO→L+6 (24%)
30	209,4	0,0927	H-4→L+5 (91%)
31	209,4	0,0	H-8→LUMO (11%), H-4→L+2 (11%), HOMO→L+6 (69%)
32	208,5	0,0326	H-9→LUMO (88%)
33	207,8	0,0	H-8→LUMO (25%), H-7→L+5 (68%)
34	207,2	0,0	H-3→L+3 (99%)
35	207,2	0,0007	H-3→L+4 (99%)
36	206,8	0,0	H-6→L+1 (38%), H-5→L+2 (11%), H-4→L+4 (27%)
37	206,8	0,0705	H-6→L+2 (11%), H-5→L+1 (37%), H-4→L+3 (27%)
38	200,5	0,006	HOMO→L+7 (86%)
39	200,1	0,0	H-6→L+1 (20%), H-4→L+4 (65%)
40	200,1	0,0748	H-5→L+1 (20%), H-4→L+3 (64%)
41	196,5	0,004	H-2→L+6 (11%), HOMO→L+8 (36%), HOMO→L+9 (26%)
42	196,4	0,0	H-6→L+1 (19%), H-5→L+2 (71%)
43	196,4	0,0044	H-6→L+2 (69%), H-5→L+1 (18%)
44	196,3	0,0	H-7→L+1 (97%)
45	195,6	0,0	H-1→L+6 (90%)

46	193,8	0,0	H-10→LUMO (43%), HOMO→L+10 (16%)
47	193,6	0,0114	H-7→L+2 (89%)
48	192,6	0,0	H-6→L+3 (12%), H-5→L+4 (12%), HOMO→L+10 (36%)
49	191,9	0,1594	H-11→LUMO (13%), H-8→L+1 (28%), H-6→L+4 (12%), H-5→L+3 (13%), H-5→L+5 (20%)
50	191,8	0,0	H-6→L+5 (96%)
51	191,7	0,0522	H-8→L+1 (10%), H-5→L+5 (65%)
52	191,7	0,0029	H-5→L+5 (11%), H-2→L+6 (43%), HOMO→L+8 (16%)
53	188,1	0,045	H-8→L+1 (11%), H-1→L+7 (26%), HOMO→L+9 (17%)
54	187,8	0,0	H-6→L+3 (44%), H-6→L+4 (22%), H-5→L+4 (27%)
55	187,8	0,0	H-6→L+4 (27%), H-5→L+3 (43%), H-5→L+4 (23%)
56	187,7	0,0	H-12→LUMO (57%), H-9→L+5 (17%)
57	187,4	0,1741	H-9→L+2 (15%), H-8→L+1 (13%), H-1→L+7 (27%)
58	187,1	0,0004	H-10→LUMO (11%), H-9→L+1 (11%), H-9→L+5 (44%)
59	187,1	0,0046	H-11→LUMO (51%), H-8→L+1 (26%)
60	186,6	0,0	H-12→LUMO (33%), H-10→LUMO (22%), H-9→L+1 (13%), H-9→L+5 (11%)
61	186,0	0,0348	H-2→L+6 (26%), H-1→L+7 (31%), HOMO→L+9 (27%)
62	185,1	0,0	H-9→L+1 (13%), H-8→L+2 (75%)
63	184,7	0,0	HOMO→L+10 (13%), HOMO→L+11 (75%)
64	182,7	0,0	H-2→L+7 (87%)
65	182,6	0,2369	H-1→L+8 (11%), HOMO→L+8 (11%), HOMO→L+12 (29%), HOMO→L+13 (14%)
66	180,4	0,9396	H-9→L+2 (13%), H-1→L+8 (17%), HOMO→L+12 (10%)
67	180,4	0,0	H-7→L+3 (100%)
68	180,4	0,0211	H-7→L+4 (98%)
69	179,9	0,3415	H-9→L+2 (33%), H-8→L+5 (25%)
70	179,6	0,0	H-2→L+8 (18%), H-1→L+10 (11%), HOMO→L+10 (10%)
71	178,8	0,4344	H-13→LUMO (21%), H-8→L+5 (36%), HOMO→L+13 (17%)
72	178,1	0,0	H-9→L+1 (21%), H-6→L+3 (10%), H-5→L+4 (10%), H-2→L+9 (10%), HOMO→L+15 (19%)

73	178,0	0,0011	H-13→LUMO (30%), HOMO→L+12 (18%), HOMO→L+13 (28%)
74	177,9	0,0	H-3→L+6 (72%)
75	176,5	0,0916	H-8→L+3 (24%), H-1→L+8 (16%), H-1→L+9 (38%)
76	176,1	0,0	H-8→L+4 (93%)
77	176,0	0,069	H-8→L+3 (68%), H-1→L+9 (13%)
78	175,6	0,074	H-1→L+8 (19%), HOMO→L+12 (19%), HOMO→L+13 (17%)
79	175,2	0,0	H-2→L+9 (55%), HOMO→L+14 (25%)
80	174,5	0,0	H-1→L+10 (31%), H-1→L+11 (48%)
81	173,5	0,0	H-11→L+5 (12%), H-2→L+8 (25%), H-1→L+10 (17%), H-1→L+11 (22%)
82	173,5	0,0208	H-3→L+7 (87%)
83	173,0	0,0	H-9→L+3 (80%)
84	172,9	0,3592	H-9→L+4 (60%)
85	172,2	0,0	H-13→L+5 (12%), H-11→L+5 (59%)
86	172,0	0,2019	H-9→L+4 (11%), H-2→L+10 (63%)
87	171,8	0,0	H-10→L+2 (13%), H-2→L+8 (27%), HOMO→L+14 (12%)
88	171,5	0,2159	H-10→L+1 (58%), H-2→L+11 (10%), HOMO→L+16 (14%)
89	170,7	0,2729	H-4→L+6 (17%), H-2→L+10 (10%), H-1→L+12 (36%)
90	169,9	0,058	H-12→L+1 (80%)
91	169,7	0,0409	H-2→L+11 (77%)
92	169,1	0,0	H-11→L+1 (25%), H-10→L+2 (34%), HOMO→L+14 (16%)
93	168,8	0,0739	H-4→L+6 (58%), H-1→L+13 (15%)
94	168,4	0,0	H-11→L+1 (53%), H-10→L+2 (15%)
95	167,7	0,0021	H-1→L+12 (29%), H-1→L+13 (43%)
96	167,3	0,0	H-12→L+2 (42%), HOMO→L+14 (15%)
97	167,1	0,0	H-12→L+2 (45%), H-10→L+2 (14%)
98	166,7	0,0136	H-15→LUMO (14%), H-11→L+2 (57%)
99	166,3	0,0401	H-10→L+5 (84%)
100	166,2	0,0	H-3→L+10 (89%)

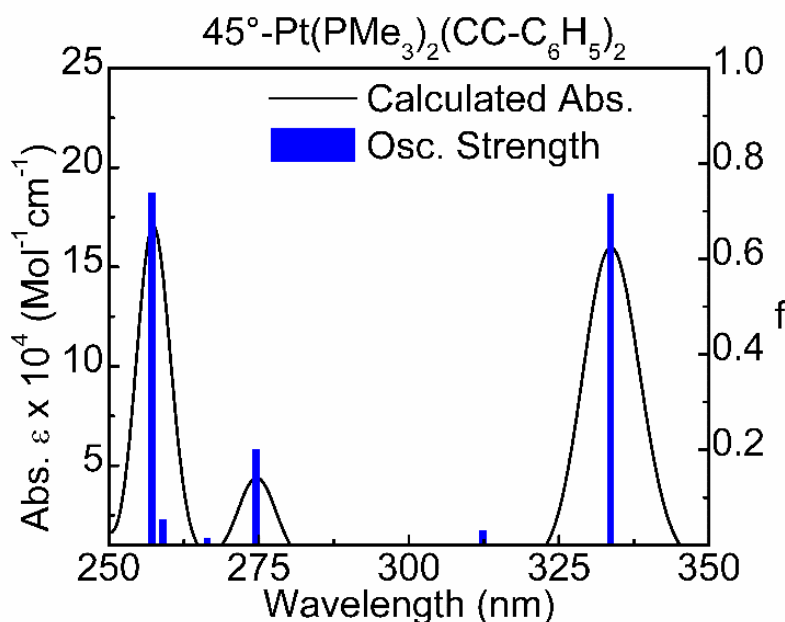


Figure A 84: Spectre d'absorption électronique simulé pour la conformation de plus basse énergie de **Me-H**.

Tableau A 11: Premières 100 transitions électroniques calculées pour la conformation 45 °-opposée de **Me-H**

Transition No.	λ (nm)	Force Osc.	Contributions majeures
1	333,2	0,7401	HOMO→LUMO (96%)
2	322,7	0,0001	H-1→LUMO (90%)
3	289,1	0,1247	H-2→LUMO (73%), H-1→L+1 (15%)
4	286,2	0,0	HOMO→L+1 (79%)
5	281,8	0,002	HOMO→L+5 (89%)
6	268,5	0,7098	H-2→LUMO (16%), H-1→L+1 (78%)
7	267,0	0,009	H-1→L+5 (87%)
8	265,9	0,0067	H-1→L+3 (12%), HOMO→L+2 (21%), HOMO→L+3 (45%)
9	265,4	0,0069	H-1→L+2 (15%), HOMO→L+2 (42%), HOMO→L+3 (19%)
10	261,9	0,0096	H-4→LUMO (57%), H-2→L+1 (18%), HOMO→L+1 (11%)
11	261,6	0,0914	HOMO→L+4 (81%)
12	260,5	0,0541	H-3→LUMO (97%)
13	249,1	0,0001	H-1→L+2 (40%), H-1→L+3 (17%), HOMO→L+2 (21%)

14	248,1	0,0001	H-1→L+2 (18%), H-1→L+3 (42%), HOMO→L+3 (18%)
15	246,5	0,0	H-4→LUMO (15%), H-1→L+4 (65%)
16	244,0	0,0	H-3→L+5 (88%)
17	240,8	0,0	H-4→LUMO (17%), H-2→L+1 (66%), H-1→L+4 (11%)
18	234,6	0,0189	H-4→L+1 (49%), H-2→L+4 (38%)
19	232,6	0,0167	H-7→LUMO (11%), H-3→L+1 (45%), H-2→L+5 (36%)
20	232,1	0,0096	H-7→LUMO (13%), H-3→L+1 (53%), H-2→L+5 (26%)
21	226,5	0,0243	H-6→LUMO (70%)
22	226,2	0,0242	H-5→LUMO (75%)
23	224,3	0,1885	H-8→LUMO (10%), H-7→LUMO (52%), H-2→L+5 (26%)
24	222,3	0,0043	H-2→L+2 (23%), H-2→L+3 (50%)
25	222,1	0,1032	H-4→L+1 (36%), H-2→L+4 (50%)
26	221,7	0,0021	H-2→L+2 (52%), H-2→L+3 (24%)
27	218,7	0,0022	H-4→L+5 (82%)
28	215,3	0,0347	H-8→LUMO (71%), H-7→LUMO (16%)
29	215,0	0,039	H-3→L+4 (87%)
30	212,3	0,0094	H-5→L+1 (39%), H-4→L+2 (27%), H-4→L+3 (12%)
31	212,0	0,0052	H-6→L+1 (38%), H-4→L+2 (12%), H-4→L+3 (27%)
32	211,2	0,001	H-4→L+4 (79%)
33	209,4	0,0126	H-7→L+5 (23%), HOMO→L+6 (64%)
34	208,4	0,0064	H-8→L+5 (13%), H-7→L+5 (47%), HOMO→L+6 (29%)
35	207,0	0,0	H-3→L+2 (100%)
36	207,0	0,0	H-3→L+3 (100%)
37	202,0	0,0285	H-4→L+2 (10%), H-1→L+6 (54%), HOMO→L+7 (18%)
38	201,7	0,0392	H-5→L+1 (27%), H-4→L+2 (19%), H-4→L+3 (16%), H-1→L+6 (11%)
39	201,7	0,0243	H-10→LUMO (76%)
40	201,3	0,0513	H-6→L+1 (37%), H-4→L+2 (14%), H-4→L+3 (27%)
41	200,3	0,0016	H-9→LUMO (11%), H-1→L+6 (10%), HOMO→L+7 (34%), HOMO→L+8 (21%)
42	198,9	0,0002	H-8→L+1 (18%), H-7→L+1 (81%)

43	198,4	0,0001	H-9→LUMO (55%)
44	196,0	0,0059	H-1→L+7 (10%), H-1→L+8 (11%), HOMO→L+7 (13%), HOMO→L+8 (16%), HOMO→L+10 (21%)
45	195,4	0,006	H-1→L+7 (11%), HOMO→L+7 (11%), HOMO→L+8 (20%), HOMO→L+10 (15%)
46	194,2	0,0004	H-8→L+1 (64%), H-7→L+1 (13%)
47	192,5	0,0056	H-6→L+4 (78%)
48	192,3	0,0026	H-5→L+4 (72%), H-5→L+5 (12%)
49	191,9	0,0004	H-6→L+5 (97%)
50	191,8	0,0015	H-5→L+5 (74%), H-1→L+7 (10%)
51	191,7	0,0127	H-5→L+5 (12%), H-1→L+7 (52%)
52	190,7	0,2914	H-12→LUMO (17%), H-9→L+1 (16%), H-6→L+3 (20%), H-5→L+2 (18%)
53	189,3	0,0178	H-8→L+5 (19%), H-7→L+4 (57%)
54	188,2	0,0017	H-11→LUMO (83%)
55	188,0	0,0085	HOMO→L+8 (16%), HOMO→L+9 (74%)
56	187,8	0,0	H-6→L+2 (70%), H-6→L+3 (29%)
57	187,8	0,0	H-5→L+2 (30%), H-5→L+3 (69%)
58	186,1	0,0004	H-13→LUMO (20%), H-10→L+1 (33%)
59	185,7	0,3726	H-2→L+6 (28%), H-1→L+9 (17%), HOMO→L+10 (24%)
60	184,4	0,2058	H-12→LUMO (15%), H-2→L+6 (22%), H-1→L+8 (15%)
61	183,8	0,328	H-8→L+4 (13%), H-8→L+5 (25%), H-7→L+5 (11%)
62	183,5	0,0085	HOMO→L+11 (91%)
63	183,1	0,0029	H-1→L+10 (29%), HOMO→L+8 (16%), HOMO→L+13 (15%)
64	182,0	0,0074	H-12→LUMO (20%), H-8→L+4 (29%), H-1→L+8 (12%)
65	181,4	0,0064	H-12→LUMO (10%), H-9→L+1 (16%), H-8→L+4 (24%)
66	180,4	0,03	H-9→L+1 (14%), H-2→L+6 (13%), H-1→L+8 (13%), H-1→L+9 (33%)
67	180,3	0,0001	H-8→L+2 (17%), H-7→L+2 (82%)
68	180,2	0,0001	H-8→L+3 (17%), H-7→L+3 (83%)
69	180,2	0,0092	H-13→LUMO (25%), H-10→L+1 (33%)

70	179,3	0,0416	H-10→L+1 (10%), HOMO→L+12 (21%), HOMO→L+13 (15%)
71	178,9	0,2389	H-13→LUMO (16%), H-9→L+1 (16%), HOMO→L+12 (23%)
72	178,2	0,0284	H-13→LUMO (12%), H-3→L+6 (30%)
73	177,5	0,0492	H-9→L+5 (23%), H-2→L+7 (24%)
74	177,4	0,0268	H-8→L+3 (23%), H-2→L+7 (15%), H-1→L+11 (18%)
75	177,2	0,0995	H-9→L+5 (11%), H-8→L+3 (17%), H-1→L+11 (20%)
76	177,2	0,0706	H-8→L+2 (56%), H-7→L+2 (12%)
77	176,9	0,3088	H-8→L+3 (20%), H-2→L+7 (18%)
78	176,7	0,2839	H-10→L+5 (18%), H-2→L+7 (15%)
79	176,2	0,1195	H-1→L+11 (26%), H-1→L+13 (13%)
80	175,6	0,0249	H-3→L+6 (18%), H-1→L+10 (15%), HOMO→L+13 (25%)
81	174,8	0,3009	H-10→L+4 (10%), H-3→L+7 (14%), H-1→L+13 (14%)
82	173,7	0,1298	H-3→L+7 (74%)
83	173,2	0,0119	H-4→L+6 (50%), H-1→L+12 (10%)
84	172,8	0,0075	H-4→L+6 (18%), H-1→L+12 (39%)
85	171,9	0,0004	H-11→L+1 (78%)
86	171,8	0,2492	H-10→L+4 (55%)
87	170,8	0,0037	H-2→L+8 (24%), H-1→L+12 (23%), H-1→L+15 (11%)
88	170,0	0,0274	H-9→L+4 (24%), HOMO→L+14 (10%), HOMO→L+15 (14%)
89	169,9	0,043	H-9→L+4 (17%), HOMO→L+14 (16%), HOMO→L+15 (21%)
90	168,7	0,0779	H-10→L+3 (12%), H-9→L+2 (19%), H-2→L+9 (30%), H-1→L+14 (10%)
91	168,3	0,1838	H-10→L+2 (25%), H-9→L+3 (30%)
92	168,0	0,1174	H-4→L+7 (29%), HOMO→L+14 (13%)
93	167,9	0,0298	H-2→L+8 (25%), H-2→L+9 (10%), H-1→L+15 (10%)
94	167,7	0,032	H-10→L+2 (29%), H-10→L+3 (27%), H-9→L+3 (10%)
95	167,6	0,0949	H-9→L+2 (45%), H-2→L+9 (11%)
96	167,4	0,0565	H-3→L+8 (30%), H-3→L+9 (13%)
97	167,2	0,0437	H-4→L+7 (16%), H-3→L+8 (14%)
98	167,1	0,0202	H-10→L+2 (18%), H-10→L+3 (38%), H-9→L+2 (11%), H-9→L+3 (19%)

99	166,8	0,0113	H-12→L+1 (47%), H-9→L+4 (18%)
100	166,7	0,0776	H-4→L+7 (20%), H-2→L+10 (24%)

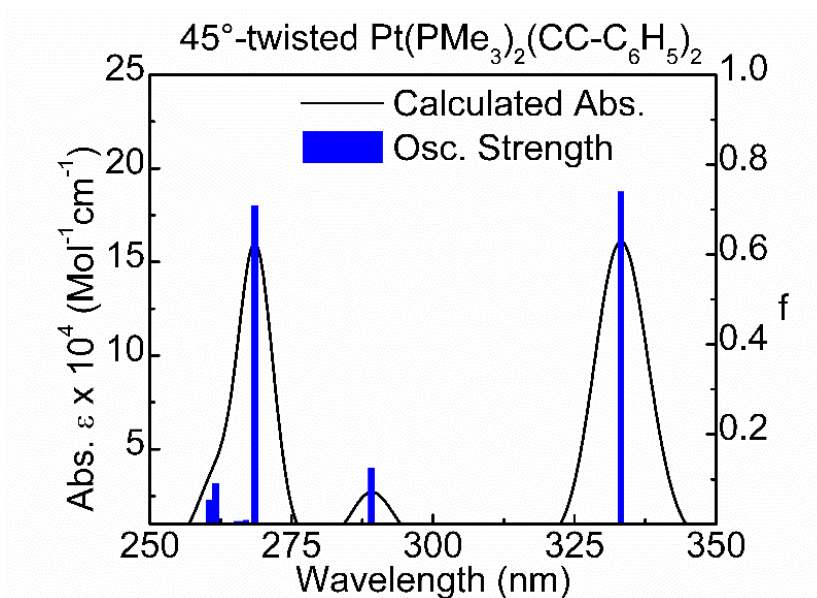


Figure A 85: Spectre d'absorption électronique simulé pour la conformation 45 °-opposée de **Me-H**.

Tableau A 12: Premières 100 transitions électroniques calculées pour la conformation 90 ° de **Me-H**

Transition No.	λ (nm)	Force Osc.	Contributions majeures
1	319,0	0,2439	HOMO→LUMO (81%), HOMO→L+1 (15%)
2	302,1	0,1395	H-1→LUMO (93%)
3	288,1	0,0	H-2→LUMO (80%), H-2→L+1 (16%)
4	285,2	0,1924	H-1→L+1 (22%), HOMO→L+1 (66%)
5	280,7	0,0	H-1→L+2 (67%), HOMO→L+2 (18%)
6	277,4	0,0	H-1→L+5 (10%), HOMO→L+5 (82%)
7	273,6	1,0917	H-1→L+1 (71%), HOMO→L+1 (16%)
8	268,4	0,0	H-1→L+5 (80%)
9	265,9	0,0	H-1→L+2 (15%), HOMO→L+2 (71%)
10	263,6	0,016	H-2→L+4 (15%), HOMO→L+3 (67%)

11	263,6	0,0005	H-2→L+3 (15%), HOMO→L+4 (67%)
12	254,7	0,0	H-2→LUMO (16%), H-2→L+1 (79%)
13	250,4	0,0802	H-3→LUMO (85%)
14	250,2	0,3213	H-2→L+2 (87%)
15	245,4	0,0002	H-1→L+3 (76%), H-1→L+4 (10%)
16	245,4	0,0	H-1→L+3 (10%), H-1→L+4 (76%)
17	244,5	0,0	H-3→L+5 (97%)
18	242,3	0,0833	H-2→L+5 (95%)
19	234,7	0,0001	H-2→L+3 (44%), H-2→L+4 (17%), HOMO→L+4 (16%)
20	234,7	0,0003	H-2→L+3 (17%), H-2→L+4 (44%), HOMO→L+3 (16%)
21	232,3	0,0176	H-3→L+1 (93%)
22	231,1	0,0	H-4→LUMO (89%)
23	228,9	0,0	H-3→L+2 (98%)
24	220,0	0,0946	H-7→LUMO (79%), H-7→L+1 (15%)
25	217,9	0,0	H-6→LUMO (14%), H-4→L+1 (74%)
26	217,9	0,0	H-6→LUMO (70%), H-4→L+1 (15%)
27	217,9	0,0493	H-5→LUMO (83%)
28	217,3	0,0062	H-4→L+2 (91%)
29	210,0	0,0	H-8→LUMO (27%), H-7→L+5 (61%)
30	208,3	0,1058	H-6→L+2 (20%), H-5→L+1 (46%)
31	208,3	0,0014	H-6→L+1 (48%), H-5→L+2 (21%), H-2→L+3 (10%)
32	207,1	0,0001	H-3→L+3 (99%)
33	207,1	0,0	H-3→L+4 (100%)
34	206,7	0,0648	H-4→L+5 (90%)
35	206,4	0,0	H-8→LUMO (58%), H-7→L+5 (34%)
36	205,8	0,0	HOMO→L+6 (92%)
37	201,3	0,0012	H-6→L+1 (23%), H-6→L+2 (28%), H-5→L+1 (14%), H-5→L+2 (27%)
38	201,3	0,0015	H-6→L+1 (14%), H-6→L+2 (28%), H-5→L+1 (23%), H-5→L+2 (29%)
39	201,2	0,0039	H-9→LUMO (82%)
40	200,1	0,0067	H-7→LUMO (17%), H-7→L+1 (81%)

41	198,6	0,0	H-4→L+3 (13%), H-1→L+6 (80%)
42	198,1	0,0158	H-4→L+4 (90%)
43	198,1	0,0	H-4→L+3 (77%), H-1→L+6 (13%)
44	197,6	0,0053	H-2→L+6 (22%), HOMO→L+7 (73%)
45	196,5	0,0	H-7→L+2 (97%)
46	194,9	0,0	H-8→L+1 (67%), H-6→L+3 (10%), H-5→L+4 (10%)
47	193,4	0,1453	H-9→L+1 (18%), H-8→L+2 (45%), H-6→L+4 (17%), H-5→L+3 (17%)
48	192,3	0,0003	H-2→L+6 (47%), H-1→L+7 (18%), HOMO→L+7 (15%), HOMO→L+9 (14%)
49	192,0	0,0	H-5→L+5 (99%)
50	192,0	0,0	H-6→L+5 (99%)
51	189,8	0,0219	H-1→L+7 (53%), HOMO→L+9 (11%)
52	189,7	0,0	H-10→LUMO (19%), H-9→L+2 (22%), H-8→L+1 (20%), H-6→L+3 (15%), H-5→L+4 (15%)
53	189,4	0,039	H-9→L+1 (26%), H-8→L+2 (34%), H-1→L+7 (13%)
54	188,5	0,0143	H-2→L+6 (11%), H-1→L+7 (11%), HOMO→L+8 (16%), HOMO→L+12 (17%)
55	188,4	0,0	H-10→LUMO (15%), HOMO→L+10 (25%), HOMO→L+11 (10%), HOMO→L+15 (15%)
56	187,8	0,0	H-6→L+4 (46%), H-5→L+3 (42%)
57	187,8	0,0	H-6→L+3 (41%), H-5→L+4 (46%)
58	186,2	0,0252	H-11→LUMO (69%), H-11→L+1 (11%)
59	184,9	0,0	H-13→L+5 (11%), H-9→L+5 (64%), H-2→L+7 (12%)
60	184,1	0,1169	HOMO→L+8 (56%), HOMO→L+9 (10%)
61	184,1	0,0	H-12→LUMO (19%), H-10→LUMO (32%), HOMO→L+10 (21%)
62	183,8	0,0	H-9→L+5 (12%), H-2→L+7 (67%)
63	182,5	0,0	H-12→LUMO (59%), H-10→LUMO (10%)
64	182,3	0,0783	HOMO→L+9 (41%), HOMO→L+12 (21%)
65	181,5	0,0	H-9→L+2 (13%), HOMO→L+10 (22%), HOMO→L+11 (45%)
66	181,0	1,0165	H-9→L+1 (18%), H-6→L+4 (12%), H-5→L+3 (12%), H-1→L+8 (16%)

67	180,3	0,4958	H-8→L+5 (44%), H-7→L+3 (27%), H-1→L+9 (16%)
68	180,2	0,1839	H-8→L+5 (16%), H-7→L+3 (73%)
69	180,2	0,0006	H-7→L+4 (100%)
70	179,1	0,0	H-1→L+10 (34%), HOMO→L+11 (10%), HOMO→L+15 (17%)
71	178,4	0,0	H-9→L+2 (25%), H-6→L+3 (10%), H-5→L+4 (10%), H-3→L+6 (14%)
72	178,2	0,0487	H-8→L+4 (13%), H-1→L+8 (61%)
73	177,9	0,0	H-3→L+6 (34%), H-1→L+11 (10%), HOMO→L+11 (11%)
74	177,7	0,1029	H-8→L+4 (51%), H-1→L+8 (10%)
75	177,6	0,0	H-8→L+3 (92%)
76	177,0	0,3186	H-8→L+4 (27%), H-1→L+9 (37%)
77	176,5	0,0	H-3→L+6 (22%), H-1→L+10 (32%), H-1→L+11 (25%)
78	175,6	0,3445	H-13→LUMO (30%), H-1→L+12 (25%)
79	175,0	0,0	H-11→L+5 (13%), H-10→L+1 (22%), H-1→L+10 (10%), H-1→L+11 (19%)
80	174,7	0,0	H-2→L+8 (21%), H-2→L+9 (53%), HOMO→L+14 (14%)
81	174,5	0,135	HOMO→L+12 (24%), HOMO→L+13 (43%)
82	174,4	0,0001	H-11→L+5 (59%), H-10→L+1 (13%)
83	173,7	0,068	H-13→LUMO (34%), H-11→L+1 (22%), H-1→L+12 (10%), HOMO→L+13 (12%)
84	173,6	0,0091	H-11→L+1 (45%), H-1→L+12 (20%)
85	173,6	0,0	H-11→L+5 (10%), H-10→L+1 (14%), H-2→L+8 (24%), H-2→L+9 (10%), H-1→L+11 (18%)
86	173,0	0,0299	H-3→L+7 (86%)
87	172,1	0,0	H-12→L+1 (64%), H-9→L+4 (15%)
88	171,8	0,0	H-12→L+1 (15%), H-9→L+4 (67%)
89	171,8	0,0276	H-2→L+10 (76%)
90	171,6	0,3475	H-9→L+3 (65%)
91	171,5	0,2255	H-10→L+2 (42%), H-9→L+3 (14%)
92	171,1	0,0	H-11→L+2 (11%), H-10→L+1 (18%), H-2→L+8 (21%)
93	170,9	0,0	H-11→L+2 (74%)
94	170,0	0,0572	H-12→L+2 (87%)

95	169,3	0,0647	H-2→L+11 (43%), H-1→L+12 (10%), H-1→L+13 (22%)
96	168,7	0,034	H-2→L+11 (22%), H-1→L+13 (43%), HOMO→L+16 (17%)
97	166,8	0,0	H-2→L+12 (23%), H-1→L+15 (13%), HOMO→L+14 (31%)
98	166,4	0,0	H-2→L+12 (37%), HOMO→L+14 (15%), HOMO→L+15 (26%)
99	166,2	0,0633	H-10→L+5 (85%)
100	165,7	0,0379	H-4→L+6 (87%)

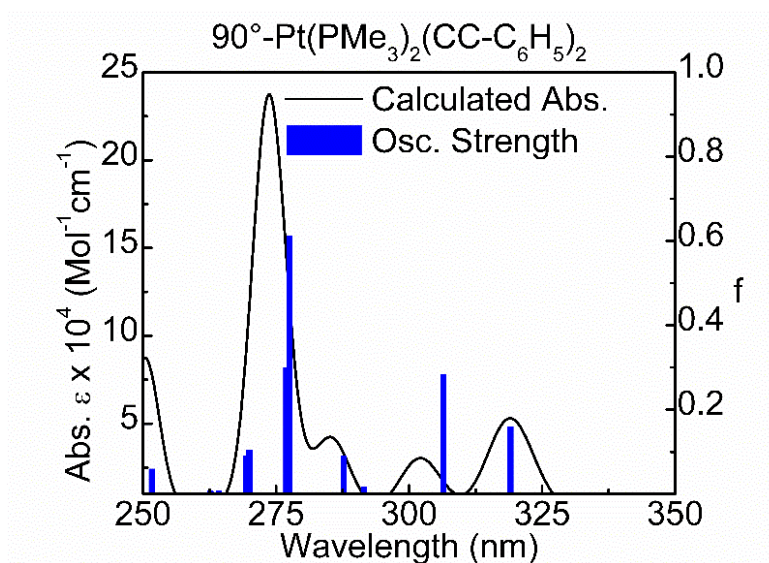


Figure A 86: Spectre d'absorption électronique simulé pour la conformation 90 ° de **Me-H**.

Tableau A 13: Premières 100 transitions électroniques calculées pour la conformation 90 °- opposée de **Me-H**

Transition No.	λ (nm)	Force Osc.	Contributions majeures
1	319,1	0,1596	HOMO→LUMO (82%)
2	306,4	0,2843	H-1→LUMO (84%)
3	291,5	0,017	H-2→L+1 (10%), H-1→L+1 (37%), HOMO→L+1 (41%)
4	287,8	0,0903	H-2→LUMO (71%)
5	277,6	0,6127	H-1→L+1 (20), HOMO→L+1 (20), HOMO→L+2 (14), HOMO→L+5 (22)
6	276,9	0,2999	H-1→L+1 (12%), HOMO→L+1 (10%), HOMO→L+5 (56%)
7	270,0	0,1039	H-2→L+2 (10%), H-1→L+2 (20%), H-1→L+5 (37%), HOMO→L+5 (13%)

8	269,4	0,0911	H-2→L+2 (13%), H-1→L+2 (23%), H-1→L+5 (30%)
9	264,2	0,0078	HOMO→L+3 (71%)
10	262,7	0,0046	H-1→L+2 (11%), HOMO→L+2 (64%)
11	262,6	0,0084	H-5→L+1 (13%), H-1→L+4 (27%), HOMO→L+4 (51%)
12	254,7	0,0034	H-2→L+1 (69%), H-1→L+1 (13%)
13	251,6	0,0597	H-3→LUMO (95%)
14	249,2	0,0001	H-1→L+4 (62%), HOMO→L+4 (29%)
15	247,0	0,3048	H-2→L+2 (58%), H-1→L+2 (23%)
16	245,3	0,0001	H-2→L+3 (22%), H-1→L+3 (72%)
17	244,4	0,0001	H-3→L+5 (97%)
18	240,3	0,0801	H-2→L+5 (78%), H-1→L+5 (15%)
19	234,2	0,0039	H-3→L+1 (96%)
20	234,0	0,0008	H-2→L+3 (55%), H-1→L+3 (13%), HOMO→L+3 (21%)
21	232,6	0,017	H-4→LUMO (84%)
22	230,5	0,0005	H-2→L+4 (78%), HOMO→L+4 (15%)
23	225,2	0,0131	H-3→L+2 (95%)
24	223,0	0,0016	H-4→L+1 (88%)
25	220,7	0,0976	H-7→LUMO (84%)
26	219,0	0,0006	H-5→LUMO (95%)
27	218,9	0,0448	H-6→LUMO (76%)
28	213,6	0,0046	H-4→L+2 (82%)
29	210,4	0,0142	H-8→LUMO (32%), H-7→L+5 (34%), H-5→L+1 (12%)
30	210,3	0,0728	H-5→L+1 (49%)
31	208,7	0,0333	H-4→L+5 (88%)
32	207,4	0,0278	H-6→L+1 (38%), H-6→L+2 (32%), H-4→L+3 (13%)
33	207,2	0,0032	H-8→LUMO (44%), H-7→L+5 (50%)
34	207,1	0,0009	H-3→L+3 (97%)
35	207,0	0,0001	H-3→L+4 (99%)
36	205,4	0,0018	HOMO→L+6 (85%)
37	202,2	0,0003	H-6→L+1 (57%), H-6→L+2 (26%), H-4→L+3 (13%)
38	200,9	0,0008	H-1→L+6 (82%)
39	200,7	0,0022	H-7→L+1 (91%)

40	200,3	0,0029	H-9→LUMO (83%)
41	199,5	0,0022	H-4→L+4 (92%)
42	198,1	0,0019	H-5→L+2 (91%)
43	197,4	0,0379	H-6→L+2 (18%), H-4→L+3 (64%)
44	196,6	0,0057	H-2→L+6 (12%), HOMO→L+7 (75%)
45	196,1	0,0094	H-8→L+1 (74%), H-5→L+4 (18%)
46	194,7	0,0013	H-7→L+2 (87%)
47	192,7	0,0126	H-2→L+6 (23%), H-1→L+7 (33%), HOMO→L+9 (18%)
48	192,1	0,0	H-5→L+5 (100%)
49	192,0	0,1439	H-9→L+1 (16%), H-8→L+2 (17%), H-6→L+3 (21%), H-6→L+5 (13%)
50	191,9	0,0227	H-6→L+5 (87%)
51	191,4	0,0035	H-1→L+7 (38%), HOMO→L+9 (17%)
52	190,3	0,0376	H-11→LUMO (13%), H-10→LUMO (59%)
53	189,4	0,0022	H-2→L+6 (28%), HOMO→L+7 (10%)
54	189,1	0,0006	H-9→L+1 (14%), H-8→L+2 (10%), H-5→L+4 (10%), H-2→L+6 (16%)
55	188,0	0,0	H-5→L+3 (99%)
56	187,7	0,0	H-6→L+4 (100%)
57	187,3	0,0363	H-11→LUMO (10%), H-8→L+2 (44%), H-6→L+3 (10%)
58	186,2	0,0004	H-11→LUMO (11%), HOMO→L+10 (11%), HOMO→L+12 (18%)
59	184,3	0,0718	H-12→LUMO (16%), HOMO→L+8 (32%), HOMO→L+9 (17%)
60	184,0	0,0265	H-12→LUMO (48%), HOMO→L+8 (17%)
61	183,4	0,011	H-13→L+5 (11%), H-9→L+5 (63%)
62	182,6	0,1778	H-12→LUMO (10%), H-11→LUMO (15%), H-9→L+1 (14%), H-5→L+4 (10%), HOMO→L+9 (13%)
63	182,4	0,2891	H-2→L+7 (22%), H-1→L+8 (15%)
64	182,0	0,0152	H-2→L+7 (45%)
65	181,7	0,2828	H-8→L+5 (21%), H-1→L+8 (10%), HOMO→L+10 (24%)
66	181,1	0,1271	H-8→L+5 (13%), H-1→L+9 (12%), HOMO→L+10 (27%)
67	180,5	0,1004	H-8→L+5 (10%), H-1→L+9 (24%), HOMO→L+11 (19%)

68	180,3	0,0002	H-7→L+3 (100%)
69	180,2	0,0	H-7→L+4 (100%)
70	180,0	0,175	H-1→L+8 (36%)
71	179,7	0,2893	H-8→L+5 (26%), H-1→L+9 (24%), H-1→L+10 (12%)
72	178,5	0,3948	H-9→L+2 (29%), H-1→L+11 (10%), HOMO→L+12 (12%)
73	178,1	0,0531	H-10→L+1 (13%), H-3→L+6 (10%), H-1→L+10 (25%), H-1→L+11 (13%)
74	177,8	0,2605	HOMO→L+14 (16%)
75	177,7	0,0358	H-8→L+3 (84%)
76	177,5	0,0835	H-8→L+4 (75%)
77	177,2	0,0893	H-1→L+10 (27%), H-1→L+12 (14%)
78	176,8	0,042	H-10→L+1 (10%), H-3→L+6 (38%)
79	175,5	0,0534	H-13→LUMO (36%), H-9→L+2 (16%), HOMO→L+12 (17%)
80	175,4	0,0542	H-13→LUMO (18%), H-2→L+8 (10%)
81	174,8	0,0804	H-11→L+5 (41%), H-10→L+5 (20%)
82	174,1	0,0422	HOMO→L+12 (21%), HOMO→L+13 (46%)
83	173,3	0,0371	H-2→L+9 (54%)
84	173,1	0,0146	H-12→L+1 (29%), H-3→L+7 (50%)
85	172,9	0,0392	H-12→L+1 (42%), H-3→L+7 (32%)
86	172,3	0,078	H-2→L+8 (21%), H-2→L+12 (10%), H-1→L+12 (20%)
87	172,0	0,0515	H-12→L+1 (13%), H-11→L+1 (24%), H-10→L+2 (24%), H-2→L+8 (11%)
88	171,8	0,0479	H-11→L+1 (14%), H-11→L+2 (14%), H-10→L+2 (27%)
89	171,2	0,0682	H-9→L+4 (74%)
90	171,0	0,1502	H-9→L+3 (37%), H-1→L+12 (10%), H-1→L+13 (13%)
91	170,8	0,1733	H-9→L+3 (28%), H-2→L+8 (14%), H-1→L+13 (10%)
92	169,9	0,0359	H-2→L+10 (71%)
93	169,3	0,1198	H-1→L+13 (23%), H-1→L+14 (11%)
94	169,1	0,0445	H-1→L+14 (39%)
95	168,6	0,0182	H-12→L+2 (57%), H-11→L+2 (17%)
96	168,4	0,0076	H-11→L+2 (18%), H-2→L+11 (53%)
97	168,1	0,0419	H-12→L+2 (27%), H-11→L+2 (23%), H-2→L+11 (11%)

98	166,8	0,0272	H-4→L+6 (78%)
99	166,1	0,0204	H-11→L+5 (11%), H-10→L+5 (29%), H-3→L+9 (10%), H-3→L+10 (16%)
100	165,7	0,0197	H-10→L+5 (15%), H-3→L+9 (21%), H-3→L+10 (37%)

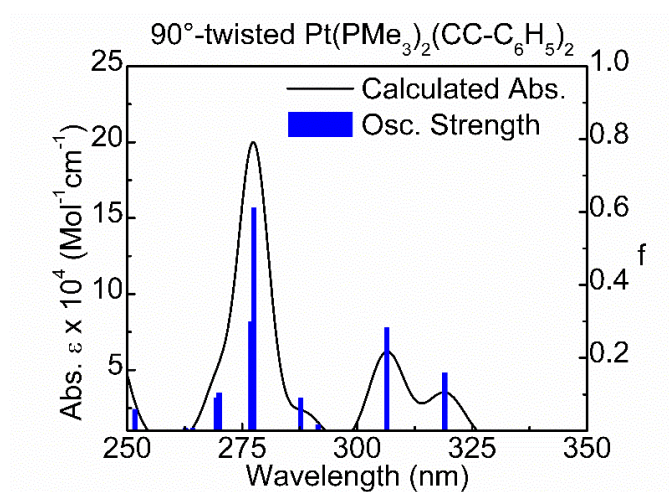


Figure A 87: Spectre d'absorption électronique simulé pour la conformation 90 °-opposée de **Me-H**

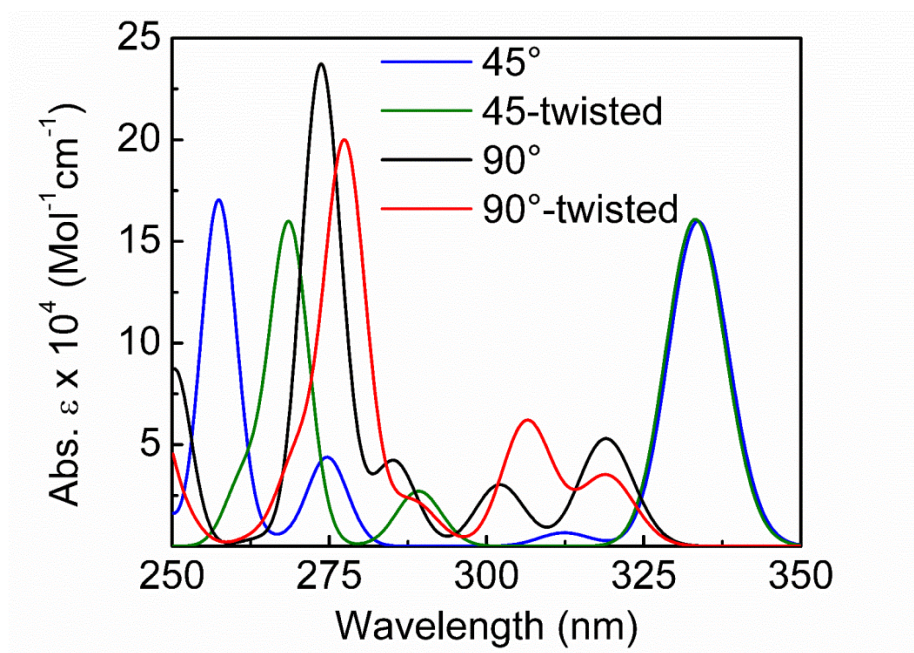


Figure A 88: Comparaison des spectres d'absorption simulés de **Me-H** dans diverses conformations de géométries optimisées.

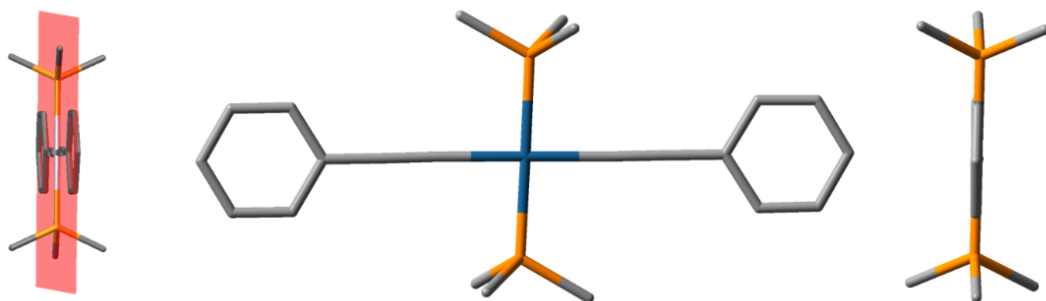


Figure A 89: Géométrie de la structure optimisée de l'état triplet de **Me-H**

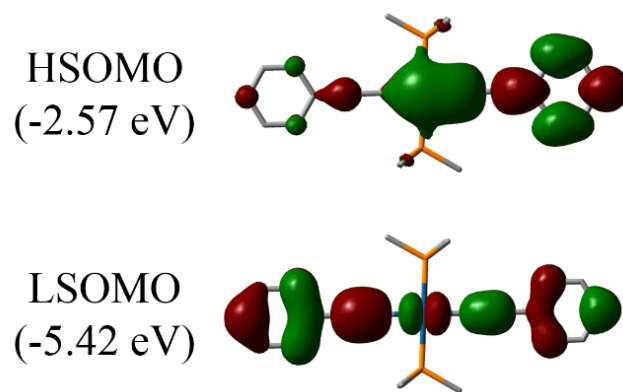


Figure A 90: Représentation des orbitales moléculaires semi-occupées de plus basse (LSOMO) et plus haute énergie (HSOMO) pour le Me-H après optimisation de géométrie dans l'état triplet T_1 .

Bibliographie

1. (a) J. P. Carpenter and C. M. Lukehart, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, **190**, 7. (b) L. Liu, D. Huang, S. M. Draper, X. Yi, W. Wua and J. Zhao, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 10694. (c) F. Juvenal, A. Langlois, A. Bonnot, D. Fortin and P. D. Harvey, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 11096. (d) F. Juvenal, A. Bonnot, D. Fortin and P. D. Harvey, *ACS Omega*, 2017, **2**, 7433.
2. T. Cardolaccia, Y. Li, and K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2535.
3. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr, T. K. K. N. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant and J. M. Millam, Gaussian 03, revision C. 02, Gaussian, Inc. *Wallingford, CT*, 2004, 26.
4. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864.
5. P. Hohenberg and W. Kohn, *J. Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133.
6. R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
7. D. R. Salahub and M. C. Zerner, *The Challenge of d and f Electrons*, Amer. Chem. Soc. Washington, D.C. 1989.
8. R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 454.
9. M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 4439.
10. R. E. Stratmann, G. E. Scuseria and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 8218.
11. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
12. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **157**, 200.
13. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
14. J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 939.
15. M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 2797.
16. W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople and J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5039.
17. K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.*, 1986, **7**, 359.
18. K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.*, 1987, **8**, 861.
19. K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.*, 1987; **8**: 880
20. N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt and K. M. Langner, *J. Comp. Chem.*, 2008, **29**, 839.

21. W. M. Khairul, M. A. Fox, N. N. Zaitseva, M. Gaudio, D. S. Yufit, B. W. Skelton, A. H. White, J. A. Howard, M. I. Bruce and P. J. Low, *Dalton Trans.*, 2009, **0**, 610.
22. R. Lara, E. Lalinde and M. T. Moreno, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 4628.
23. A. Chowdhury, P. Howlader and P. S. Mukherjee, *Chem.-A Eur. J.*, 2016, **22**, 1424.
24. M. M. Rahman, M. Younus, M. Naher, M. K. Masud, A. Nomoto, A. Ogawa, A. Rudnick and A. Köhler, *J. Organomet. Chem.*, 2016, **818**, 185.
25. A. Chowdhury and P. S. Mukherjee, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 4064.
26. H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, H. Kelch, B. B. Macha, K. Radacki, A. Vargas and Q. Ye, *Chem.-A Eur. J.*, 2015, **21**, 2377.
27. M. Rahman, A. Nomoto, M. Younus and A. Ogawa, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, **2014**, 2613.
28. Y. Zhang, C. E. Hauke, M. R. Crawley, B. E. Schurr, C. R. P. Fulong and T. R. Cook, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 9794.
29. T. L. Schull, J. G. Kushmerick, C. H. Patterson, C. George, M. H. Moore, S. K. Pollack and R. Shashidhar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3202.
30. X. Wang, D. Fortin, G. Brisard and P. D. Harvey, *Macromol. Rapid Commun.*, 2014, **35**, 992.
31. W. Y. Wong, K. Y. Ho, S. L. Ho and Z. Lin, *J. Organomet. Chem.* 2003, **683**, 341.
32. W. Yang, A. Karatay, J. Zhao, J. Song, L. Zhao, Y. Xing, C. Zhang, C. He, H.G.Yaglioglu, M. Hayvali and A. Elmali, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 7492.
33. L. Liu, D. Fortin and P. D. Harvey, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5891.
34. W. He, M. Y. Livshits, D. A. Dickie, Z. Zhang, L. E. Mejiaortega, J. J. Rack, Q. Wu and Y. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139**, 14109.
35. P. Lind, D. Boström, M. Carlsson, A. Eriksson, E. Glimsdal, M. Lindgren and B. Eliasson, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1598.
36. A. Harriman, M. Hissler, R. Ziessel, A. De Cian and J. Fisher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, **0**, 4067.
37. M. S. Khan, M. R. Al-Mandhary, M. K. Al-Suti, B. Ahrens, M. F. Mahon, L. Male, P. R. Raithby, C. E. Boothby and A. Köhler, *Dalton Trans.*, 2003, **0**, 74.
38. F. L. Jiang, D. Fortin and P. D. Harvey, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2614.
39. R. A. Al-Balushi, A. Haque, M. Jayapal, M. K. Al-Suti, J. Husband, M. S. Khan, O. F. Koentjoro, K. C. Molloy, J. M. Skelton and P. R. Raithby, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 6465.
40. W. Y. Wong, K. Y. Ho and K. H. Choi, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **670**, 17.