

REBUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

MÉMOIRE

Présentée devant

L'UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de

Magister

Option : Chimie Théorique

Par

Hanane DJOUAMA

**ASPECTS STRUCTURAUX ET ELECTRONIQUES DE COMPLEXES
ORGANOMETALLIQUES ALCYNYLES**

Soutenue le 22 avril 2009 devant la Commission d'Examen :

M. Bachir ZOUCOUNE	Professeur, Université d'Oum-El-Bouaghi (Président)
Mme Karine COSTUAS	Chargée de recherche au CNRS, Université Rennes 1, France (Co-rapporteur)
M. Jean-François HALET	Directeur de recherche au CNRS Université Rennes 1, France (Co-rapporteur)
M. Ahmed BOUTARFAIA	Professeur, Université de Ouargla (Rapporteur)
M. Salah BELAIDI	Professeur, Université de Biskra (Examineur)

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé conjointement au sein du Laboratoire de Chimie des Matériaux du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Mohamed Khider de Biskra et de l'équipe de Chimie théorique inorganique (CTI) du laboratoire des Sciences chimiques de Rennes (UMR 6226 CNRS) de l'université de Rennes 1 (France), sous la direction de Mme Karine Costuas, chargée de recherche au CNRS et de M. Jean-François Halet, directeur de recherche au CNRS.

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

Je remercie vivement le professeur Ahmed Boutarfaia, recteur de l'université de Ouargla, tout d'abord, pour m'avoir fait l'honneur de rapporter mon travail, mais également pour sa bienveillance en tant que responsable de l'option Chimie théorique à Biskra, pour son aide et pour sa grande disponibilité.

J'adresse également mes remerciements sincères à Monsieur Jean-Yves Saillard, professeur à l'université de Rennes 1 et directeur du laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes, de m'avoir chaleureusement accueillie au sein de son laboratoire. M. Saillard est pour moi une référence, c'est comme le soleil !

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Bachir Zouchoune, professeur et responsable de la recherche scientifique à l'université d'Oum-El-Bouaghi, et chargé de la Post-graduation à Biskra. Je le remercie de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de

thèse, mais également pour sa bienveillance en tant que co-responsable de l'option Chimie théorique à Biskra.

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

Mes remerciements vont aussi à Madame Samia Kahlal ainsi qu'à Monsieur Abdou Boucekkine pour leurs conseils et leur contribution très bénéfique durant notre formation. Je ne saurais oublier les membres du groupe de Chimie théorique de Rennes comme Thomas Cauchy, à qui je voudrais exprimer mes remerciements pour sa gentillesse et sa sympathie, ainsi que Sandrine Nogues et Pierre Rolland. Je remercie aussi Karima Deramchi pour son soutien moral et qui a montré un esprit de ténacité exceptionnel, sans oublier Nadia Ouddaï, Azziz El Kechai et Abdelkader Ladjarafi.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Omari, chef du Département de Chimie, Monsieur Achour, doyen de la faculté des Sciences et Monsieur Challa, vice-recteur, pour leur assistance administrative à Biskra. Mes remerciements vont également à Monsieur Attaf, chef du Département des Sciences Techniques, Monsieur Soultani, chef du Département de Physique et Messieurs Slimani et Assassi, sans oublier Monsieur Belkhiri pour son aide.

Au cours de ma thèse, j'ai été amenée à collaborer avec plusieurs étudiants au sein du laboratoire de Chimie théorique de Biskra, à savoir Faiza, Oumhani, Sihem, Azza, Souheila et Hakim, sans oublier Madame Ben Mechiche et les étudiants doctorants du groupe de Chimie des sciences et matériaux, Faiza, Oum Kalthoum, Foulla, Oussila, Fatima et Nadia, que je remercie vivement pour leur patience et leur esprit de groupe, sans oublier mes amies Hanane, Karima, Soriya, Linda ...

Enfin, je remercie toute ma famille, particulièrement, ma mère, mon père, mes sœurs Dalal et Sofia et mes frères Lahcen, Ismail, Mostafa et Rabie qui m'ont beaucoup soutenue et encouragée à aller jusqu'au bout. J'aimerais aussi dédier ce travail en hommage à mes cousins.

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

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE i

PREMIER CHAPITRE :

Introduction à la chimie des fils moléculaire organométalliques à pont carboné	1
I. Introduction	2
II. Aspects structuraux et électroniques de fils moléculaires organométalliques alcynyles	3
III. Objectifs et présentation des travaux de thèse	8
Références	13

DEUXIEME CHAPITRE :

Étude théorique du complexe $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$	16
I. Introduction	17
II. Étude théorique du complexe modèle $[(\text{tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(\text{tpy})]^{2+}$	18
a) <i>Étude qualitative</i>	18
b) <i>Étude quantitative – Structure électronique</i>	23
c) <i>Étude quantitative - Effet de la rotation des fragments métalliques.</i>	27
Références	30

TROISIEME CHAPITRE :

Étude théorique des complexes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ (n =1-4)	31
I. Introduction	32
II. Étude théorique des complexes modèles $[(\text{tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(\text{tpy})]^{2+}$ (n = 1-4)	32
a) <i>Étude qualitative</i>	32
b) <i>Étude quantitative - Optimisation de géométrie</i>	36
c) <i>Étude quantitative - Étude orbitale</i>	39
Références	42

QUATRIEME CHAPITRE :

Étude théorique des complexes $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ ($n = 1-4$)	43
I. Introduction	44
II. Étude théorique des complexes modèles $[(\text{tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(\text{tpy})]^{2+}$ ($n = 1-4$)	46
a) <i>Étude qualitative</i>	46
b) <i>Étude quantitative - Optimisation de géométrie</i>	48
c) <i>Étude quantitative - Étude orbitale</i>	52
Références	55

CINQUIEME CHAPITRE :

Analyse des propriétés optiques de complexes du type $[\text{Pt}]-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-}[\text{Pt}]$

I. Introduction	58
II. Étude spectroscopique des composés $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ ($n=1-4$)	
II.1. <i>Effet de la substitution des ligands.</i>	61
a) <i>Étude orbitale</i>	61
b) <i>Étude spectroscopique</i>	62
c) <i>Étude spectroscopique des composés</i> <i>$[(\text{CH}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(\text{CH}_3\text{-tpy})]^{2+}$ ($n=1-4$)</i>	64
1. Étude structurale	64
2. Étude orbitale	65
II.2. <i>Effet de la rotation des fragments métalliques</i>	66
II.3. <i>Effet du solvant</i>	70
III. Étude spectroscopique des composés $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ ($n=1-4$)	71
Références	73

CONCLUSION GENERALE	75
----------------------------	----

ANNEXE 1	78
-----------------	----

ANNEXE 2	82
-----------------	----

PREMIER CHAPITRE

Introduction à la chimie des fils moléculaires organométalliques à pont carboné

I. Introduction

L'intégration de molécules dans des circuits électroniques comme composants fonctionnels est un challenge scientifique. Elle répond à la nécessité actuelle de réduire la taille des modules fonctionnels et leur séparation sur un microprocesseur par exemple, mais aussi à l'objectif de construire et d'étudier des objets dans le domaine du nanomètre. De ce fait, les études en électronique moléculaire¹ sont devenues de plus en plus nombreuses au cours des dernières années. Le concept est ancien. Feynman au début des années 60², Aviram et Ratner dans les années 70³, ont suggéré que les circuits intégrés ultimes pouvaient, en principe, être construits au niveau moléculaire (quelques atomes), voire atomique. Expérimentalement, les recherches en électronique moléculaire ont débuté il y a peu. Elles sont difficiles et touchent à la fois la chimie, la physique et l'ingénierie.⁴

Le défi est en premier lieu, de créer des matériaux et des assemblages de matériaux moléculaires à l'échelle nanométrique capables de remplir les fonctions simples utilisées en électronique, en optique ou en optoélectronique effectuées par une seule molécule, et donc de faire des conducteurs, isolants, semi-conducteurs, émetteurs de lumière, matériaux non linéaires, capteurs chimiques... Dans un deuxième temps, les objectifs sont de fabriquer des circuits électroniques avec une miniaturisation extrême où des molécules auraient intrinsèquement des propriétés « actives » du type transistor, à la manière de l'électronique basée sur le silicium. Le troisième aspect de ces recherches s'oriente vers la conception de systèmes polyfonctionnels ou biomimétiques qui rempliraient des fonctions complexes, auto-organisées, et/ou répondant à l'environnement extérieur (sous l'effet d'irradiations, d'un champ électrique, d'un champ magnétique...).

Il y a aujourd'hui quatre sortes de nano-objets qui pourraient être utilisées dans le domaine de l'électronique moléculaire : les petites molécules organiques ou organométalliques, appelées « fils moléculaires », les biomolécules, les nanoparticules (souvent métalliques) et les nanofils où nanotubes de carbone ou autre. Tous ont des avantages et des inconvénients en fonction de leur taille, leurs propriétés d'autoassemblage, leurs propriétés électroniques et leur robustesse.⁴

II. Aspects structuraux et électroniques de fils moléculaires organométalliques alcynyles

Les molécules organométalliques à chaîne carbonée sont de très bons candidats comme fils moléculaires puisqu'elles combinent souvent plusieurs propriétés physiques (magnétique, redox, optique...). Elles sont souvent stables sous plusieurs degrés d'oxydation, et dans certains cas, les états excités de ces systèmes ont des propriétés luminescentes et peuvent également présenter une réactivité intéressante. Les centres métalliques sont environnés de ligands qui peuvent être modifiés afin de faire des assemblages de type dendritique ou de les connecter à des surfaces par exemple. Les retombées en catalyse, la conversion de l'énergie solaire, la démonstration de propriétés en optique non linéaire ou en luminescence, les propriétés de cristaux liquides, ou encore la faculté d'agir comme précurseurs de phases métalliques carbonées solides, constituent quelques unes des applications potentielles réservées aux oligomères ou polymères organométalliques. C'est ce qui justifie l'engouement qu'ils suscitent actuellement. D'autres intérêts concernent également l'étude de leurs propriétés électroniques (conduction par exemple), la compréhension des transferts de charge électronique entre les centres métalliques et les ligands carbonés (magnétisme), ou la comparaison avec certains composés de l'état solide.

Les fils moléculaires, molécules capables d'échanger au travers d'un pont organique un électron entre les deux extrémités, sont intéressants pour leurs propriétés électroniques. C'est dans cette optique que, depuis quelques années, un certain nombre de groupes comme ceux de C. Lapinte (Rennes), M. I. Bruce (Adélaïde, Australie), J. A. Gladysz (Etats-Unis) ou encore V. W.-W. Yam (Hong Kong, Chine) s'intéressent à la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés organométalliques à ligands organiques. Ils ont en particulier, caractérisé des composés $[M]-(C\equiv C)_n-[M]$ où des chaînes linéaires de longueur variées⁵ (le record actuel est de 28 atomes de carbone⁶), constituées uniquement d'atomes de carbone liés entre

eux par des liaisons d'ordre multiple, sont stabilisées par deux fragments organométalliques terminaux de différente nature,⁷ notamment $[M] = \text{Re}(\text{Cp}^*)(\text{NO})(\text{PPh}_3)$,⁸ *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PR}_3)_2]$,⁹ $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{dppe})$,^{7a,7c,10} $\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2$,¹¹ $\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2$,^{7d} $\text{Mn}(\text{dppe})_2\text{I}$,¹² $\text{Re}(\text{tBu}_2\text{-bpy})(\text{CO})_3$ ¹³ et $\text{Au}(\text{PCy}_3)$.¹⁴ Quelques exemples de composés homo-métalliques à ligand carboné C_4 , très étudiés, sont représentés sur le schéma 1.

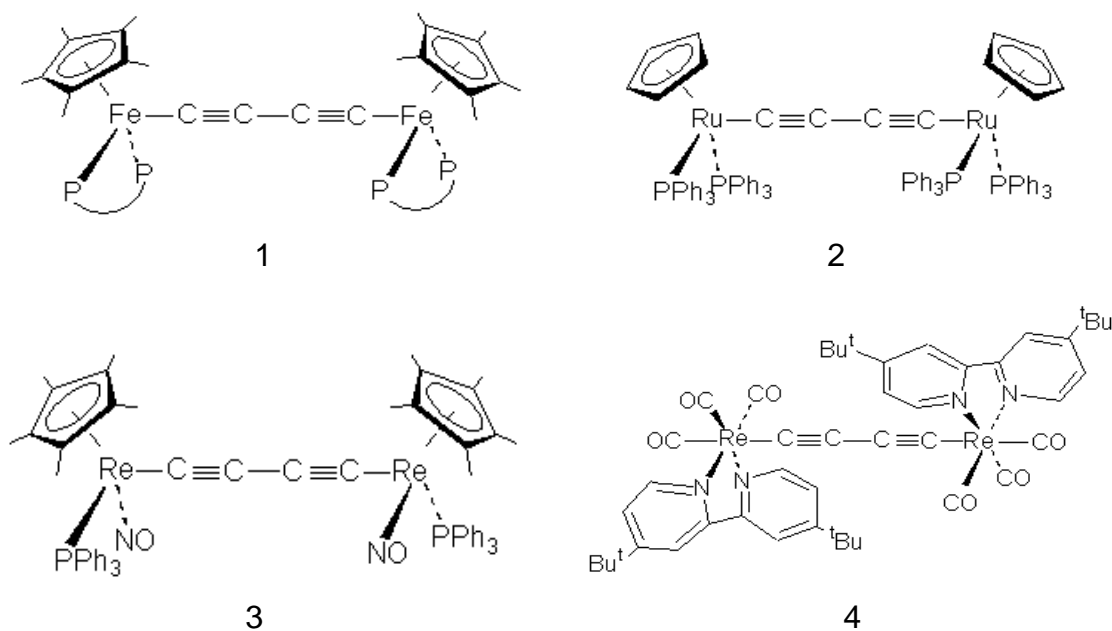


Schéma 1 : Exemples de complexes à pont C_4 : $[\text{Fe}(\text{dppe})\text{Cp}^*]_2(\mu\text{-C}_4)$ (**1**), $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cp}]_2(\mu\text{-C}_4)$ (**2**), $[\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Cp}^*]_2(\mu\text{-C}_4)$ (**3**) et $[\text{Re}(\text{tBu}_2\text{bpy})(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-C}_4)$ (**4**).

Récemment, diverses collaborations entre ces groupes ont permis de développer de nouvelles méthodes de synthèse conduisant également à la formation de composés hétérométalliques fer-rhénium,¹⁵ fer-ruthénium,¹⁶ ruthénium-tungstène,¹⁷ tungstène-iridium^{17,18} ou tungstène-rhodium,¹⁸ contenant des chaînons carbonés, là encore, de longueur variée. L'exploration de ces nouvelles voies de synthèse a été effectuée dans le but de coupler des greffons organométalliques présentant des propriétés quelque peu différentes afin d'engendrer de nouvelles applications en magnétisme, luminescence ou oxydo-réduction par exemple. Quelques exemples de composés hétérométalliques à ligand carboné C_4 sont représentés sur le schéma 2.

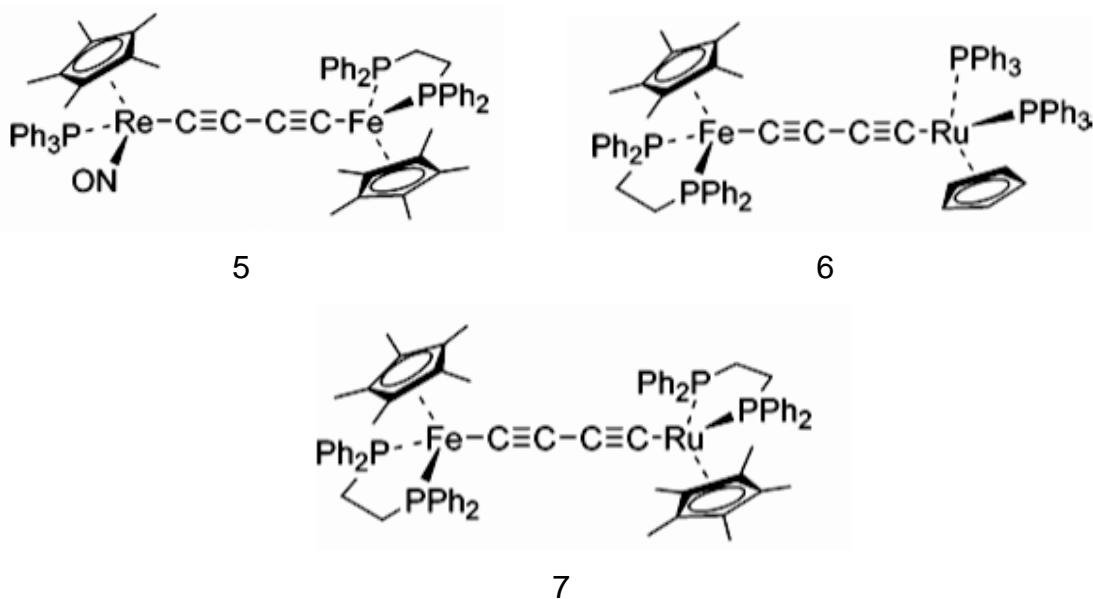


Schéma 2: Exemples de complexes hétérométalliques à pont carboné C_4 : $\{Cp^*(Ph_3P)(NO)Re\}(C\equiv C-C\equiv C)\{Fe(dppe)Cp^*\}$ (5), $\{Cp^*-(dppe)Fe\}(C\equiv C-C\equiv C)\{Ru((PPh_3)_2)Cp^*\}$ (6) et $\{Cp^*-(dppe)Fe\}(C\equiv C-C\equiv C)\{Ru(dppe)Cp^*\}$ (7).

Une façon d'influer sur les propriétés électroniques de ces molécules consiste à insérer au sein du fil moléculaire des groupements riches en électrons comme des entités conjuguées (phényle, thiofène, carborane...).¹⁹ Il n'est pas rare non plus de trouver, en lieu et place de l'entité conjuguée, un élément métallique tel que le platine ou le mercure.^{17,20} L'entité insérée peut ne pas se limiter à un seul atome métallique mais peut également prendre la forme d'un cluster poly-métallique. Certains complexes synthétisés par V. W.-W. Yam pour lesquels l'insertion d'un cluster triangulaire de Cu(I) a engendré une exaltation de certaines propriétés photophysiques ou photochimiques telles que la luminescence.²¹

A titre d'exemple, dans la série des complexes du ruthénium, le groupe de P. J. Low (Durham, Royaume-Uni) s'intéresse aux propriétés électrochimiques de fils moléculaires organométalliques à pont carboné au sein duquel un cluster carborane est inséré. Le composé $[Ru(PPh_3)_2CpC_2]_2(\mu-C_2CB_{10}H_{10}CC_2-)$ (8) en est une illustration.²² Des exemples de composés à espaceurs carbonés comportant un centre métallique comme $Hg\{-C\equiv CC\equiv C[Ru(dppe)Cp^*]\}_2$ (9),²³ ou le cluster métallique tel que $[Cu_3(\mu-dppm)_3\{\mu_3-|^1-C\equiv CC\equiv C[Ru(dppe)Cp^*]\}_2]^+$ (10)²⁴ font l'objet d'études soutenues dans les groupes de M. I. Bruce et de V. W.-W. Yam.

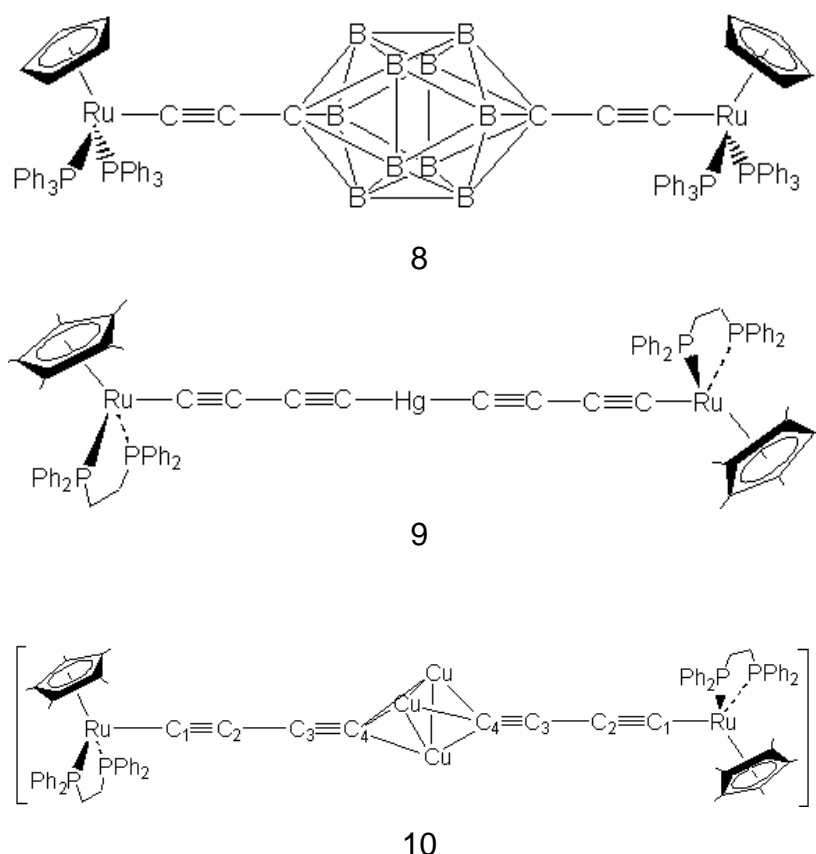


Schéma 3 : Exemples de complexes du ruthénium à pont carboné : $[Ru(PPh_3)_2CpC_2]_2(\mu-C_2CB_{10}H_{10}CC_2^-)$ (8), $Hg\{-C\equiv CC\equiv C[Ru(dppe)Cp^*]\}_2$ (9) et $[Cu_3(\mu-dppm)_3\{\mu_3-\eta^1-C\equiv CC\equiv C[Ru(dppe)Cp^*]\}_2]^+$ (10).

Une autre manière de modifier les propriétés électroniques de ce genre de molécules est de varier la nature des fragments métalliques aux extrémités. Au début des années 1990, les premiers exemples comme $[Cu_3(\mu-dppm)_3(\mu_3-\eta^1-C\equiv CPh)]^{2+}$ et $[Cu_3(\mu-dppm)_3(\mu_3-\eta^1-C\equiv CPh)_2]^+$ (dppm = $Ph_2PCH_2PPh_2$) ont été rapportés par l'équipe de J. Gimeno.²⁵ Ces complexes polynucléaires des métaux de transition d^{10} (Cu(I), Ag(I)) à ligands alcynyles présentent généralement des intéressantes propriétés photophysiques et photochimiques. Le groupe de V. W.-W. Yam a synthétisé et caractérisé par diffraction des rayons X, différents complexes dérivés de ceux de Gimeno comme $[Cu_3(\mu-dppm)_3(\mu_3-\eta^1-C\equiv CR)_2][PF_6]$ (R = Ph, ^tBu, $C_6H_4-NO_2-4$, C_6H_4-Ph-4 , $C_6H_4-OCH_3-4$, $C_6H_4-NH_2-4$) et $[Cu_3(\mu-dppm)_3(\mu_3-\eta^1-C\equiv CC\equiv CR)_2][PF_6]$ (R = Ph, $C_6H_4CH_3-p$, $C_6H_4OCH_3-p$, C_6H_{13}). L'équipe de M. I. Bruce s'est également intéressée à ce sujet.^{24,26} En premier lieu, l'entité triangulaire $Cu_3(\mu dppm)_3$ a été insérée dans ce genre de complexes. Par exemple, des complexes comme $[M_3(\mu dppm)_3\{\mu_3\eta^1-$

$C\equiv CC\equiv C[Ru(dppe)Cp^*]]^{2+}$ ($M = Cu, Ag$; $Cp^* = \eta^5C_5Me_5$, $dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$), comportant un chaînon $[Ru(dppe)Cp^*](C\equiv CC\equiv C-)$, montrés sur le schéma 4, ont été caractérisés.²⁷

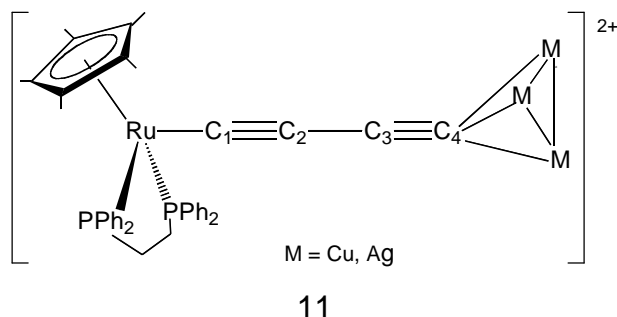


Schéma 4 : Exemple de complexes hétérométalliques à pont carboné C_4 : $[M_3(\mu dppe)_3\{\mu_3-\eta 1-C\equiv CC\equiv C[Ru(dppe)Cp^*]\}]^{2+}$.

Les molécules hétérobi-métalliques à base de rhénium et de fer présentent des propriétés particulières,^{28,29} les premières étant souvent luminescentes et les secondes étant facilement électroactives. Une collaboration entre les groupes de V. W. Yam à Hong Kong et de C. Lapinte à Rennes a montré que la synthèse de molécules mixtes Fe/Re comme $Re(bipy)(CO)_3(\mu-C\equiv C-C_6H_4-C\equiv C)FeCp^*(dppe)$ (**12**) présentant des propriétés électroniques intéressantes était possible. Les changements significatifs de la structure électronique du composé lors de son oxydation jouent un rôle important sur ses propriétés de luminescence. Le schéma 5 présente la relation trouvée expérimentalement entre les propriétés redox et les propriétés de luminescence de ce complexe hétérométallique.³⁰

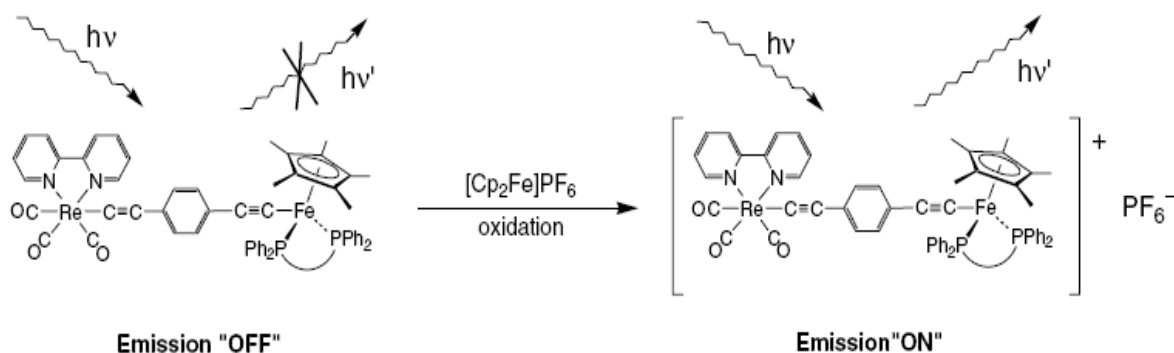


Schéma 5 : Relation entre les propriétés redox et les propriétés de luminescence du complexe $Re(bipy)(CO)_3(\mu-C\equiv C-C_6H_4-C\equiv C)FeCp^*(dppe)$ (**12**).

Le complexe **12** excité à une longueur d'onde de 400 nm, n'émet pas de lumière. En oxydant cette molécule et en l'excitant à la même longueur d'onde, elle émet à une longueur d'onde de 590 nm.³⁰ L'oxydation du complexe **12** change donc fortement sa structure électronique et ses propriétés spectroscopiques.

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

À titre d'exemple, les calculs DFT ont été effectués sur le composé **12**. Les résultats montrent que le phénomène de luminescence est bloqué en raison d'un transfert électronique intramoléculaire de l'atome de fer vers l'atome de rhénium. Par contre, une fois oxydé, ce même composé devient luminescent du fait d'une réorganisation électronique importante permettant des transitions électroniques des orbitales à caractère $d\pi(\text{Re})$ prédominant vers des orbitales $\pi^*(\text{bpy})$, responsables de la photo-luminescence.³⁰

III. Objectifs et présentation des travaux de thèse

Dans le domaine des complexes de transition à ligands alcynyles, nous nous sommes intéressés à une série de composés ayant des fragments métalliques à base de platine. Le travail qui sera développé dans cette thèse s'est axé sur l'étude des molécules $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, ($n = 1-4$) synthétisés dans le laboratoire de V. W.-W. Yam (Hong Kong) et qui montrent des propriétés luminescentes intéressantes et inhabituelles.³¹ Des études sur les complexes $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tpl}$, ($n = 1-4$) synthétisés dans le groupe de Gladysz (Erlangen, Allemagne)³¹ ont également été effectuées afin de comparer leur structure électronique. En effet, les deux séries de complexes homo-bimétalliques, représentées sur le schéma 6, présentent des similitudes géométriques, mais montrent des propriétés spectroscopiques différentes. Elles possèdent un pont carboné conjugué de longueur variable et l'atome métallique qui stabilise la chaîne carbonée est dans les deux cas un platine. Néanmoins, les ligands autour de l'atome métallique sont de nature différente, une terpyridine

pour les composés **13-C2n**, et deux phosphines et un groupement tolyle pour les composés **14-C2n**.

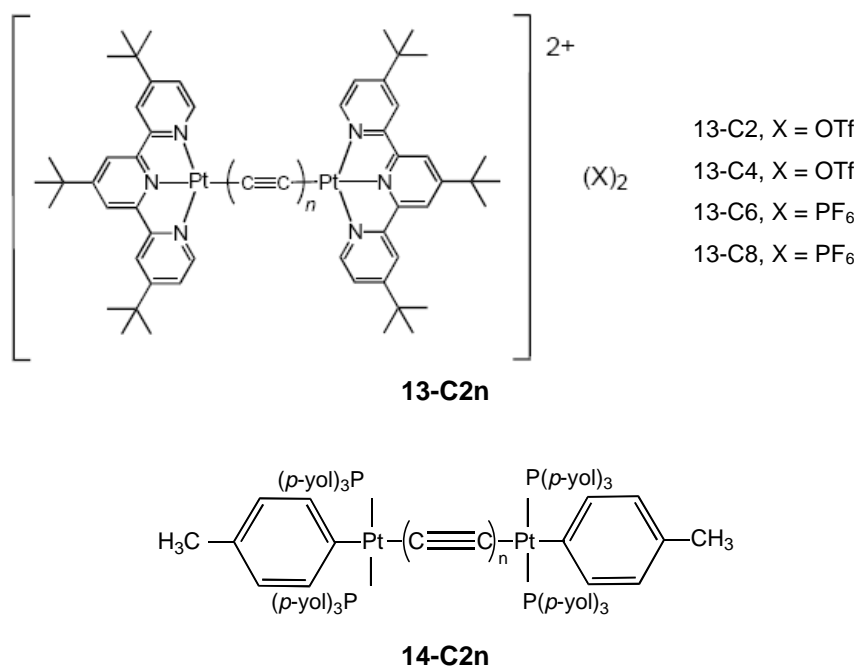


Schéma 6 : Complexes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, (**13-C2n**) ($n = 1-4$), $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$, (**14-C2n**) ($n = 1-4$).

Les propriétés optiques de ces deux séries de molécules sont différentes, en particulier lors de l'allongement de la chaîne.^{30,31} Les transitions UV-visible montrent un déplacement isochrome avec l'allongement de la chaîne pour les molécules comportant le groupement $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}]$ (voir figure 1), alors qu'il est bathochrome pour les systèmes $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$, ($n = 1-4$) (voir figure 2). Les derniers respectent la tendance attendue où les transitions électroniques se font entre les dernières orbitales occupées et les premières vacantes. En effet, comme détaillé par la suite, on s'attend à ce que l'écart énergétique entre ces orbitales diminue lors de l'allongement de la chaîne. Les premières transitions électroniques devrait donc être de moins en moins énergétiques si elles font intervenir les HOMOs et les LUMOs.

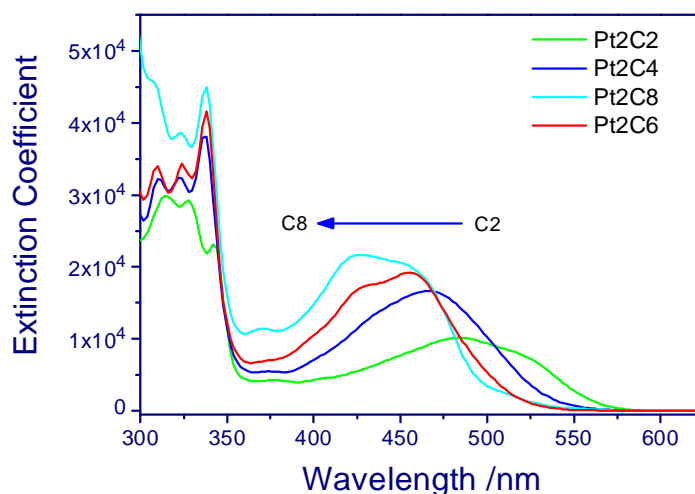


Figure 1 : Spectres d'absorption électronique des complexes $[(t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ ($n = 1-4$).

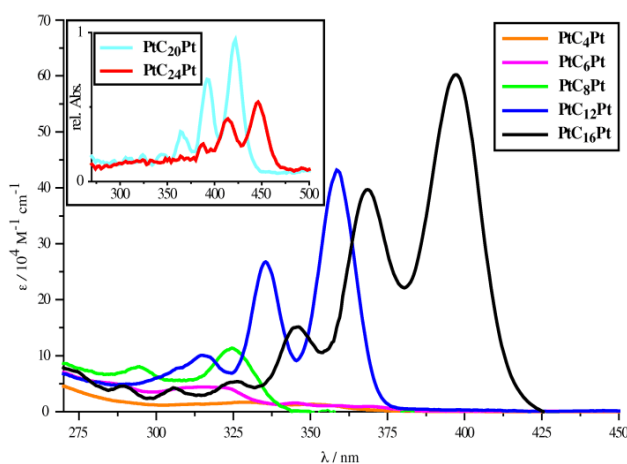


Figure 2 : Spectres d'absorption électronique des complexes $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ ($n = 1-4$).

Dans ce travail, nous abordons plus particulièrement l'étude des composés $[(t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ ($n = 1-4$). Comme dit précédemment, le groupe de Yam a synthétisé et caractérisé par diffraction des rayons X les complexes $[(t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pt}(t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, $[(t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, $[(t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{-Pt}(t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, et $[(t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{-Pt}(t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$.³⁰ ces complexes sont représentés sur la figure 3.

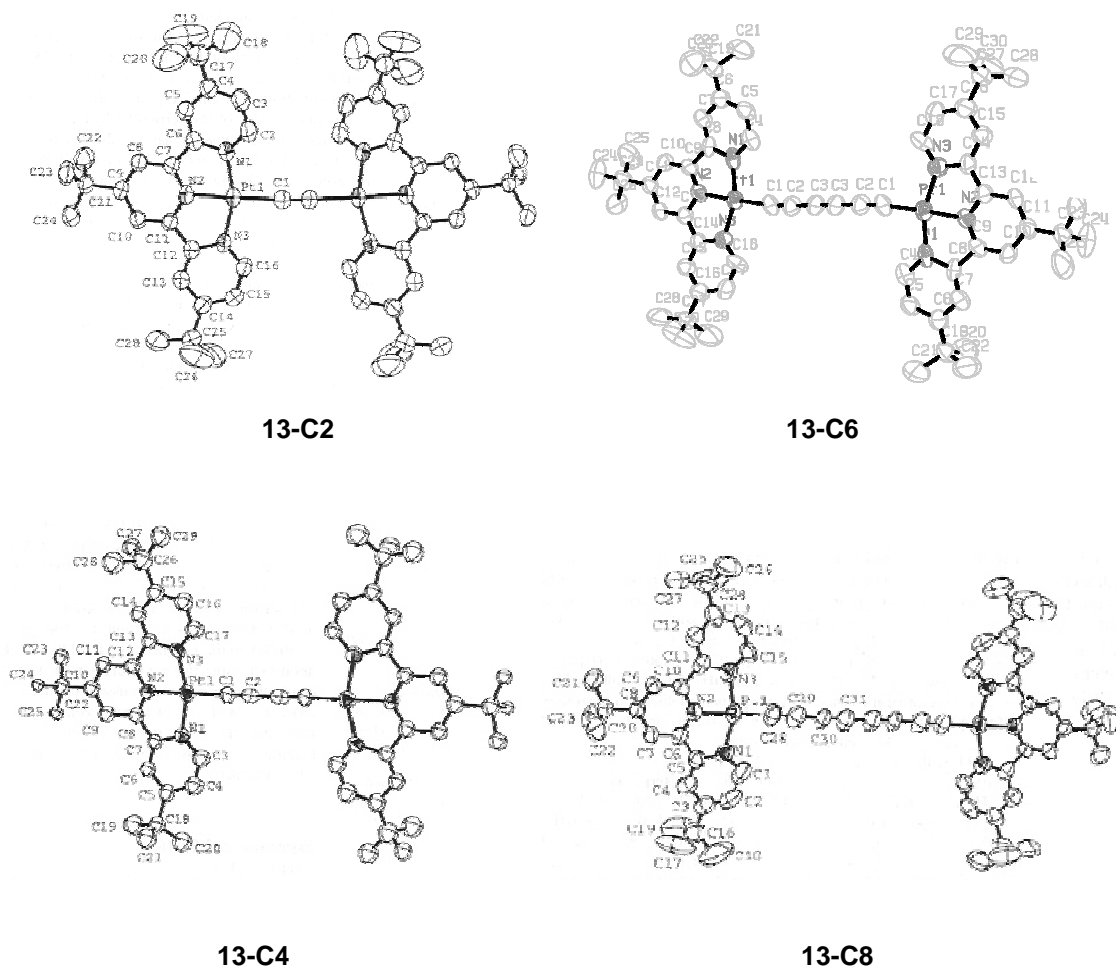


Schéma 7 : Structure expérimentale des composés $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ (**13-C2**), $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ (**13-C4**), $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ (**13-C6**) et $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ (**13-C8**) obtenus par diffraction des rayons X.

Au cours de mon travail de thèse, je me suis intéressée à l'étude théorique de ces composés. J'ai étudié dans un premier temps le composé $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, en particulier sa structure électronique, afin de rationaliser le mode de liaison entre les entités bimétalliques et la chaîne butadiynyle C_4 . Les résultats font l'objet du deuxième chapitre.

Le troisième chapitre porte sur l'étude théorique des complexes homométalliques $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ et $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$. Nous avons voulu comprendre l'effet de l'allongement des chaînons carbonés sur les propriétés géométriques et électroniques de ces complexes.

Dans le quatrième chapitre, nous avons entrepris l'étude des spectres d'absorption électronique des complexes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt-C}\equiv\text{C-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt-(C}\equiv\text{C)}_2\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt-(C}\equiv\text{C)}_3\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ et $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt-(C}\equiv\text{C)}_4\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, dans le but de déterminer la nature des transitions électroniques observées expérimentalement³⁰ et de comprendre l'effet ipsochrome observé.

Dans le dernier chapitre, on étudie les complexes $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt-(C}\equiv\text{C)}_1\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$, $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt-(C}\equiv\text{C)}_2\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$, $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt-(C}\equiv\text{C)}_3\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$, $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt-(C}\equiv\text{C)}_4\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$,³¹ afin d'analyser l'effet des ligands attachés aux atomes de platine sur la structure électronique de ce genre de composés.

Les calculs théoriques ont été effectués principalement à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT, TD-DFT). L'objectif est de comprendre les structures électroniques de ces systèmes dans différentes conformations, et ensuite de simuler et d'interpréter leurs différentes propriétés physiques, notamment optiques. Les résultats obtenus s'avèrent d'une grande utilité pour l'interprétation des spectres d'absorption et d'émission (domaine ultra-violet / visible / proche infra-rouge) et des propriétés de luminescence.

Références

1. Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541.
2. Feymann, R. Conférence, Annual Meeting of the American Physical Society, California institute of Technology, USA, 29 décembre 1959.
3. Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
4. Bourguin, J. –P. Vuillaume, D.; Goffman, M. F. ; Filoramo, A. *Les nanosciences. I nanotechnologies et nanophysique*, Lahmani, M.; Dupas, C.; Houdy, P. Eds. , Belin : Paris, 2006, chap. 13, p 413 et références citées.
5. Szafert, S.; Gladysz, J. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4175; **2006**, *106*, PR1.
6. a) Zheng, Q.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10508. b) Zheng, Q.; Bohling, J. C.; Peters, T. B.; Frisch, A. C.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Chem.Eur. J.* **2006**, *12*, 6486.
7. Voir par exemple : a) Le Narvor, N.; Toupet, L.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129. b) Bruce, M. I.; Denisovich, L. I.; Low, P. J.; Peregudova, S. M.; Ustynyuk, N. A. *Mendeleev Commun.* **1996**, 200. c) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 431. d) Bruce, M I.; Low,P. J.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Best,S. P.; Heath, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1949.
8. a) Dembinski, R.; Bartik, B.; Bartik, T.; Jaeger, M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810. b) Meyer, W. E.; Amoroso, A. J.; Horn, C. R.; Jaeger, M.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 1115.
9. a) Peters, T. B.; Bohling, J. C.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1999**, *18*, 3261. b) Mohr, W.; Stahl, J.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3263. c) Stahl, J.; Bohling, J. C.; Bauer, E. B.; Peters, T. B.; Mohr, W.; Martin-Alvarez, J. M.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1871.

10. Le Narvor, N.; Lapinte, C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 357.
11. Akita, M.; Chung, M. C.; Sakurai, A.; Sugimoto, S.; Terada, M.; Tanaka, M.; Morooka, Y. *Organometallics* **1997**, *16*, 4882.
12. Kheradmandan, S.; Heinze, K.; Schmale, H.W.; Berke, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2270.
13. Yam, V. W.W.; Lau, V. C. Y.; Cheung, K. K. *Organometallics* **1995**, *14*, 2749.
14. a) Che, C. M.; Chao, H. Y.; Miskowski, V. M.; Li, Y.; Cheung, K. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4985. b) Lu, W.; Xiang, H. F.; Zhu, N.; Che, C. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2343.
15. Paul, F.; Meyer, W. E.; Toupet, L.; Jiao, H.; Gladysz, J. A.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9405.
16. Bruce, M. I.; Ellis, B. G.; Gaudio, M.; Melino, G.; Paul, F.; Shelton, B.; Smith, M. E.; Toupet, L.; White, A. H. *Dalton Trans.* **2004**, 1601.
17. Bruce, M. I.; Hall, B. C.; Low, P. J.; Smith, M. E.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 633.
18. Bruce, M. I.; Ellis, B. G.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 137.
19. Voir par exemple : Schwab, P. F. H.; Levin, M. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863.
20. a) Bruce, M. I.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Hall, B. C.; Low, P. J.; Nicholson, B. K.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 383. b) Weng, W.; Bartik, T.; Brady, M.; Bartik, B.; Ramsden, J. A.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11922. c) Bitner, T. W.; Wedge, T. J.; Hawthorne, M. F.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5428.

21. Yam, V. W.-W.; Kam-Wing Lo, K.; Man-Chung Wong, K. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 3.
22. Fox, M. A.; Roberts, R. L.; Baines, T. E.; Le Guennic, B.; Halet, J.-F.; Hartl, F.; Yufit, D. S.; Albesa-Jové, D.; Howard, J. A. K.; Low, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3566.
23. Bruce, M. I.; Halet, J.-F.; Le Guennic, B.; Skelton, B. W.; Smith, M. E.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 175.
24. Voir par exemple: Yam, V. W.-W.; Kam-Wing Lo, K.; Man-Chung Wong, K. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 3.
25. Diez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Aguirre, A.; Garcia-Granda, S. *Organometallics* **1991**, 10, 380.
26. Lo, W. Y.; Lam, C.; Yam, V. W. W.; Zhu, N.; Cheung, K. K.; Fathallah, S.; Messaoudi, S.; Le Guennic, B.; Kahlal, S.; Halet, J.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7300.
27. Bruce, M. I.; Hall, B. C.; Skelton, B. W.; Smith, M. E.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 995-1001.
28. Bruce, M. I.; Costuas, K.; Davin, T.; Ellis, B. G.; Halet, J.-F.; Lapinte, C.; Low, P. L.; Smith, M. E.; Skelton, B. W.; Toupet, L.; White, A. H. *Organometallics* **2005**, 24, 3864.
29. Wong, K.; Lam, S.; Ko, C.; Zhu, N.; Yam, V. W. -W.; Roué, S.; Lapinte, C.; Fathallah, S.; Costuas, K.; Kahlal, S.; Halet, J.-F. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7086.
30. Yam, V. W.-W.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 12.
31. Mohr, W.; Stahl, J.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3324.

DEUXIEME CHAPITRE

Étude théorique du complexe $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$

I Introduction

Comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, un intérêt croissant s'est porté vers la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés physiques et chimiques de complexes métalliques à chaînons carbonés insaturés de type alcynyle. Ces composés $[\text{ML}_n]$ -espaceur- $[\text{ML}_n]$, formés de centres métalliques séparés par un pont organique conjugué, le plus souvent carboné, ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études.¹ C'est particulièrement le cas des systèmes où le pont carboné se présente sous la forme d'une chaîne poly-yne insaturée (alternance de liaisons simples et triples) qui peut se lier au travers d'interactions σ et/ou π aux groupements métalliques.²

Ce chapitre est consacré à l'étude théorique du composé de type diyne $[(t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ [13-C4] synthétisé dans le laboratoire de V. W.-W. Yam et qui montre des propriétés luminescentes intéressantes (voir figure 1).³ La structure électronique de ce composé a été obtenue par des calculs d'orbitales moléculaires (OM) tout d'abord par la méthode de Hückel étendue (EHT, de l'anglais Extended Hückel Theory) puis par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais Density Functional Theory), à l'aide du code ADF (Amsterdam Density Functional) (voir annexes 1 et 2).

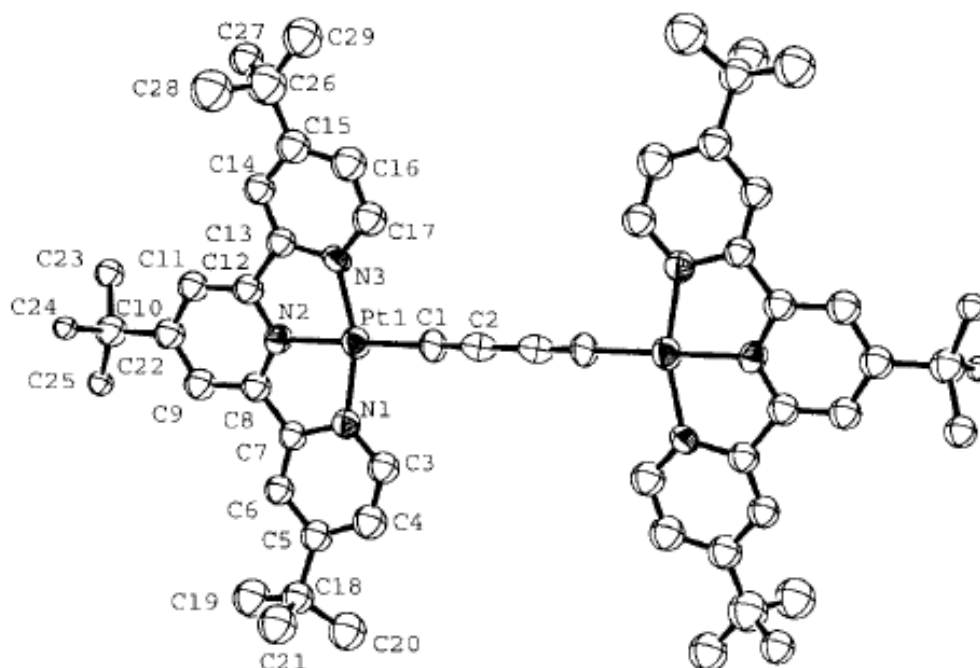


Figure 1 : Structure expérimentale du composé $[(t\text{Bu}_3\text{tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(t\text{Bu}_3\text{tpy})]^{2+}$ [13-C4] obtenue par diffraction des rayons X.³

II Étude théorique du complexe modèle $[(\text{tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(\text{tpy})]^{2+}$

Dans un premier temps, nous avons entrepris des calculs d'orbitales moléculaires (OM) à l'aide de la méthode de Hückel étendue sur le modèle [13-H-C4] de symétrie D_{2h} . La géométrie expérimentale a été modifiée en remplaçant les ligands tertio-butyle par des atomes d'hydrogène, afin de minimiser le temps de calculs. Les recherches que nous avons effectuées sur des composés similaires montrent que cette simplification ne modifie en rien la description qualitative du mode de liaison dans ce genre de composés.

a) Étude qualitative

La première étape de notre travail a concerné l'étude qualitative de la structure électronique du composé modèle [13-H-C4] avec l'analyse des propriétés de liaison entre le pont $(\text{C}_4)^{2-}$ et le fragment bimétallique $\{[(\text{tpy})\text{Pt}]_2\}^{4+}$. Afin de faciliter l'interprétation de la structure électronique, notre étude a porté sur la structure symétrisée dans le groupe de symétrie D_{2h} , proche de la symétrie expérimentale.³ Ses principales caractéristiques

géométriques modélisées sont données sur la figure 2, elles correspondent à des valeurs standard mesurées dans ce genre de composés.

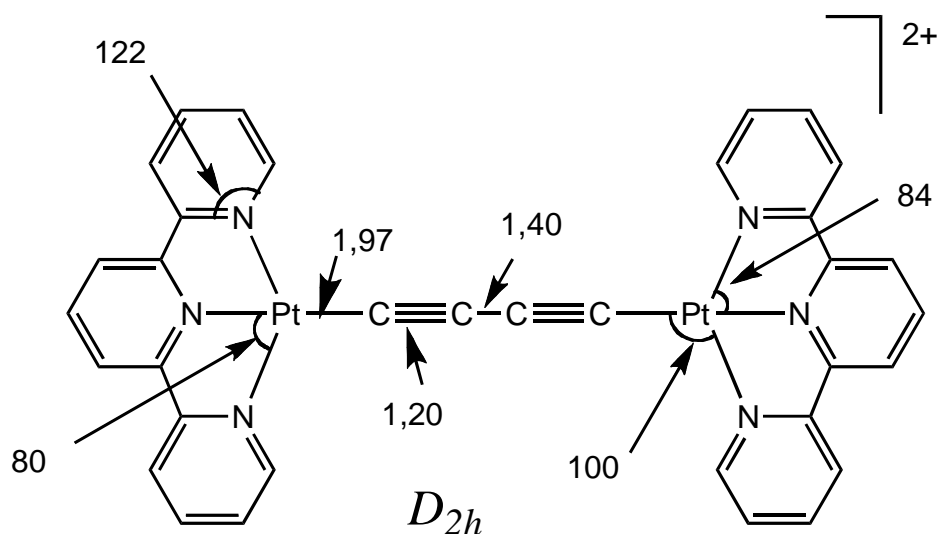


Figure 2 : Principales caractéristiques géométriques du modèle [13-H-C4]. Les distances sont données en Å et les angles en degrés.

La figure 3 présente le diagramme orbitalaire EHT obtenu à partir de l'interaction entre les orbitales frontières du chaînon $(\text{C}_4)^{2-}$ et celles du fragment bimétallique $[\{(t\text{py})\text{Pt}\}_2]^{4+}$. Les charges des fragments ont été choisies arbitrairement afin de respecter la règle de l'octet pour les atomes de carbone du groupement $(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})$.

La combinaison des orbitales atomiques (OA) des atomes de carbone du fragment $(\text{C}_4)^{2-}$ engendre 16 orbitales moléculaires (8 de symétrie σ et 8 de symétrie π). Six d'entre-elles sont susceptibles d'interagir avec le fragment métallique (quatre occupées et deux vacantes pour la charge considérée) (à droite de la figure 3). Elles sont de symétrie $1b_{1u}$, $1b_{2g}$, $1b_{3g}$, $1a_g$, $1b_{2u}$, $1b_{3u}$ dans le groupe de symétrie D_{2h} (respectivement $1\sigma_u$, $1\pi_g$, $2\pi_g$, $1\sigma_g$, $1\pi_u$ et $2\pi_u$ dans le groupe de symétrie $D_{\infty h}$).

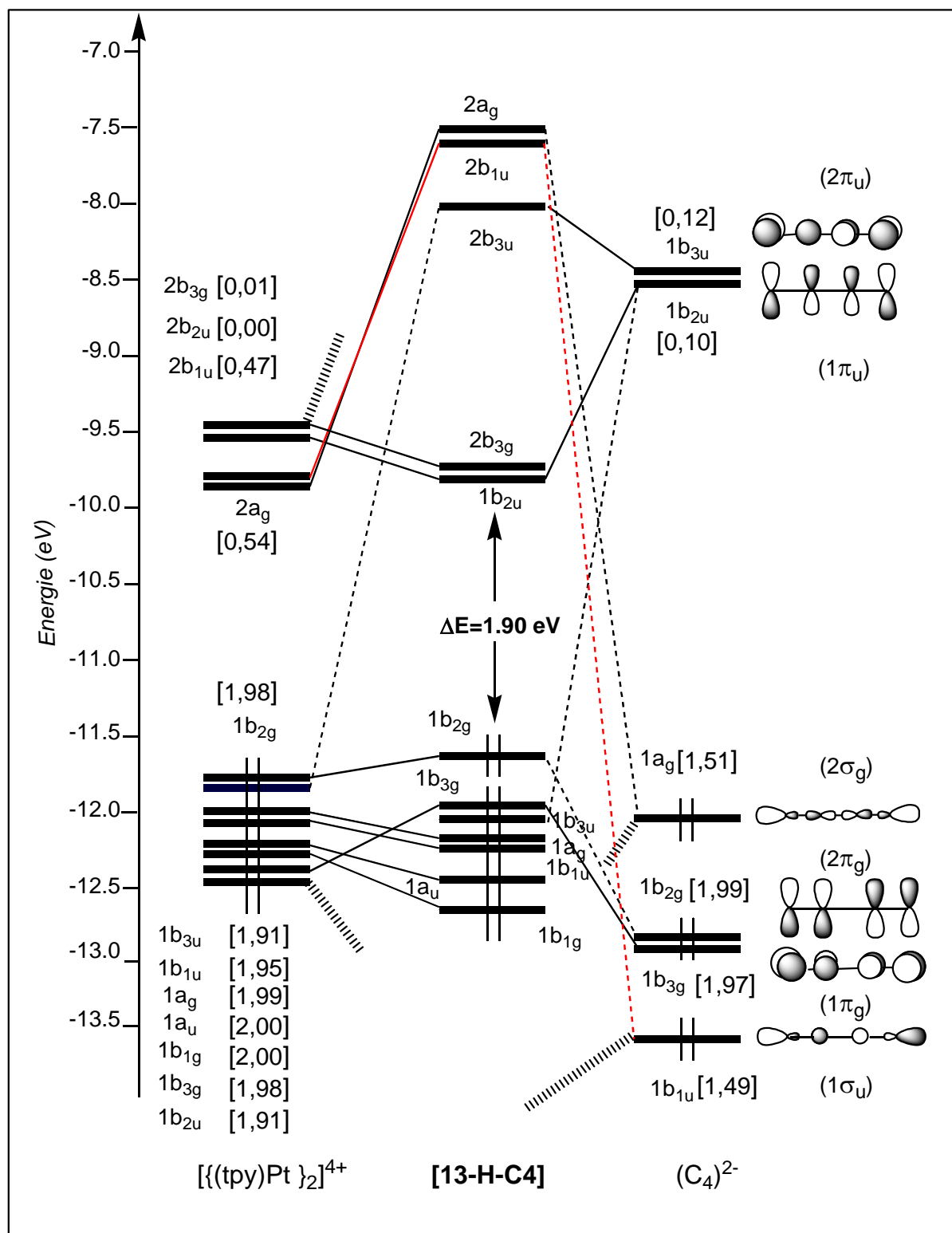


Figure 3 : Diagramme d'interactions orbitales du composé modèle **[13-H-C4]**. Les orbitales sont labellées dans le groupe de symétrie D_{2h} . Les valeurs entre crochets correspondent à l'occupation des orbitales de fragment après interaction.

Chaque fragment métallique $\{[(tpy)Pt]_2\}^{4+}$ est de type ML_3 en T. Une tel fragment ML_3 en T possède généralement comme orbitales frontières (OF), une orbitale hybride radiale σ , une orbitale d de type σ , trois orbitales de type π (2 d et 1 p) et une orbitale de type δ (voir schéma 2).⁴ Dans notre cas, la basse symétrie du fragment due au ligand chélatant terpyridine et son caractère accepteur π font que les orbitales frontières métalliques s'hybrident et sont quelque peu différentes de celles montrées sur le schéma 1, mais elles restent au nombre de six, une OF hybride labellée $2a_2(2\sigma)$ et 5 OF qui sont labellées $1b_1(1\pi)$, $1a_2(1\sigma)$, $1b_2(2\pi)$, $1a_1(1\delta)$ et $2b_2(3\pi)$ (voir figure 4). Le fragment métallique de **[13-H-C4]** est alors constitué de deux entités $\{(tpy)Pt\}^{2+}$ qui sont séparées par une distance égale à 7,7 Å. Une telle distance empêche toute interaction.

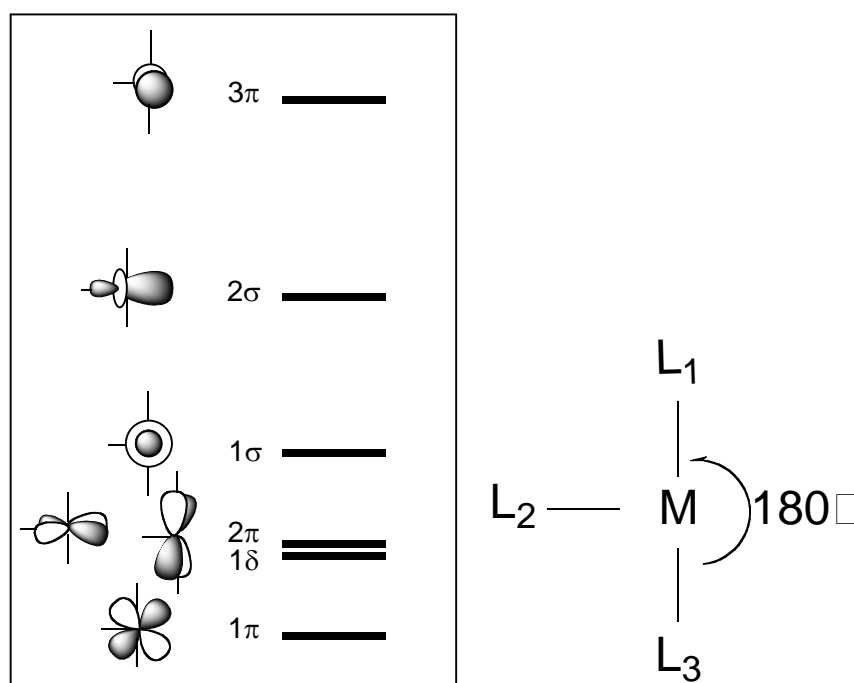


Schéma 2 : Orbitales frontières d'un fragment métallique ML_3 en T.

Les OF du fragment $\{[(tpy)Pt]_2\}^{4+}$ présentées à droite de la figure 4 vont être par conséquent des combinaisons en phase et en opposition de phase des OF de chaque fragment $\{(tpy)Pt\}^{2+}$. Ce fragment possède donc un jeu de 12 orbitales moléculaires qui, labellées en symétrie D_{2h} , sont les orbitales $2b_{1u}$ et $2a_g$ (combinaisons en phase et en opposition de phase des deux orbitales radiales 2σ), $1b_{3u}$ et $1b_{2g}$ (combinaisons en phase et en opposition de phase des deux orbitales 1π), $1b_{3u}$ et $1b_{2g}$ (combinaisons en phase et en opposition de phase des deux orbitales 2π), $2b_{3g}$ et $2b_{2u}$ (combinaisons en phase et en opposition de phase des deux orbitales

3π), $1b_{2u}$ et $1b_{3g}$ (combinaisons en phase et en opposition de phase des deux orbitales 1δ) et $1b_{1u}$ et $1a_g$ (combinaisons en phase et en opposition de phase des deux orbitales 1σ).

Dans le composé **[13-H-C4]** la liaison entre les fragments métallique et carboné est principalement due à une forte interaction σ entre les orbitales métalliques vacantes $2a_g$ et $2b_{1u}$ et les orbitales occupées $1b_{1u}$ et $1a_g$ de l'espaceur $(\text{C}_4)^{2-}$ (voir figure 3). Ceci correspond à une forte donation électronique du fragment $(\text{C}_4)^{2-}$ vers le fragment métallique. Le degré de transfert électronique est indiqué sur la figure 3 au travers de l'occupation des OF considérées après interaction. La liaison σ M-C est renforcée par un faible retour π des OF métalliques occupées vers les orbitales antiliantes acceptrices $2b_{3u}$ et $1b_{2u}$ du fragment $(\text{C}_4)^{2-}$ l'occupation de ces OF après interaction étant respectivement de 0,12 et 0,10. Le large écart énergétique entre les OF occupées du fragment métallique et les orbitales acceptrices de l'espaceur $(\text{C}_4)^{2-}$ limite la contribution du retour π dans la liaison M-C.

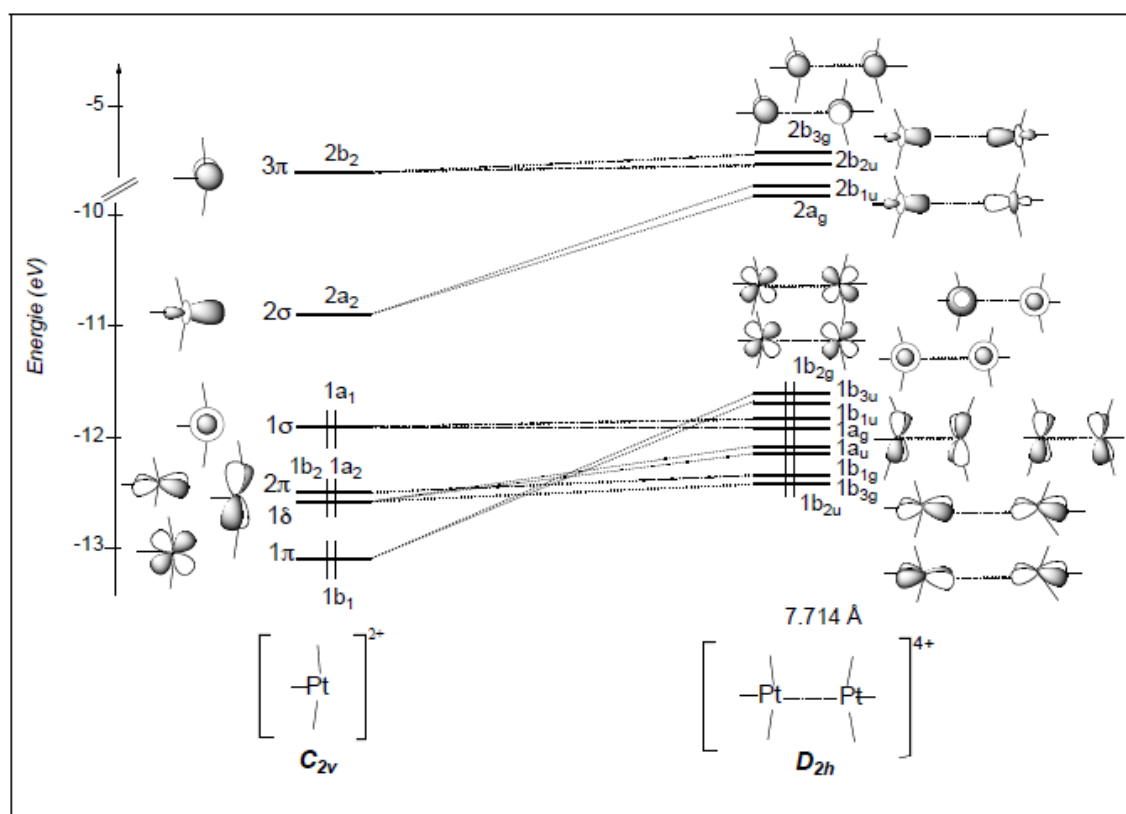


Figure 4 : Orbitales frontières des fragments métalliques $[(t\text{py})\text{Pt}]^{2+}$ et $[(t\text{py})\text{Pt}]_2^{4+}$.

Il est aussi à noter que, comme dans le cas des composés bi-métalliques liés par un pont C₄, précédemment étudiés,⁵ la HOMO (de l'anglais Highest Occupied Molecular Orbital) et la HOMO-1 sont fortement délocalisées sur l'ensemble de la chaîne Pt-C₄-Pt respectivement 75% et 66%. Elles sont antiliantes entre les atomes de platine et le carbone C(α), liantes entre les atomes C(α) et C(β), antiliantes entre les atomes C(β) et C(β'). Les orbitales HOMO et HOMO-1 (3b_{2g} et 1b_{3g}) sont perpendiculaires l'une par rapport à l'autre (voir schéma 3). La LUMO (de l'anglais Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est principalement localisée sur les ligands terpyridines. Il faut noter que l'écart énergétique HOMO-LUMO est important.⁶ C'est attendu puisque les centres métalliques de type ML₄ carré plan, sont saturés électroniquement à 16 électrons.

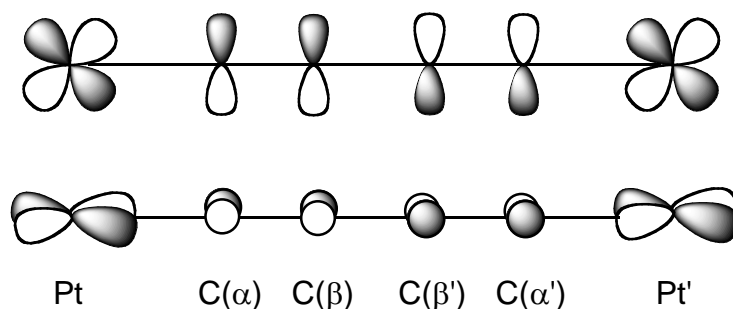


Schéma 3 : HOMO et HOMO-1 du composé [13-H-C4].

Comme nous allons le voir maintenant, ces différentes conclusions qualitatives sont confirmées par une étude menée à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur le modèle [13-H-C4].

b) Étude quantitative – Structure électronique

Des calculs en méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ont été effectués sur le complexe modèle [13-H-C4] de symétrie D_{2h} afin de bien rationaliser sa structure électronique. Les principales données structurales du complexe optimisé sont données dans le tableau 1 et comparées aux valeurs expérimentales disponibles. On note un accord moyen entre les distances inter-atomiques calculées et celles qui sont mesurées par diffraction des rayons X. Par exemple, les distances calculées Pt-C(α), C(α)-C(β), C(β)-C(β') et Pt-N sont respectivement de 1,953, 1,240, 1,351 et 2,040 Å, les valeurs expérimentales

correspondantes étant respectivement de 1,933, 1,197, 1,466 et 2,012 Å. Il semble néanmoins qu'il y ait un problème de résolution structurale, les composés apparentés connus présentant des distances beaucoup plus proches des valeurs calculées. Les légères déviations peuvent être attribuées aussi en partie à la substitution des ligands tertio-butyle par des atomes d'hydrogène. Cependant, il est intéressant de noter que les distances entre les deux atomes de platine sont similaires (voir tableau 1).

Tableau 1 : Principales données structurales de la géométrie expérimentale du composé [13-C4] et de la géométrie optimisée du composé [13-H-C4] de symétrie D_{2h}.

	Géométrie expérimentale [13-C4]	Géométrie optimisée [13-H-C4]
<i>Distances (Å)</i>		
Pt...Pt	7,714	7,727
Pt-C(α)	1,933(12)	1,953
Pt-N	2,012(9)	2,040
Pt-N'	1,959(9)	1,986
C(α)-C(β)	1,197 (13)	1,240
C(β)-C(β')	1,466(3)	1,351
<i>Angles (°)</i>		
N-Pt-C(α)	98,933(4)	99,820
N'-Pt-C(α)	173,867(13)	180
Pt-C(α)-C(β)	173,867(13)	180
C(α)-C(β)-C(β')	178,702(17)	180

Les orbitales frontières calculées pour le composé [13-H-C4] optimisé sont représentées sur la figure 5. Les orbitales LUMO et LUMO+1 sont principalement localisées sur les ligands terpyridine (3% C₄ et 5% Pt₂ pour la LUMO et 7% C₄ et 8% Pt₂ pour la LUMO+1). Les HOMO et HOMO-1 sont principalement localisées sur les atomes de platine et la chaîne carbonée (66% C₄ et 16% Pt₂ pour la HOMO et 78% C₄ et 19% Pt₂ pour la HOMO-1). Elles sont antiliantes entre les atomes métalliques et les atomes de carbone, ainsi

qu'entre les atomes de carbone C(β) et l'atome de carbone C(β') et liantes entre l'atome de carbone C(α) et l'atome de carbone C(β).

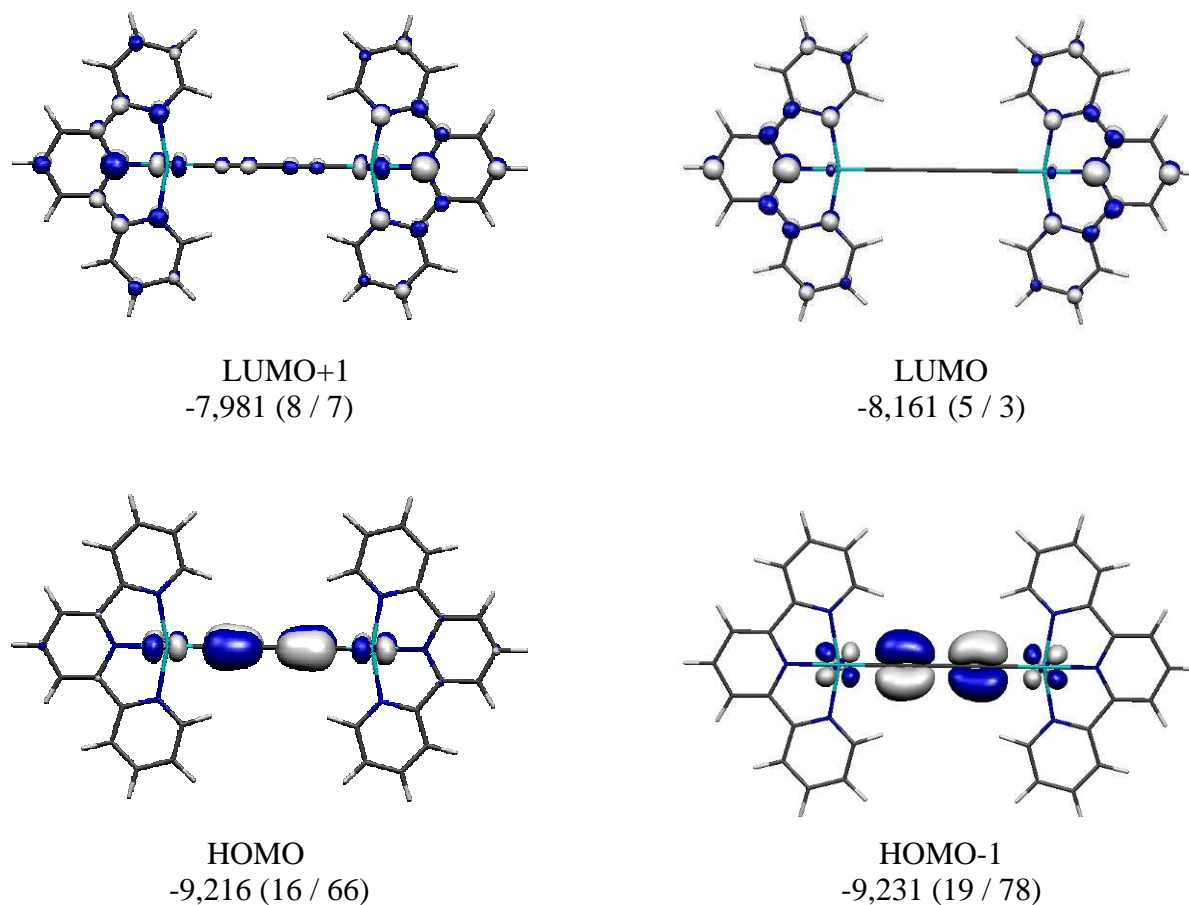


Figure 5 : Orbitales frontières du modèle **[13-H-C4]** obtenues en DFT. Les énergies (eV) et les pourcentages des contributions métal (à gauche) / chaînons carbonés (à droite) sont donnés entre parenthèses.

Afin de voir si les orbitales frontières sont perturbées par les substituants portés par les ligands terpyridine et de mieux comprendre les propriétés spectroscopiques mesurées expérimentalement, nous avons entrepris une étude théorique quantitative sur le complexe modèle **[13-CH₃-C4]**, afin de voir l'effet de la substitution de trois atomes d'hydrogène par trois groupements méthyle, sachant que le complexe expérimental porte des groupements tertio-butyle.

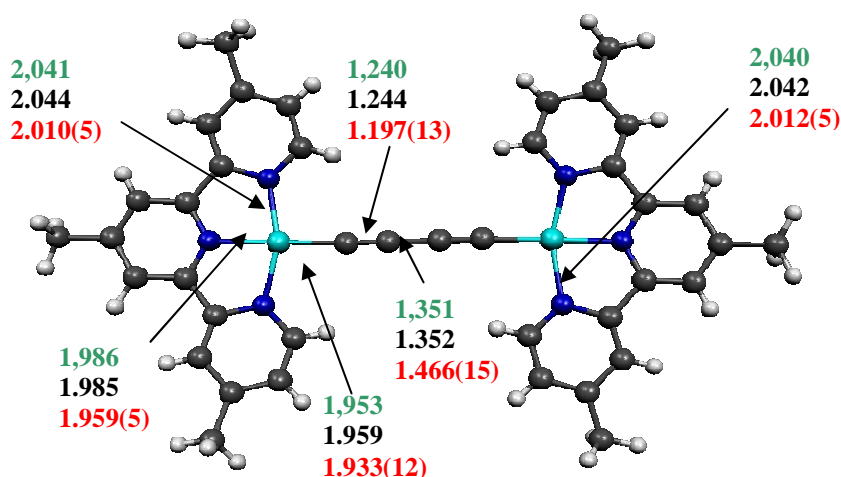


Figure 6 : Principales distances calculées pour les composés $[\mathbf{13}\text{-CH}_3\text{-C4}]$ (en noir), $[\mathbf{13}\text{-H-C4}]$ (en vert) et $[\mathbf{13}\text{-C4}]^3$ (en rouge) (distances en Å).

Les principales données structurales du complexe optimisé $[\mathbf{13}\text{-CH}_3\text{-C4}]$ sont données sur la figure 6 et comparées au modèle $[\mathbf{13}\text{-H-C4}]$ et aux valeurs expérimentales disponibles pour $[\mathbf{13}\text{-C4}]$. On note à nouveau un accord moyen entre les distances inter-atomiques calculées et celles mesurées par diffraction des rayons X pour $[\mathbf{13}\text{-C4}]$. Par exemple, les distances calculées Pt-C(α), C(α)-C(β), C(β)-C(β') et Pt-N sont respectivement de 1,959, 1,244, 1,352 et 2,044 Å à comparer aux valeurs expérimentales correspondantes qui sont respectivement de 1,933, 1,197, 1,466 et 2,012 Å. En fait, la géométrie de $[\mathbf{13}\text{-CH}_3\text{-C4}]$ est très proche de celle de $[\mathbf{13}\text{-H-C4}]$.

Les orbitales HOMO, HOMO-1, LUMO et LUMO+1 de $[\mathbf{13}\text{-CH}_3\text{-C4}]$ sont représentées sur la figure 7. Les LUMO et LUMO+1 sont principalement localisées sur les ligands terpyridine (0% C₄ et 0% Pt₂ pour la LUMO et 0% C₄ et 6% Pt₂ pour la LUMO+1), tandis que les HOMO et HOMO-1 sont principalement localisées sur les atomes de platine et la chaîne carbonée (75% C₄ et 12% Pt₂ pour la HOMO et 69% C₄ et 4% Pt₂ pour la HOMO-1). Elles sont antiliantes entre les atomes métalliques et les atomes de carbone, ainsi qu'entre les atomes C(β) et C(β') et liantes entre C(α) et C(β).

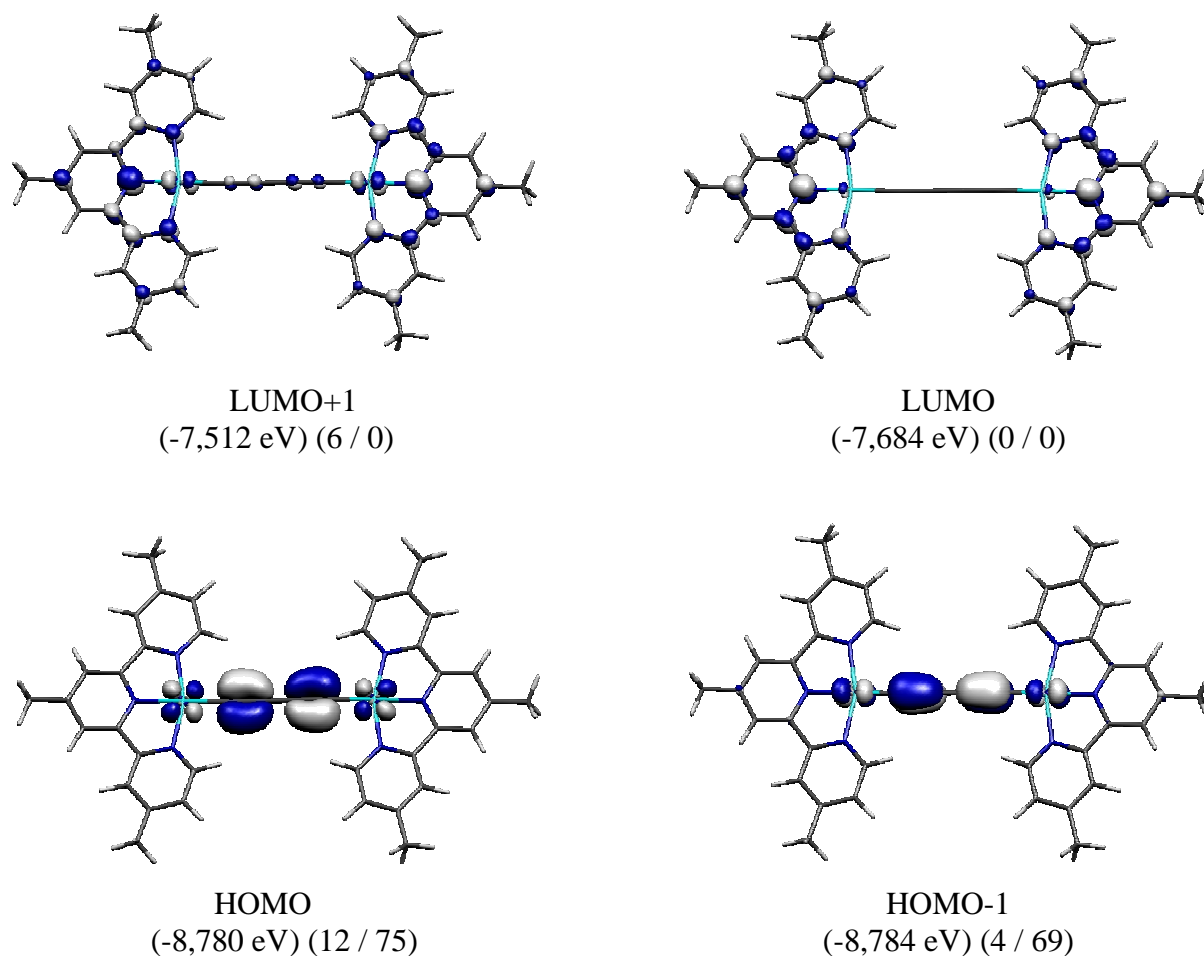


Figure 7 : Orbitales frontières du modèle [13-CH3-C4] obtenues en DFT. Les énergies et les pourcentages des contributions du métal (à gauche) / chaînons carbonés (à droite) sont donnés entre parenthèses.

c) Étude quantitative - Effet de la rotation des fragments métalliques.

Afin de tenter de comprendre l'effet de la rotation des groupements métalliques l'un par rapport à l'autre, nous avons entrepris une étude quantitative à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur les modèles [13-H-C4] et [13-CH₃-C4]. L'angle dièdre entre les plans formés par les deux fragments terpyridine est presque nul dans la structure du complexe [13-C4] obtenue par diffraction des rayons X.³ Néanmoins, les molécules présentent une quasi libre rotation des fragments métalliques en solution à température ambiante (d'après les données RMN).³ Les spectres UV-visible de chaque rotamère doivent être différents, les transitions électroniques étant très sensibles à de petits changements de géométrie. Les spectres expérimentaux sont donc une superposition des spectres de chacun des rotamères.

Nous avons donc considéré plusieurs géométries un départ présentant un angle dièdre entre les deux fragments terpyridine, variant de 0° à 90° .

L'énergie totale électronique en fonction de l'angle dièdre entre les deux ligands terpyridine est représentée sur la figure 8 pour les modèles **[13-H-C4]** et **[13-CH₃-C4]**. On note que l'énergie pour ces deux modèles diminue quand augmente l'angle dièdre entre les deux fragments terpyridine. Dans les deux cas, le rotamère où l'angle dièdre est de 90° est calculé être le plus stable. 0,078eV et 0,088eV séparent respectivement les modèles **[13-H-C4-0]** et **[13-H-C4-90]** et **[13-CH₃-C4-0]** et **[13-CH₃-C4-90]**. Les premiers sont représentées sur la figure 8.

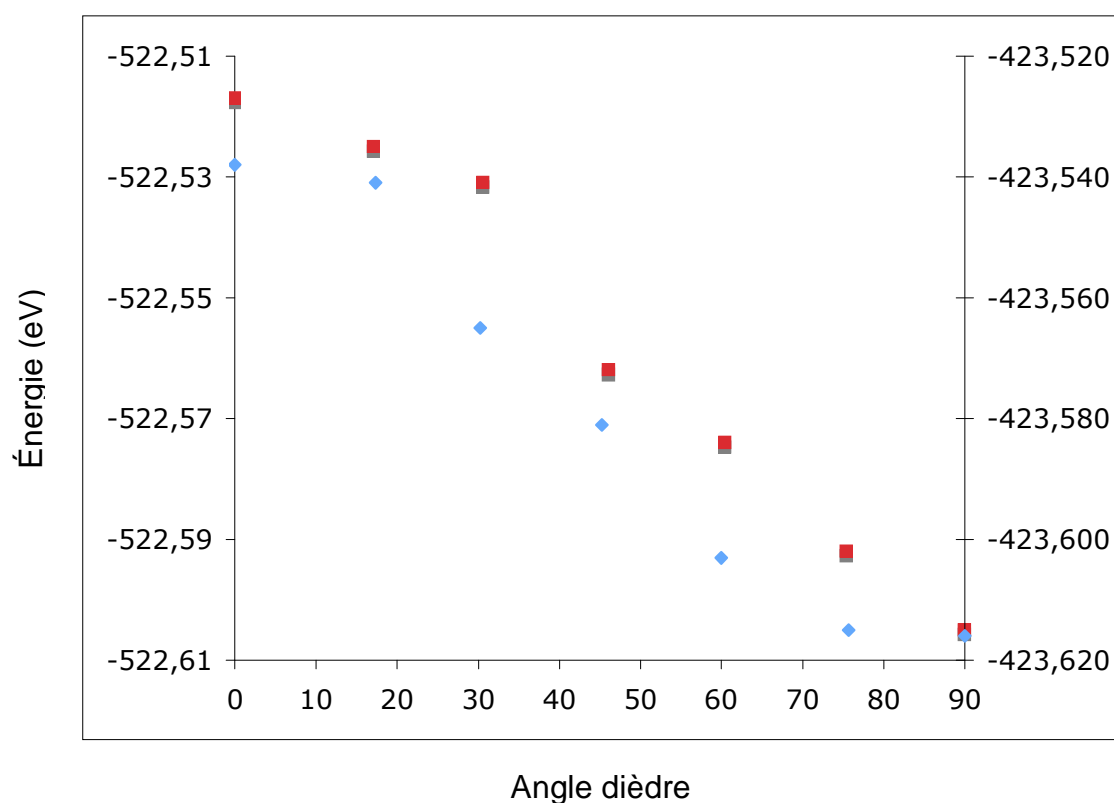


Figure 8 : Courbe de variation de l'énergie électronique totale des complexes **[13-H-C4]** (en bleu) et **[13-CH₃-C4]** (en rouge) en fonction de la rotation.

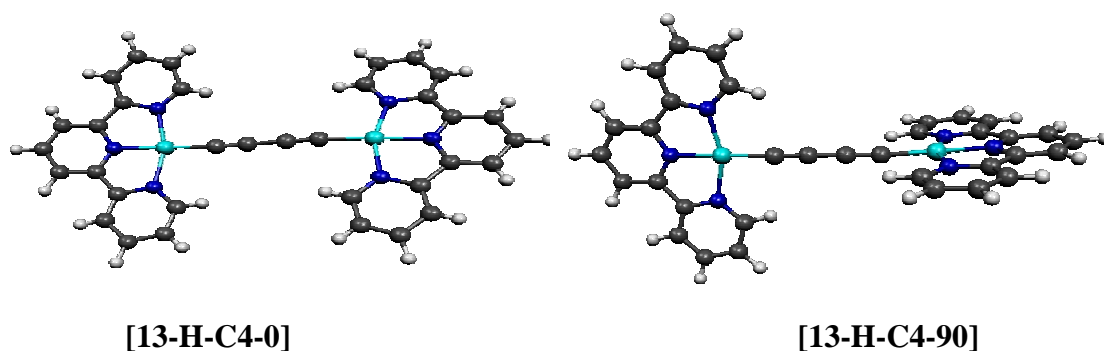


Figure 9 : Géométries optimisées des rotamères [13-H-C4-0] et [13-H-C4-90].

Pour terminer, afin de comparer la structure électronique des complexes [13-CH₃-C4] en fonction de l'angle dièdre entre les deux ligands terpyridine, nous avons construit les diagrammes DFT d'OM pour les valeurs de 0, 45 et 90° (figure 9). De manière générale, les valeurs de l'écart HOMO-LUMO restent importantes et augmentent avec l'angle dièdre. Mais qualitativement, la structure électronique reste la même.

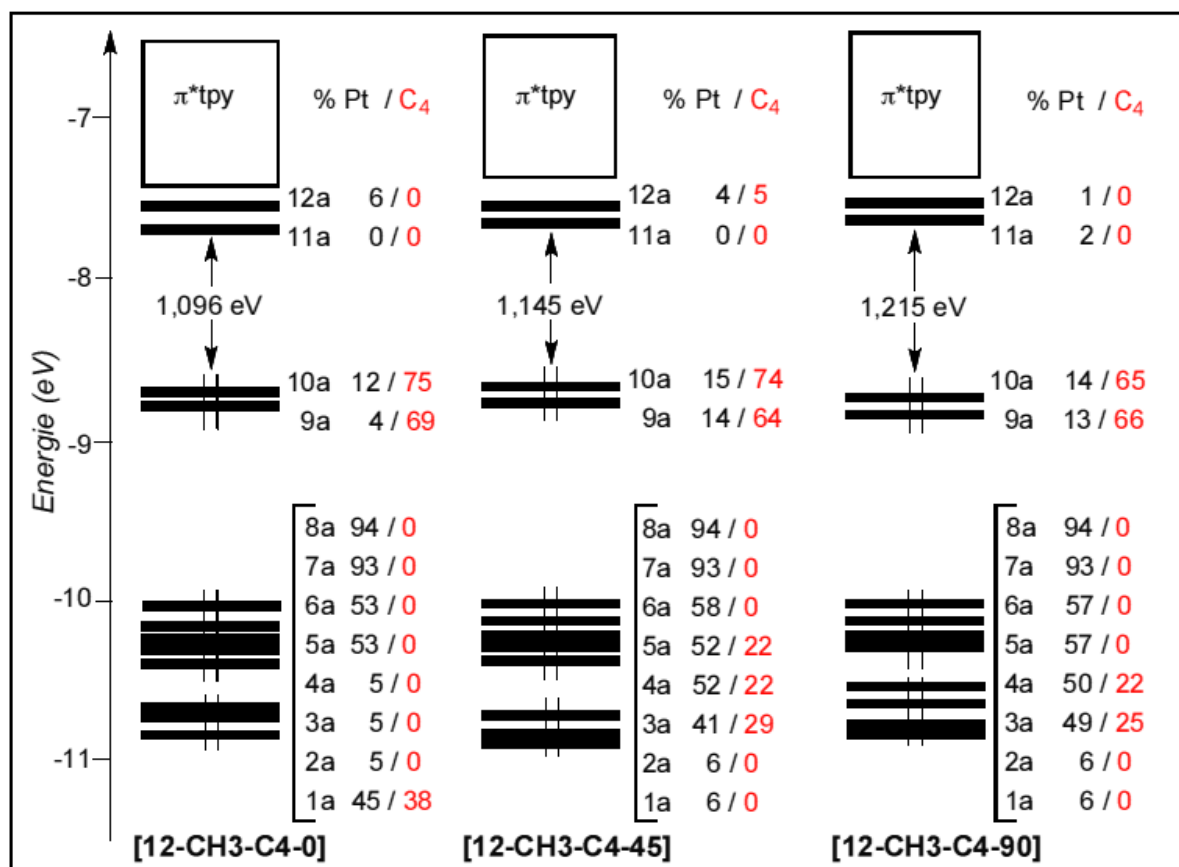


Figure 10 : Diagrammes DFT d'OM des modèles [13-CH₃-C4-0], [13-CH₃-C4-45] et [13-CH₃-C4-90].

Références

1. a) Szafert, S.; Gladysz J. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4175; **2006**, *106*, PR1. b) Bruce, M. I.; Low, P. J. *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *50*, 179.
2. Voir par exemple : a) Lang, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547. b) Bunz, U. H. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 969. c) Bruce, M. I. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 91. d) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 431.
3. Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.C.; Zhu N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 12.
4. Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley : New York, **1985**, p. 339.
5. Bruce, M. I.; Low, P. J.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Best, S. P.; Heath, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1949.
6. Voir par exemple a) Wong, K. M.-C.; Lam, S. C.-F.; Ko, C.-C.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W.; Roué, S.; Lapinte, C.; Fathallah, S.; Costuas, K.; Kahlal, S.; Halet, J.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *42*, 22. b) Coat, F.; Paul, F.; Lapinte, C.; Toupet, L.; Costuas, K.; Halet, J.-F. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 368. c) Le Guennic, B.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Nervi, C.; Paterson, M. A. J.; Fox, M. A.; Roberts R. L.; Albesa-Jové, D.; Puschmann, H.; Howard, J. A. K.; Low, P. J. *C. R. Chimie.* **2005**, *8*, 1883.

TROISIEME CHAPITRE

Étude théorique des complexes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ ($n = 1-4$)

I. Introduction

Le mode de liaison et la structure électronique du complexe $[(\text{tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(\text{tpy})]^{2+}$, [13-H-C4], a été décrit en détail dans le précédent chapitre. On se propose ici d'analyser les changements au niveau de la géométrie et de la structure électronique induits par l'allongement ou le raccourcissement de la chaîne carbonée conjuguée. La nature des orbitales frontières sera particulièrement étudiée, les propriétés optiques de cette série de complexes y sont en effet directement corrélées. Dans un premier temps, une étude qualitative par la méthode EHT est effectuée sur des complexes modèles. Des résultats plus quantitatifs obtenus par la DFT seront ensuite détaillés, en particulier les géométries optimisées et la nature et l'énergie des orbitales frontières en fonction du nombre des atomes carbone de la chaîne organique.

II. Étude théorique des complexes modèles $[(\text{tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(\text{tpy})]^{2+}$ ($n = 1-4$)

a) *Étude qualitative*

Afin de comprendre les changements liés à l'allongement d'une chaîne poly-yne, nous prendrons dans un premier temps le cas le plus simple où les groupements terminaux sont des atomes d'hydrogène. Les diagrammes énergétiques des composés $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-H}$ pour n allant

de 1 à 4 sont représentés sur la figure 1. Les écarts énergétiques HOMO-LUMO diminuent nettement avec l'allongement de la chaîne, allant de 6,55 eV pour $n = 1$ à 3,11 eV pour $n = 4$. Cette diminution de l'écart HOMO-LUMO est la fois due à la déstabilisation des HOMO et la stabilisation des LUMO. Autrement dit, le caractère liant des HOMO et le caractère antiliant des LUMO diminuent lorsque la chaîne de carbone s'allonge. Rappelons que pour une chaîne infinie, cet écart HOMO-LUMO ne s'annule pas en raison d'une instabilité de Peierls.

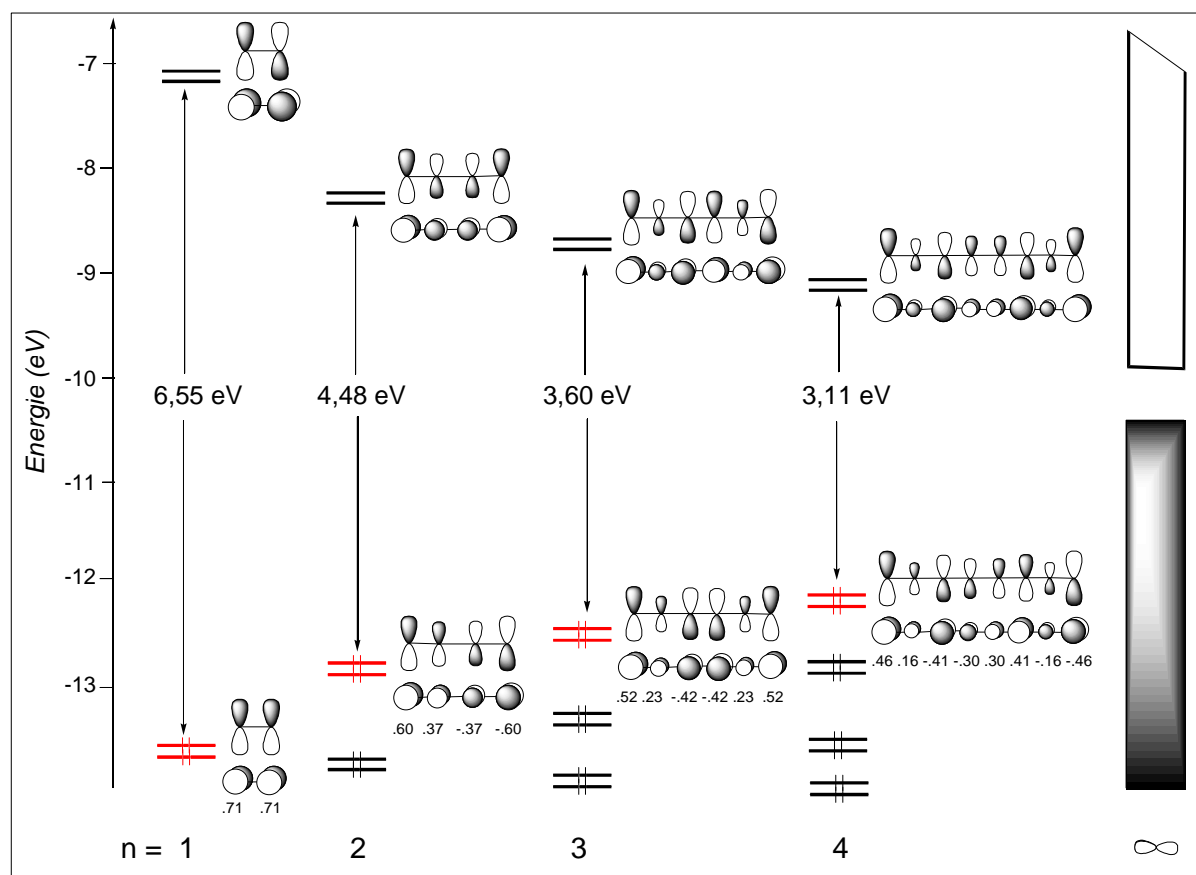


Figure 1 : Orbitales moléculaires des composés $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-H}$ ($n = 1-\infty$). Les coefficients atomiques sont donnés pour les orbitales HOMO.

Que se passe-t'il lorsque des groupements métalliques sont mis à la place des atomes d'hydrogène ? Comment évoluent les niveaux énergétiques des orbitales frontières HOMO et HOMO-1 ?

Nous avons refait la même étude qualitative en remplaçant les atomes d'hydrogène par des groupements métalliques Pt(tpy). On s'attend à une perturbation de la structure électronique, en particulier pour les orbitales HOMO et HOMO-1 de type π de la chaîne qui peuvent maintenant interagir avec les orbitales frontières de même symétrie des groupements métalliques terminaux. Cette interaction est représentée sur le schéma 1. La combinaison antiliante de cette interaction conduit aux orbitales HOMO et HOMO-1 des complexes (tpy)-Pt-C_{2n}-Pt(tpy). D'après la théorie des perturbations,¹ l'importance de cette interaction est directement proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement S_{ij} entre les orbitales frontières et à l'inverse de leur différence d'énergie $E_i - E_j$, c'est-à-dire $S_{ij}^2 / E_i - E_j$. Un calcul effectué par la méthode EHT conduit aux valeurs reportées dans le tableau 1 pour l'interaction entre les HOMO et HOMO-1 de fragments (tpy)Pt...Pt(tpy) et C_{2n} ($n = 1-4$).

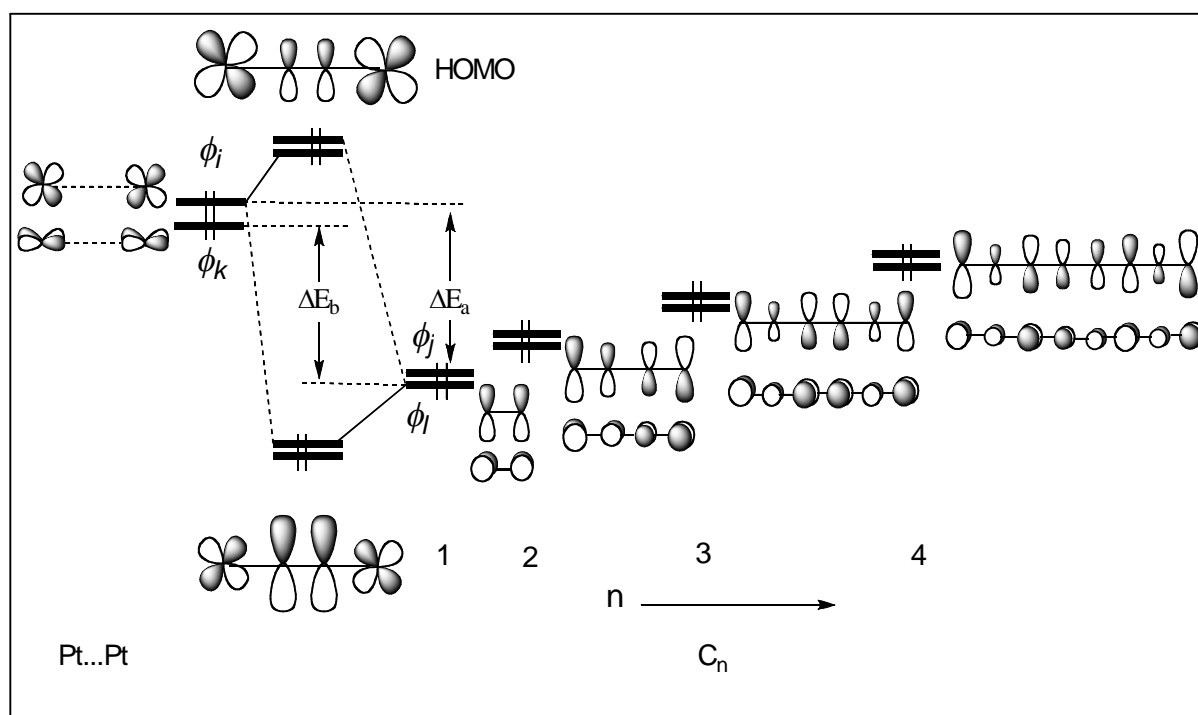


Schéma 1: Interaction qualitative entre les HOMO et HOMO-1 des fragments (tpy)Pt...Pt(tpy) et C_{2n} ($n = 1-4$).

Tableau 1 : Interactions orbitales entre HOMO et HOMO-1 des fragments $(\text{tpy})\text{Pt}\dots\text{Pt}(\text{tpy})$ et C_{2n} ($n = 1-4$) pour les complexes [13-H-C2], [13-H-C4], [13-H-C6] et [13-H-C8].

Modèle	[13-H-C2]	[13-H-C4]	[13-H-C6]	[13-H-C8]
ΔE_a	1,929	1,224	0,908	0,697
ΔE_b	1,559	0,942	0,630	0,451
S_{ij}	0,017	0,014	0,012	0,011
S_{kl}	0,015	0,013	0,011	0,01
$S_{ij}^2/\Delta E_a$ ($\cdot 10^{-4}$)	1,498	1,601	1,586	1,736
$S_{kl}^2/\Delta E_b$ ($\cdot 10^{-4}$)	1,443	1,794	1,920	2,217
E (HOMO), eV	-11,629	-11,647	-11,662	-11,673
E (HOMO-1), eV	-11,999	-11,966	-11,940	-11,919

D'après les calculs, la HOMO est très légèrement stabilisée, tandis que la HOMO-1 est légèrement déstabilisée lorsque la chaîne de carbone s'allonge. Les diagrammes d'orbitales moléculaires des modèles [13-H-C2], [13-H-C4], [13-H-C6] et [13-H-C8] de symétrie D_{2h} , sont représentés sur la figure 2. De façon un peu surprenante, l'écart HOMO-LUMO est à peu près constant quelle que soit la longueur de la chaîne de carbone puisque'il passe respectivement de 1,84 eV à 1,90 eV, 1,86 eV et 1,87 eV pour les composés [13-H-C2], [13-H-C4], [13-H-C6] et [13-H-C8]. Les HOMO sont fortement délocalisées sur l'ensemble de la chaîne Pt-C_n-Pt et les LUMO sont principalement localisées sur les ligands terpyridine.

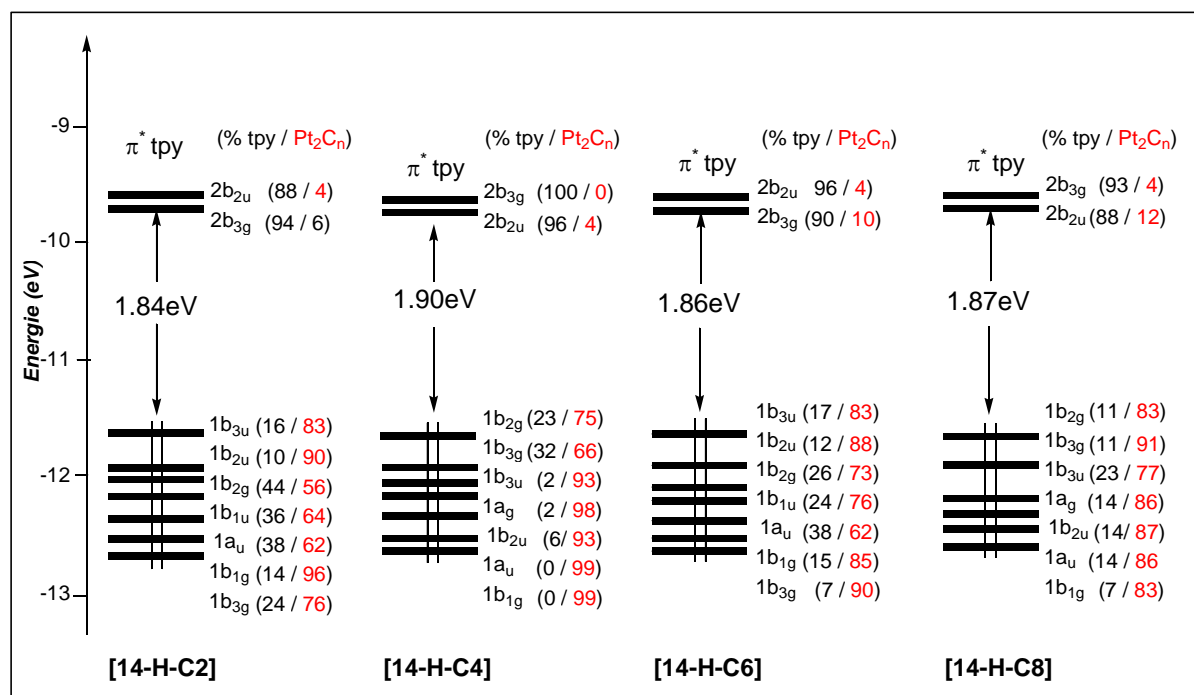


Figure 2 : Diagrammes EHT d'orbitales moléculaires des composés modèles [13-H-C2], [13-H-C4], [13-H-C6] et [13-H-C8]. Les orbitales sont labellées dans le groupe de symétrie D_{2h} . Les pourcentages tpy et Pt_2C_{2n} ($n = 1-4$) sont donnés entre parenthèses.

b) Étude quantitative - Optimisation de géométrie

Les géométries des complexes [13-H-C2n] pour n allant de 1 à 4 ont été optimisées à l'aide de la méthode DFT (voir annexe 2). La symétrie D_{2h} a été imposée aux structures sauf pour [13-H-C2] pour lequel un encombrement stérique entre les ligands terpyridine empêche au système d'être plan. Dans ce cas, la symétrie est C_2 .

Les principales données structurales des complexes optimisés sont données dans les tableaux 2 et 3. Les valeurs expérimentales pour les composés [13-C2n] y sont reportées pour comparaison. Les distances entre les atomes de platine et les atomes d'azote des ligands terpyridine sont bien reproduites avec des variations maximales de l'ordre de 0,03 Å par rapport aux données expérimentales. Les distances Pt...Pt sont remarquablement bien reproduites avec une erreur de moins de 0,4% sur des distances allant de 5,2 à 12,8 Å. On notera néanmoins que les longueurs de liaison entre les atomes formant cette chaîne sont en moins bon accord avec les données expérimentales.

Tableau 2 : distances interatomiques (Å) calculées pour les géométries optimisées [13-H-C2], [13-H-C4], [13-H-C6], [[13-H-C8], [13-CH₃-C2], [13-CH₃-C4], [13-CH₃-C6] et [13-CH₃-C8], comparées aux valeurs expérimentales disponibles pour [13-C2], [13-C4], [13-C6] et [13-C8]. Les distances Pt-N, Pt-N', Pt-N'' et C(α)-C(β) ont été moyennées si elles ne sont pas équivalentes par symétrie.

Modèle	Pt...Pt	Pt-N	Pt-N'	Pt-N''	Pt-C(α)	C(α)-C(β)	C(β)-C(γ)	C(γ)-C(δ)	C(δ)-C(δ')
[13-H-C2]	5,185	2,044	1,991	2,045	1,971	1,244	/	/	/
[13-CH ₃ -C2]	5,182	2,044	1,991	2,043	1,971	1,243	/	/	/
[13-C2] _{RX}	5,164	2,001(5)	1,974(4)	2,009(5)	2,026(5)	1,117(11)	/	/	/
[13-H-C4]	7,737	2,040	1,986	2,041	1,953	1,240	1,351	/	/
[13-CH ₃ -C4]	7,755	2,044	1,986	2,042	1,960	1,242	1,352	/	/
[13-C4] _{Opt}	7,735	2,040	1,984	2,039	1,954	1,239	1,351	/	/
[13-C4] _{RX}	7,714	2,011(9)	1,959(9)	2,011(9)	1,933(12)	1,197(13)	1,466(3)	/	/
[13-H-C6]	10,297	2,042	1,986	2,042	1,947	1,242	1,340	1,240	/
[13-CH ₃ -C6]	10,305	2,041	1,986	2,041	1,950	1,242	1,341	1,240	/
[13-C6] _{RX}	10,262	2,019(7)	1,970(7)	1,978(8)	1,988(9)	1,170(10)	1,379(11)	1,234(11)	/
[13-H-C8]	12,857	2,043	1,985	2,042	1,944	1,243	1,335	1,242	1,328
[13-CH ₃ -C8]	12,838	2,032	1,957	2,030	1,937	1,228	1,357	1,220	1,360
[13-C8] _{RX}	12,834	2,033(9)	1,951(8)	2,033(9)	1,935(13)	1,210(16)	1,382(16)	1,192(13)	1,401(2)

Tableau 3 : Principaux angles (en degrés) calculés pour les géométries optimisées [13-H-C2], [13-H-C4], [13-H-C6], [13-H-C8], [13-CH₃-C2], [13-CH₃-C4], [13-CH₃-C6] et [13-CH₃-C8] comparés aux valeurs expérimentales de [13-C2], [13-C4], [13-C6] et [13-C8]. Les angles ont été moyennés si elles ne sont pas équivalentes par symétrie.

Modèle	N-Pt-C(α)	Pt-C(α)-C(β)	N-Pt-N'	N'-Pt- N''	C(α)-C(β)-C(γ)	C(β)-C(γ)-C(δ)	C(γ)-C(δ)-C(δ')
[13-H-C2]	100,75	177,95	79,98	79,91	/	/	/
[13-CH ₃ -C2]	99,80	177,70	79,80	79,80	/	/	/
[13-C2] _{RX}	99,81(19)	175,86(4)	80,43(18)	80,18(18)	/	/	/
[13-H-C4]	99,82	180	80,18	80,18	180	/	/
[13-CH ₃ -C4]	99,65	178,47	79,96	79,81	179,72	/	/
[13-C4] _{Opt}	99,31	176,98	79,97	79,84	179,68	/	/
[13-C4] _{RX}	98,93(4)	173,87(13)	80,44(4)	79,85(4)	178,70(17)	/	/
[13-H-C6]	99,81	180,00	80,19	80,19	180,00	180,00	/
[13-CH ₃ -C6]	99,93	179,87	80,06	79,94	179,96	179,95	/
[13-C6] _{RX}	96,55(3)	173,23(13)	80,26(3)	80,27(3)	175,48(3)	175,77(12)	/
[13-H-C8]	99,80	180,00	80,20	80,20	180,00	180,00	180,00
[13-CH ₃ -C8]	99,89	179,24	80,00	79,85	179,51	177,64	179,64
[13-C8] _{RX}	99,34(4)	178,55(13)	80,19(4)	79,86(5)	179,59(16)	177,07(12)	179,13(19)

Ceci est en partie dû à des difficultés de résolution de structure à partir des densités obtenues par diffraction sur des chaînes conjuguées portant des atomes lourds. Par exemple, la distance $\text{C}\equiv\text{C}$ mesurée dans **[13-C2]** est de 1,117(11) Å.² Elle est anormalement courte, les distances reportées dans la littérature pour des composés analogues de type $[\text{Pt}]-\text{C}\equiv\text{C}-[\text{Pt}]$ vont de 1,180 à 1,220 Å.³ Les angles sont remarquablement bien reproduits (voir tableau 3) avec des déviations de moins d'un degré sur les angles qui ne sont pas imposés par symétrie.

L'évolution des distances $\text{Pt}-\text{C}\alpha$ calculées pour la série **[13-H-C2n]** montre une légère diminution de 1,978 Å à 1,944 Å lorsque de l'allongement de la chaîne. Le reste des distances n'est pas notablement affecté par l'allongement de la chaîne carbonnée.

c) Étude quantitative - Étude orbitale

Les diagrammes d'orbitales moléculaires des différents complexes **[13-H-C2]**, **[13-H-C4]**, **[13-H-C6]** et **[13-H-C8]** ont ensuite été analysés. Ils sont présentés sur la figure 3. On remarque que si les LUMO restent constantes en énergie, les HOMO sont assez fortement déstabilisées lorsque la chaîne de carbone s'allonge. Ceci entraîne une diminution de l'écart HOMO-LUMO^4 qui passe respectivement de 1,307 eV à 1,050 eV, 0,896 eV et 0,784 eV pour les composés **[13-H-C2]**, **[13-H-C4]**, **[13-H-C6]** et **[13-H-C8]**.

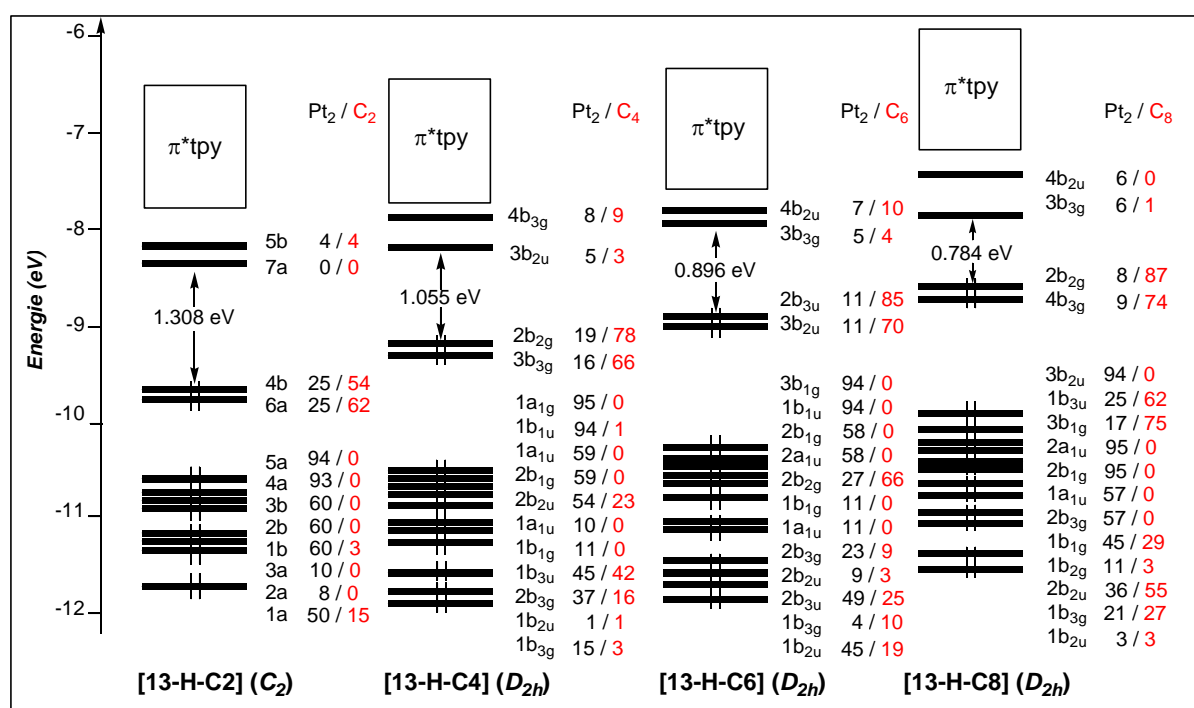


Figure 3 : Diagrammes d'OM des composés **[13-H-C2]**, **[13-H-C4]**, **[13-H-C6]** et **[13-H-C8]**.

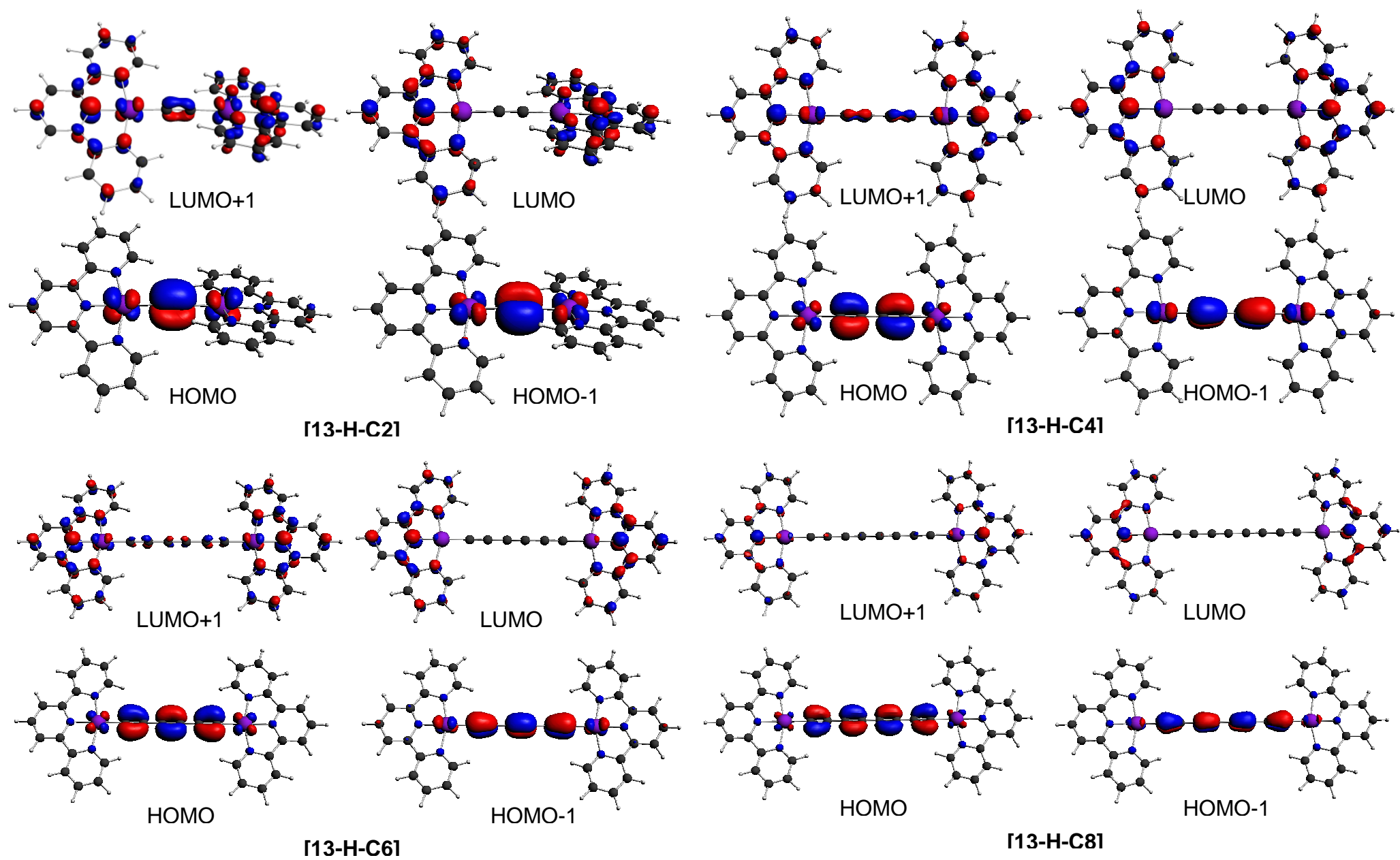


Figure 4 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 des composés [13-H-C2], [13-H-C4], [13-H-C6] et [13-H-C8].

Comme montré sur la figure 4, les HOMO de ces quatre complexes sont principalement localisées sur les atomes de platine et la chaîne carbonée. Elles sont antiliantes Pt-C, antiliantes entre les atomes de carbone liés par des simples liaisons et liantes entre les carbones liés par des triples liaisons. Quant aux LUMO de ces complexes, elles sont quasi exclusivement localisées sur les ligands terpyridine. C'est pourquoi leur énergie ne change quasiment pas lorsque la chaîne de carbone s'allonge.

Références

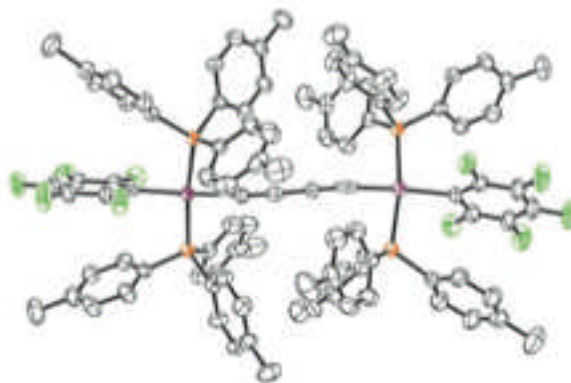
1. Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley : New York, **1985**, chap. 3, p. 26.
2. Yam, V. W.W. ; Wong, K. M.C. ; Zhu N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 12.
3. a) Ogawa, H.; Omitsuka, K.; Joh, T.; Takahashi, S.; Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Organometallics* **1988**, *7* 2257. b) Sunkel, K.; Birk, U.; Robl, C. *Organometallics* **1994**, *13*, 1679.
4. a) Eastmond, R.; Johnson, T. R.; Walton, D. R. M. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4601. b) Che, C. M.; Chao, H. Y.; Miskowski, V. M.; Li, Y.; Cheung, K. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4985. c) Lu, W.; Xiang, H. F. ; Zhu, N.; Che, C. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2343.

QUATRIEME CHAPITRE

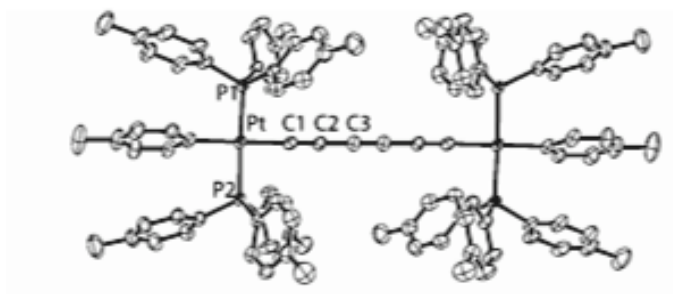
Étude théorique des complexes $\text{tol}(\text{p-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Pt}(\text{p-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ ($n = 1-4$)

I. Introduction

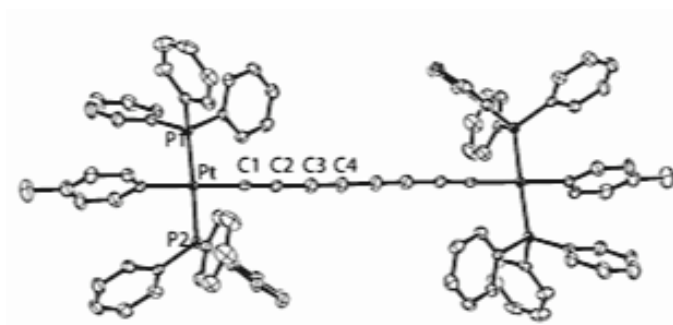
Le groupe de J. A. Gladysz s'intéresse depuis longtemps à la caractérisation et à la synthèse des composés organométalliques à ligands carbonés.¹ Plusieurs d'entre eux ont déjà fait l'objet d'études théoriques au sein du laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes.² Récemment, ce groupe a synthétisé et caractérisé par diffraction des rayons X tout un ensemble de composés de formule $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ [**14-C2n**] pour des valeurs de n allant de 2 à 14.³ Ces composés ont fait l'objet d'une étude théorique.⁴ Des composés apparentés contenant ce genre de squelette ont également été caractérisés.⁵ De façon intéressante, ces espèces possèdent un squelette $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}$ analogue à celui rencontré dans les composés de Yam $[(^t\text{Bu-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu-tpy})]^{2+}$ [**13-C2n**] étudiés dans les chapitres précédents. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier la structure électronique des composés possédant les chaînes les plus courtes, $\text{C}_6\text{F}_5(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{C}_6\text{F}_5$ [**14-C4-F**], $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ [**14-C6**] et $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ [**14-C8**] (schéma 1), et de la comparer à celle des complexes [**13-C2n**], afin d'analyser l'effet des ligands attachés aux atomes métalliques, $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})$ et $(^t\text{Bu-tpy})$.



[14-C4-F]



[14-C6]



[14-C8]

Schéma 1 : Structure expérimentale des composés $\text{C}_6\text{F}_5(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{C}_6\text{F}_5$ [14-C4-F], $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ [14-C6] et $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ [14-C8] obtenus par diffraction des rayons X.

Dans ce chapitre, nous étudions donc plus particulièrement les complexes $\text{C}_6\text{F}_5(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{C}_6\text{F}_5$ [14-C4-F], $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ [14-C6] et $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ [14-C8] à l'aide des méthodes de Hückel étendue (EHT)

et de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour tenter de rationaliser leur structure électronique. Nous avons également étendu notre étude au complexe hypothétique $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})-\text{Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ [**14-C2**]. Si ce complexe n'a pas encore été caractérisé, des complexes analogues comme $\text{I}(\text{PMe}_3)\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{Pt}(\text{PMe}_3)\text{I}$ ou $\text{Cl}(\text{PPH}_3)_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{Pt}(\text{PPH}_3)_2-\text{Cl}$ ont été caractérisés.^{6,7}

II. Étude théorique des complexes modèles $\text{Ph}(\text{H}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(\text{H}_3\text{P})_2\text{Ph}$ ($n = 1-4$)

a) Étude qualitative

Nous avons voulu comprendre l'effet de l'allongement des chaînons carbonés sur les propriétés géométriques et électroniques de ce genre de complexes possédant des fragments $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}$. Pour cela, des calculs d'orbitales moléculaires (OM) à l'aide de la méthode de Hückel étendue (EHT) ont été réalisés sur les complexes modèles $\text{Ph}(\text{H}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pt}(\text{H}_3\text{P})_2\text{Ph}$ [**14-H-C2**], $\text{Ph}(\text{H}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{Pt}(\text{H}_3\text{P})_2\text{Ph}$ [**14-H-C4**], $\text{Ph}(\text{H}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Pt}(\text{H}_3\text{P})_3\text{Ph}$ [**14-H-C6**] et $\text{Ph}(\text{H}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{Pt}(\text{H}_3\text{P})_2\text{Ph}$ [**14-H-C8**], où les ligands tolyle et ($p\text{-tol}_3\text{P}$) ont respectivement été remplacés pour des groupements phényle et PH_3 .

Les diagrammes d'orbitales moléculaires des modèles [**14-H-C2**], [**14-H-C4**], [**14-H-C6**] et [**14-H-C8**] de symétrie C_{2v} sont représentés sur la figure 1. L'écart HOMO-LUMO diminue lorsque la longueur de la chaîne de carbone augmente puisque'il passe respectivement de 3,592 eV à 3,442 eV, 2,959 eV et 2,667 eV pour les composés [**14-H-C2**], [**14-H-C4**], [**14-H-C6**] et [**14-H-C8**]. Les HOMO et les HOMO-1 sont légèrement déstabilisées lorsque la chaîne de carbone s'allonge. Elles sont fortement délocalisées sur l'ensemble de la chaîne $\text{Pt}-\text{C}_{2n}-\text{Pt}$. Les LUMO sont principalement localisées sur les ligands et aussi un peu sur les atomes de platine et la chaîne carbonée.

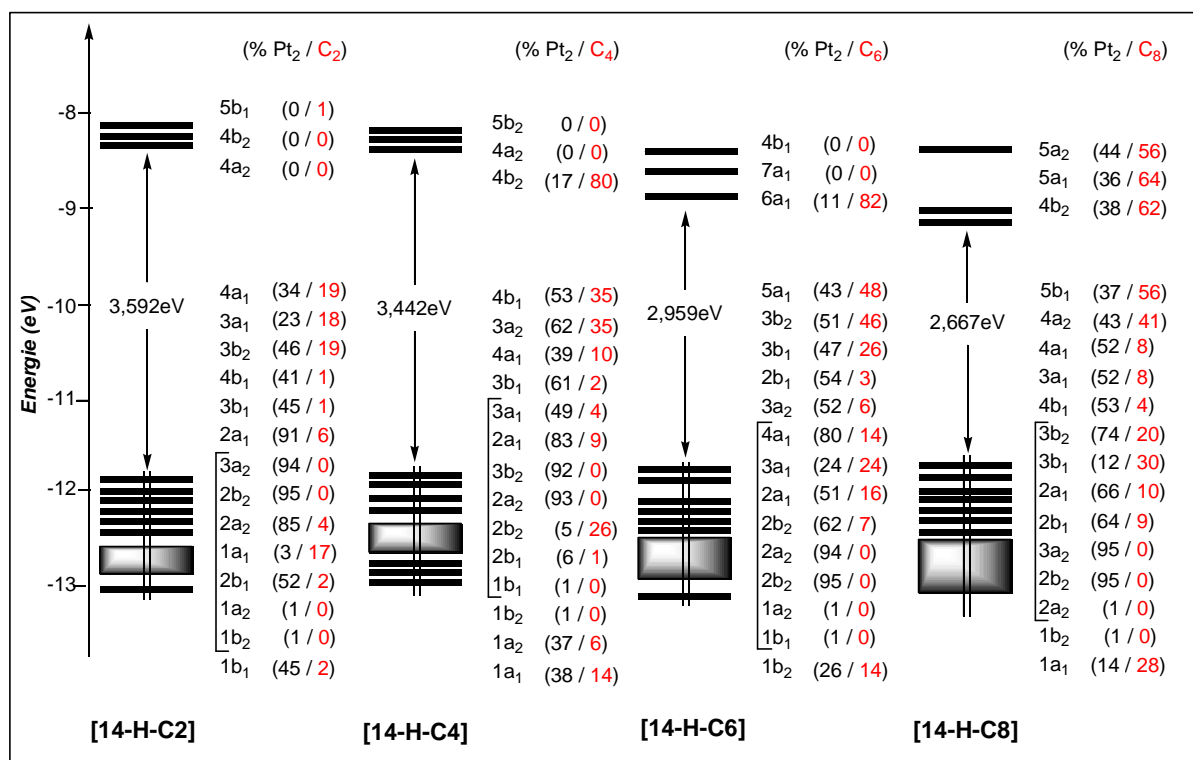


Figure 1 : Diagrammes EHT d'orbitales moléculaires des composés modèles [14-H-C2], [14-H-C4], [14-H-C6] et [14-H-C8]. Les orbitales sont labellées dans le groupe de symétrie C_{2v}. Les pourcentages ligands et Pt₂C_{2n} ($n = 1-4$) sont donnés entre parenthèses.

Les OF du fragment $[\{\text{Ph}(\text{PH}_3)_2\text{Pt}\}_2]^{2+}$ présentées à droite de la figure 2 vont être par conséquent des combinaisons en phase et en opposition de phase des OF de chaque fragment $[\text{Ph}(\text{PH}_3)_2\text{Pt}]^+$. Ce fragment possède donc un jeu de 12 orbitales moléculaires qui, labellées en symétrie C_{2v}, sont les orbitales 4b₁ et 1a₁ (combinaisons en phase et en opposition de phase des deux orbitales radiales 2σ), 3b₁ et 2a₁ (combinaisons en phase et en opposition de phase des deux orbitales 1π), 2a₂ et 1b₂ (combinaisons en phase et en opposition de phase des deux orbitales 2π), 4a₂ et 3b₂ (combinaisons en phase et en opposition de phase des deux orbitales 3π), 2a₂ et 2b₂ (combinaisons en phase et en opposition de phase des deux orbitales 1δ) et 1b₁ et 1a₂ (combinaisons en phase et en opposition de phase des deux orbitales 1σ).

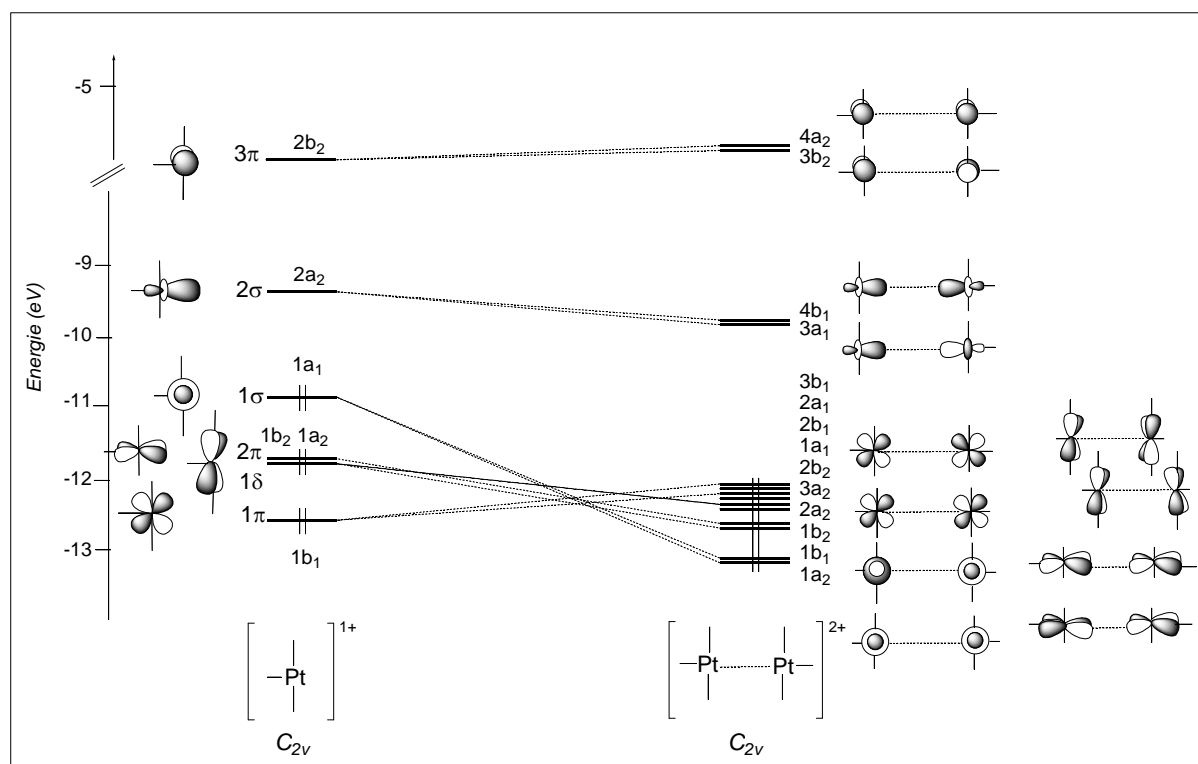


Figure 2 : Orbitales frontières des fragments métalliques $[Ph(PH_3)_2Pt]^+$ et $[[Ph(PH_3)_2Pt]_2]^{2+}$ basés sur la géométrie du composé [14-H-C4].

b) Étude quantitative - Optimisation de géométrie

L'optimisation des géométries des modèles [14-H-C2], [14-H-C4], [14-H-C6] et [14-H-C8] a été effectuée dans les mêmes conditions de calcul que précédemment, c'est-à-dire les géométries optimisées sans contrainte de symétrie.

Les grandeurs géométriques calculées sont comparées aux données expérimentales disponibles dans les tableaux 1 et 2. Les distances calculées dans le cas des modèles sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales et celles qui ont été calculées précédemment par Gladysz.⁴ Les distances entre les atomes de platine et les atomes de carbone du phényle ou les atomes de phosphore des ligands sont bien reproduites, avec des variations maximales de l'ordre de 0,02 Å par rapport aux données expérimentales. Les distances Pt...Pt sont remarquablement bien reproduites avec une erreur de moins de 0,3% sur des distances allant de 5,318 [14-H-C2] à 13,021 Å [14-H-C8]. On note aussi que les longueurs de liaison entre les atomes formant la chaîne $Pt-(C\equiv C)_n-Pt$ sont en bon accord avec les données

expérimentales. Les angles de liaison calculés sont également en très bon accord avec les données expérimentales, bien que présentant une légère surestimation systématique de $0,07^\circ$ à 5° (voir tableau 2).

L'évolution des distances Pt-C α calculées pour la série **[14-H-C2n]** montre une légère diminution de 2,038 Å à 2,017 Å lors de l'allongement de la chaîne. La même observation avait été faite au niveau des modèles étudiés dans le troisième chapitre. On note toutefois que les distances Pt-C α sont légèrement plus longues pour les composés **[14-H-C2n]**, de l'ordre de 0,07 Å (tableau 3). Le reste des distances n'est pas notablement affecté par l'allongement de la chaîne carbonnée.

Tableau 3 : Comparaison des distances (Å) calculées pour les géométries optimisées des modèles [13-H-C2], [13-H-C4], [13-H-C6], [13-H-C8], [14-H-C2], [14-H-C4], [14-H-C6] et [14-H-C8].

Modèle		C ₂	C ₄	C ₆	C ₈
[13-H-C2n]	Pt-C α	1,971	1,953	1,947	1,944
	Pt...Pt	5,185	7,737	10,297	12,857
	C \equiv C	1,244	1,240	1,242	1,243
[14-H-C2n]	Pt-C α	2,038	2,026	2,021	2,017
	Pt...Pt	5,318	7,763	10,457	13,021
	C \equiv C	1,243	1,239	1,242	1,243

Tableau 1 : Distances interatomiques (Å) calculées pour les géométries optimisées [14-H-C2], [14-H-C4], [14-H-C6] et [14-H-C8], comparées aux valeurs expérimentales disponibles pour [14-C4-F], [14-C6] et [14-C8].

Modèle	Pt.....Pt	Pt-P1	Pt-P2	Pt- C(Ph)	Pt-C(α)	C(α)-C(β)	C(β)-C(γ)	C(γ)-C(δ)	C(δ)-C(δ')
[14-H-C2]	5,318	2,276	2,277	2,109	2,038	1,243	/	/	/
[14-C2] _{RX}	/	/	/	/	/	/	/	/	/
[14-H-C4]	7,763	2,283	2,283	2,104	2,026	1,239	1,359	/	/
[14-H-C4-90]	7,889	2,277	2,283	2,104	2,025	1,239	1,359	/	/
[14-C4-F] _{RX}	7.767(6)	2,302(11)	2,295(11)	2,066(5)	1.986(5)	1.213(7)	1.376(7)	/	/
[14-H-C6]	10,457	2,287	2,287	2,103	2,021	1,242	1,345	1,238	/
[14-C6] _{RX}	10,406	2,295(9)	2,299(8)	2,057(3)	2,030(3)	1,193(5)	1,389(5)	1,210(7)	/
[14-H-C8]	13,021	2,283	2,289	2,103	2,017	1,243	1,342	1,241	1,334
[14-C8] _{RX}	12,998	2,300(11)	2,307(11)	2,063(4)	2,011(4)	1,219(6)	1,367(6)	1,223(6)	1,366(9)

Tableau 2 : Principaux angles (en degrés) calculés pour les géométries optimisées [14-H-C2], [14-H-C4], [14-H-C6], [14-CH₃-C4] et [14-H-C8], comparés aux valeurs expérimentales de [14-C4-F], [14-C6] et [14-C8].

Modèle	Ph-Pt-C(α)	P2-Pt-P1	P1-Pt-C(α)	P2-Pt-C(α)	Pt-C(α)-C(β)	C(α)-C(β)-C(γ)	C(β)-C(γ)-C(δ)	C(γ)-C(δ)-C(δ')
[14-H-C2]	179,57	179,90	87,15	92,95	179,79	/	/	/
[14-C2] _{RX}	/	/	/	/	/	/	/	/
[14-H-C4]	179,83	179,70	92,39	92,47	179,25	179,34	/	/
[14-H-C4-90]	179,85	179,70	92,38	92,48	179,28	179,32	/	/
[14-C4-F] _{RX}	178,02(17)	171,28(4)	87,27(12)	89,31(13)	174,75(4)	177,45(5)	/	/
[14-H-C6]	179,91	178,72	88,20	92,80	179,55	179,38	179,71	/
[14-C6] _{RX}	179,98(6)	177,17(3)	88,01(9)	98,01(10)	173,92(12)	176,88(13)	179,41(6)	/
[14-H-C8]	179,92	178,23	88,74	93,03	179,57	176,46	179,92	179,88
[14-C8] _{RX}	172,91(12)	178,22(4)	88,03(12)	93,75(12)	177,93(4)	176,46(5)	177,74(9)	179,51(9)

c) Étude quantitative - Étude orbitale

La description orbitale des modèles [14-H-C2], [14-H-C4], [14-H-C6] et [14-H-C8] effectuée par la méthode DFT est très similaire à celle obtenue en méthode EHT (voir le diagramme donné sur la figure 1). Les diagrammes d'orbitales moléculaires des différents complexes [14-H-C2], [14-H-C4], [14-H-C6] et [14-H-C8] ont ensuite été analysés. Ils sont schématisés sur la figure 3. Ces diagrammes présentent un large écart énergétique séparant les orbitales occupées HOMO de la première orbitale vacante LUMO. On remarque que si les LUMO fortement stabilisées lorsque la chaîne de carbone s'allonge, les HOMO restent presque constantes en énergie qui passe respectivement de - 4,321 eV, - 4,276 eV, - 4,343 eV et - 4,426 pour les composés [14-H-C2n], $n = 1 - 4$. Ceci entraîne une diminution de l'écart HOMO-LUMO qui passe respectivement de 2,672 eV à 2,429 eV, 2,293 eV et 2,138 eV pour les composés [14-H-C2], [14-H-C4], [14-H-C6] et [14-H-C8].

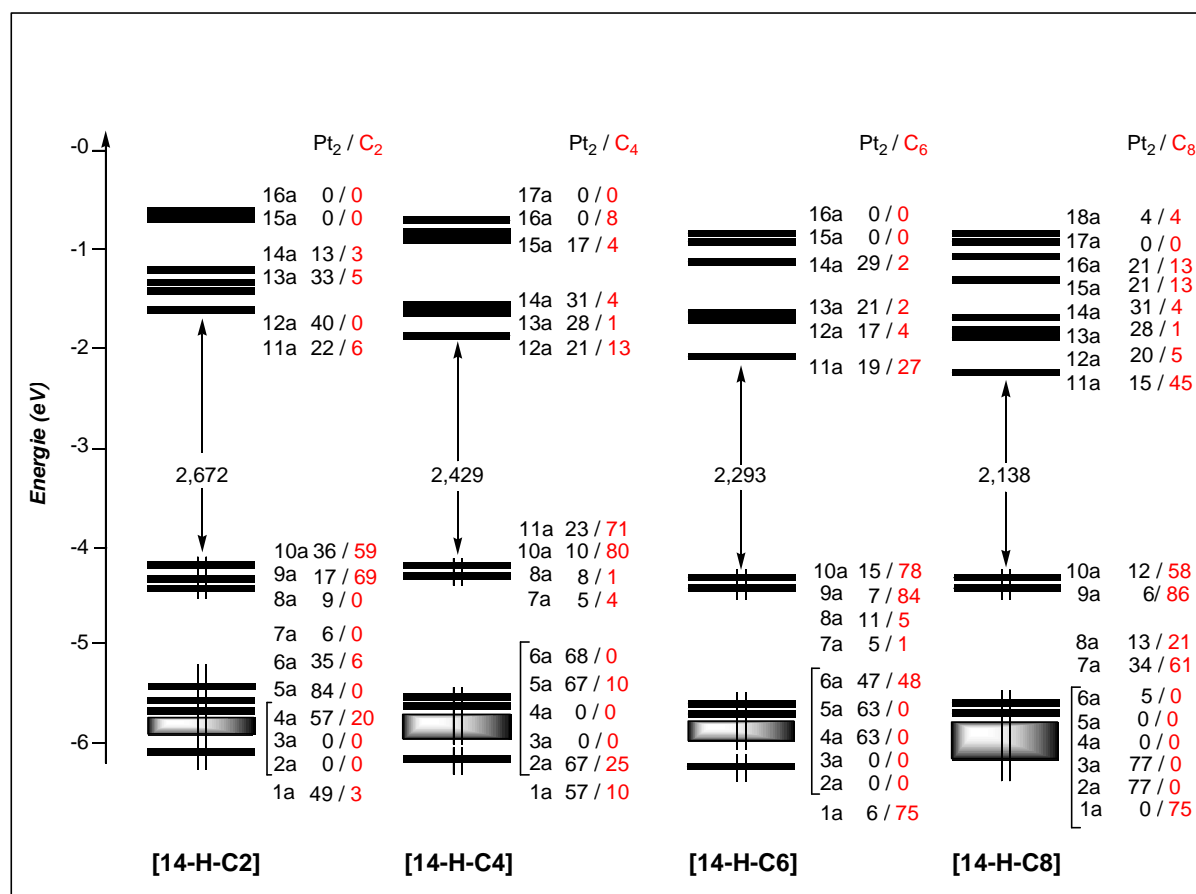


Figure 3 : Diagrammes DFT d'OM des composés [14-H-C2], [14-H-C4], [14-H-C6] et [14-H-C8].

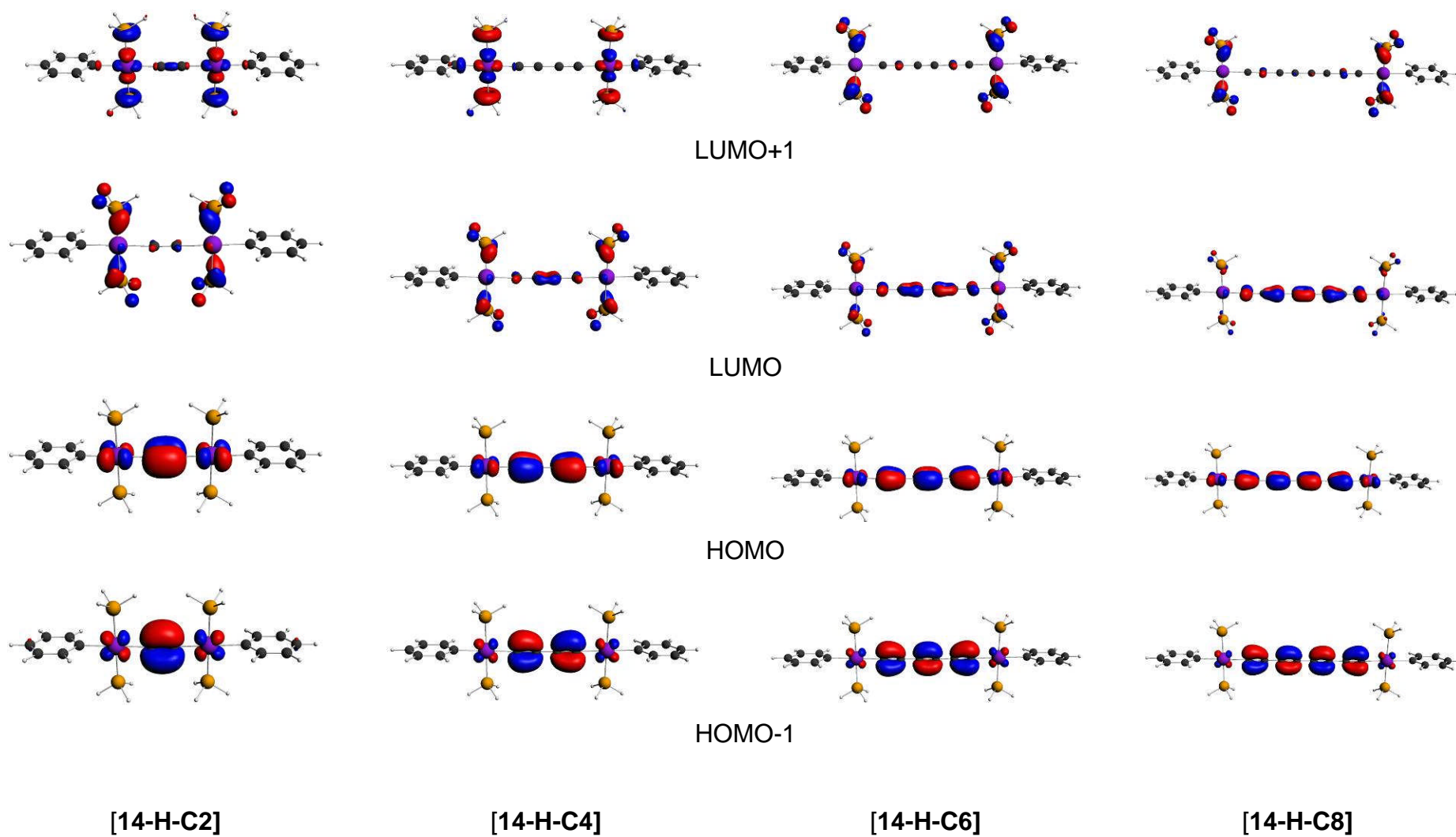


Figure 4 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO et HOMO-1 des composés [14-H-C2], [14-H-C4], [14-H-C6] et [14-H-C8].

Les propriétés nodales des HOMO obtenues par DFT (voir figure 4) diffèrent quelque peu des résultats développés précédemment pour les composés [**13-H-C2n**]. En effet, les HOMO de ces quatre complexes sont principalement localisées sur les atomes de platine et de la chaîne carbonée. Elles sont antiliantes Pt-C, antiliantes entre les atomes de carbone liés par des simples liaisons et liantes entre les carbones liés par des triples liaisons. Des résultats similaires ont été observés pour les complexes [**13-H-C2n**], mais l'énergie des HOMO augmentait lorsque la chaîne de carbone s'allongeait. Ici, les HOMO varient peu en énergie quelle que soit la longueur de la chaîne. La même chose est observée lorsque la chaîne de carbone s'allonge dans les complexes $Cp^*(dppe)Fe\text{-}C_{2n}\text{-}Fe(dppe)Cp^*$.⁸ Quant aux LUMO de ces complexes, elles sont localisées sur les ligands mais aussi sur les atomes de platine et de la chaîne carbonée. Il s'ensuit que leurs énergies diminuent quand la chaîne s'allonge. Rappelons que les LUMO des complexes [**13-H-C2n**] étaient localisées sur les ligands terpyridine et que leur énergie variait peu lors de l'allongement de la chaîne de carbone.

Références

1. Voir par exemple : a) Bartik, T.; Weng, W.; Ramsden, J. A.; Szafert, S.; Falloon, S. B.; Arif, A. M.; Gladysz J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11071. b) Dembinski, R.; Bartik, T.; Bartik, B.; Jaeger, M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810. c) Owen, G. R.; Hampel, F.; Gladysz J. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 5893. d) Zheng, Q.; Gladysz J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10508. e) Planas, J.; Hampel, F.; Gladysz J. A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1402. f) Szafert, S.; Gladysz, J. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4175, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, PR1.
2. a) Jiao, H.; Costuas, K.; Gladysz, J. A.; Halet, J.-F.; Guillemot, M.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9511. b) Bruce, M. I.; Costuas, K.; Davin, T.; Ellis, B. G.; Halet, J.-F.; Lapinte, L.; Low, P.; Smith, M. E.; Skelton, B. W.; Toupet, L.; White, A. H. *Organometallics* **2005**, *24*, 3864.
3. Zheng, Q.; Bohling, J. C.; Peters, T. B.; Frisch, A. C.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6486.
4. Zhuravlev, F.; Gladysz, J. A. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6510.
5. a) Mohr, W.; Stahl, J.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3324. b) Quadras, L.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Dalton Trans.* **2006**, 2929. c) Stahl, J.; Mohr, W.; Quadras, L.; Peters, T. M.; Bohling, J. C.; Martín-Alvarez, J. M.; Owen, G. R.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8282. d) Quadras, L.; Bauer, E. B.; Mohr, W.; Bohling, J. C.; Peters, T. B.; Martín-Alvarez, J. M.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 8296. e) Stahl, J.; Mohr, W.; Quadras, L.; Peters, T. M.; Bohling, J. C.; Gladysz, *Pure. Appl. Chem. Soc.* **2008**, *80*, 459.
6. a) Quadras, L.; Shelton, A. H.; Kuhn, H.; Hampel, F.; Schanze, K. S.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 4979. b) Ogawa, H.; Onitsuka, K.; Joh, T.; Takahashi, S.; Yamamoto, Y.; Yamasaki, H. *Organometallics* **1988**, *7*, 2257. c) Sunkel, K.; Brik, U.; Robl, C. *Organometallics* **1994**, *13*, 1679.
7. Ouddai, N.; Costuas, K.; Bencharif, M.; Saillard, J.-Y.; Halet, J.-F. *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 1336.

8. Paul, F.; Costuas, K.; Toupet, L.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *J. Organometallic Chemistry*. **2003**, 683, 368.

CINQUIEME CHAPITRE

Analyse des propriétés optiques de complexes du type $[\text{Pt}]-(\text{C}\equiv\text{C})_n-[\text{Pt}]$

I. Introduction

Nous l'avons déjà rappelé, un intérêt croissant a été observé ces dernières années pour la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés tant physiques que chimiques de complexes métalliques à chaînon carboné insaturé de type alcynyle. L'engouement pour ce genre de composés s'explique principalement par leur possible utilisation dans l'élaboration de fils moléculaires ainsi que de matériaux organométalliques possédant des propriétés de conductivité électrique, de luminescence ou d'optique non linéaire.¹ Récemment, Eisler et collaborateurs ont synthétisé une série de polyynes portant comme groupements terminaux des tri-isopropylsilyles pour un nombre de carbone de la chaîne conjuguée (n) allant de 4 à 20.² Ils ont notamment montré que pour $n > 4$, les propriétés de ces systèmes en optique non linéaire du troisième ordre étaient très intéressantes et comparables à celles des polyènes. Les spectres d'absorption UV-visible de ces systèmes montrent un déplacement des premières bandes d'absorption vers le rouge (bathochrome) avec l'allongement de la chaîne (figure 1). Ce phénomène est interprété par la diminution de l'écart énergétique HOMO-LUMO.

Les complexes polynucléaires des métaux de transition présentent eux des propriétés photophysiques et photochimiques propres.³ L'idée d'associer les propriétés des fragments organométalliques avec celles d'une chaîne polyynes a conduit à la synthèse de systèmes polyfonctionnels. Les complexes bimétalliques de ce type avec le platine notamment, montrent des propriétés de luminescence remarquables.⁴

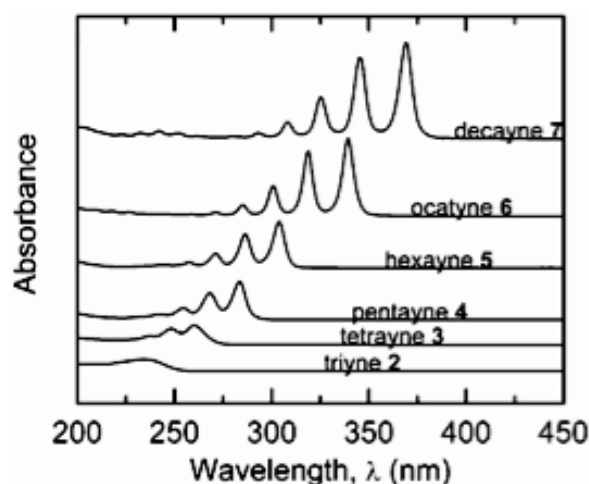


Figure 1: Spectres d'absorption électronique des complexes $(i\text{-Pr}_3)\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Si}(i\text{-Pr}_3)$.

Le groupe de Yam a étudié pour sa part les propriétés de luminescence des molécules contenant des atomes de platine liés à des ligands terpyridine,⁵ tandis que le groupe de Gladysz s'est intéressé à des complexes contenant un ou plusieurs chaînons carbonés liés à des fragments $\text{Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Cl}$.⁶ Étonnamment, les propriétés de ces deux séries de composés varient de façon opposée avec l'allongement de la chaîne carbonée. Les complexes synthétisés par Gladysz et al. sont très proches de ceux présentés ci-dessus pour les chaînes organiques (voir figure 2).⁷

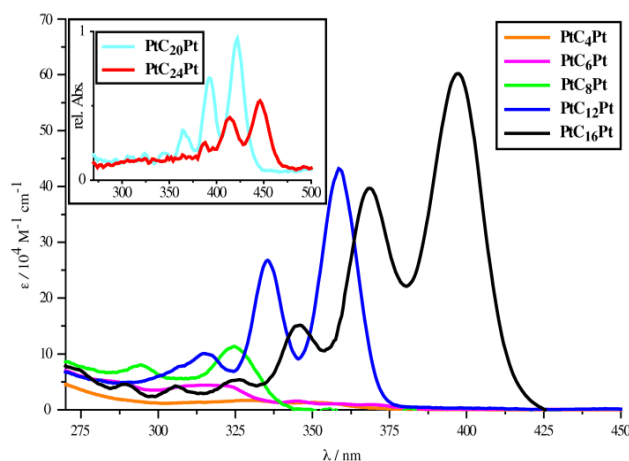


Figure 2: Spectres d'absorption électronique de complexes $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$.

Les spectres d'absorption électronique des composés $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ avec $n = 1-4$ enregistrés par le groupe de Yam, sont représentés sur la figure 3.⁸ Ils

montrent un déplacement de la bande la moins énergétique vers le bleu (hypsochrome) avec l'allongement de la chaîne carbonée. Tous les spectres d'absorption ont été enregistrés dans l'acétonitrile. Les interprétations données par V. W.-W. Yam et collaborateurs sur la nature des transitions ont été faites par comparaison avec des systèmes apparentés. La première bande située entre 308 et 342 nm est attribuée par les expérimentateurs à une transition intra-ligand (IL) entre les orbitales π de la chaîne carbonée et/ou les orbitales π des ligands terpyridine vers les orbitales π^* correspondantes. La deuxième un peu moins énergétique (428-522 nm), serait un transfert de charge entre les métaux et les ligands terpyridine dit MLCT (de l'anglais métal-ligand charge transfer) mélangé avec des transferts de charges entre ligands ((C≡C)_n vers (^tBu₃-tpy)).

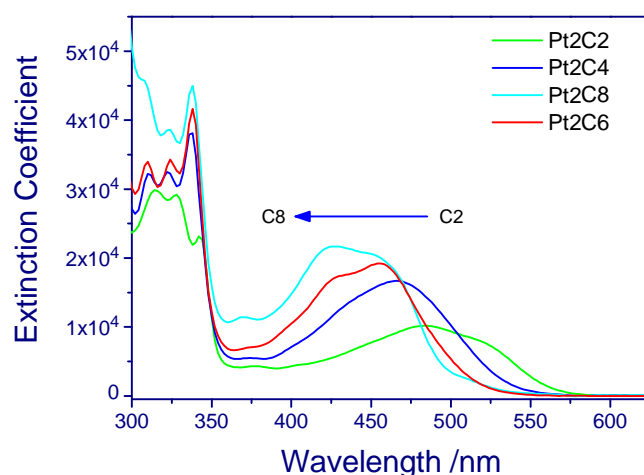


Figure 3: Spectres d'absorption électronique des complexes [13-C2], [13-C4], [13-C6] et [13-C8].

Les composés apparentés connus présentent un déplacement bathochrome avec l'augmentation du nombre de carbones de l'espaceur.⁹ Ce comportement est attribué à la diminution de l'écart énergétique séparant les HOMO des LUMO.⁸

II. Étude spectroscopique des composés [(^tBu₃-tpy)Pt-(C≡C)_n-Pt(^tBu₃-tpy)]²⁺ (n=1-4)

Afin de tenter de comprendre ce phénomène inhabituel de diminution des longueurs d'onde d'absorption électronique lorsque l'on passe du complexe [13-C2] au complexe [13-C8], nous avons entrepris une étude théorique sur ces complexes ainsi que sur les complexes modèles à l'aide de la méthode TD-DFT (de l'anglais Time-Dependent Density Functional Theory). Le calcul des énergies d'excitation et de la force d'oscillateur a été effectué au moyen

du formalisme TD-DFT tel qu'il est implémenté dans le programme ADF, en utilisant la même fonctionnelle et la même base d'orbitales que pour l'optimisation de géométrie. Dans une première étape, le calcul a été effectué en considérant les molécules isolées (sans présence de solvant). Une étude théorique sur l'effet du solvant a été entreprise dans un deuxième temps. Les spectres d'absorption théoriques ont été obtenus à l'aide du logiciel ADF View.

II.1. Effet de la substitution des ligands.

Afin de comprendre l'effet de la simplification du ligand ^tBu₃-tpy par H ou Me sur les transitions électroniques, nous avons optimisé les géométries des trois complexes [13-H-C4], [13-CH₃-C4] et [13-^tBu₃-C4] avec la méthode DFT à l'aide de programme ADF.

a) Étude orbitalaire

On note une légère augmentation de l'écart HOMO-LUMO qui passe respectivement de 1,055 eV à 1,096 eV et 1,129 eV pour les composés [13-H-C4], [13-CH₃-C4] et [13-^tBu₃-C4]. Les orbitales HOMO de ces composés ont les mêmes propriétés nodales, et sont localisées sur les atomes de platine et les atomes de carbone de la chaîne. Les pourcentages passent respectivement de 78% C₄ et 19% Pt pour [13-H-C4] à 76% C₄ et 11% Pt pour [13-CH₃-C4] et 71% C₄ et 12% Pt pour [13-^tBu₃-C4]. L'effet de la substitution des groupements tertio-butyle soit par des groupements méthyle ou hydrogène influe peu sur le caractère métallique des orbitales frontières. On note néanmoins, que plus le groupement est donneur, moins la HOMO est métallique. L'ensemble des orbitales est également déstabilisé plus le substituant sur les ligands terpyridine est donneur.

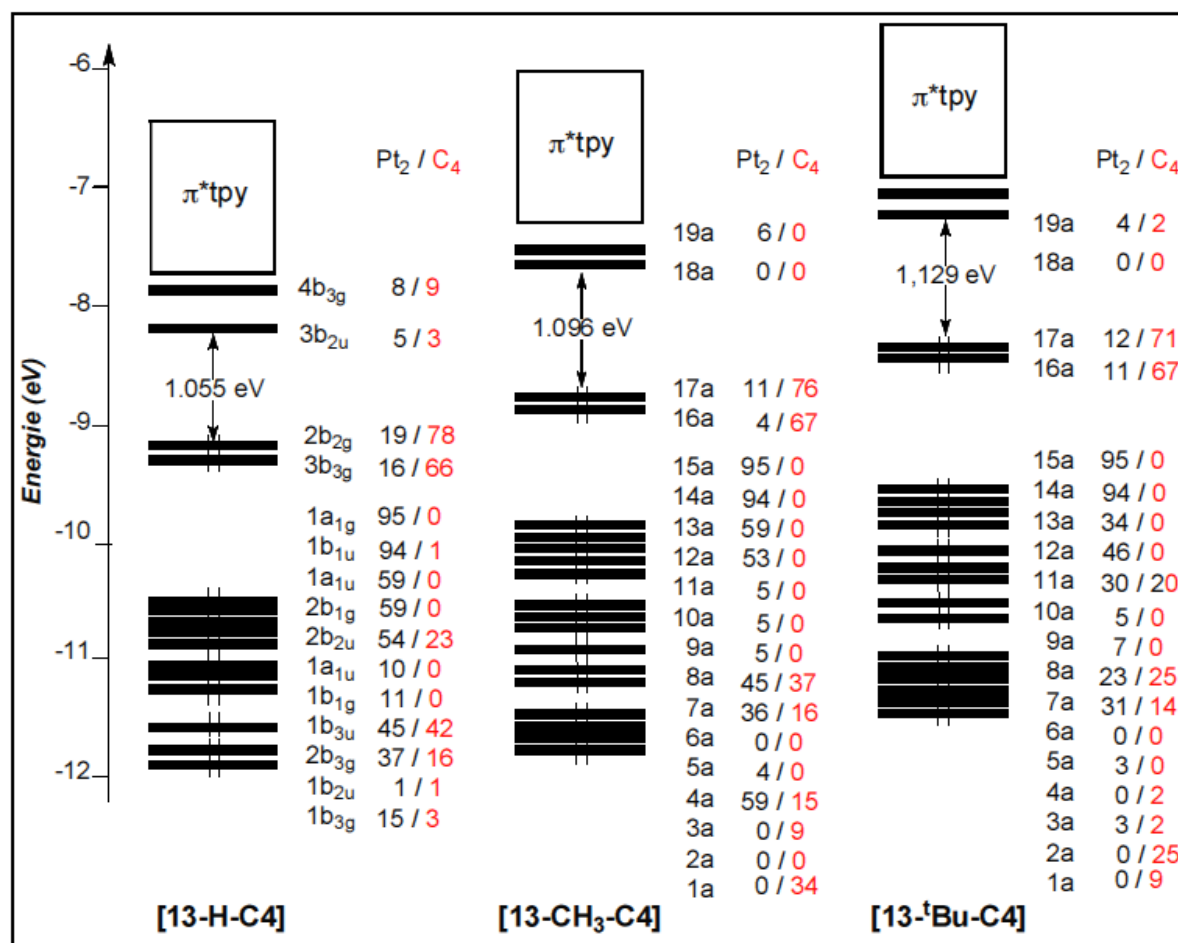
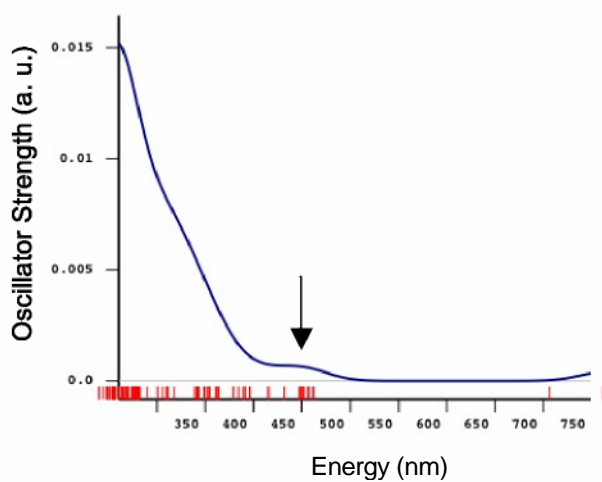


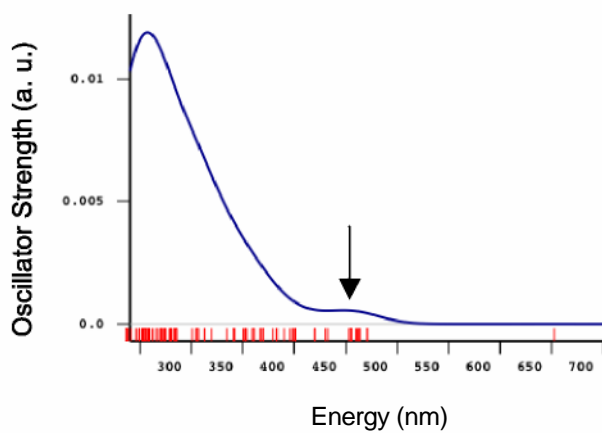
Figure 4 : Diagrammes d'OM des composés $[13\text{-H-C4}]$, $[13\text{-CH}_3\text{-C4}]$ et $[13\text{-}^t\text{Bu-C4}]$.

b) Étude spectroscopique

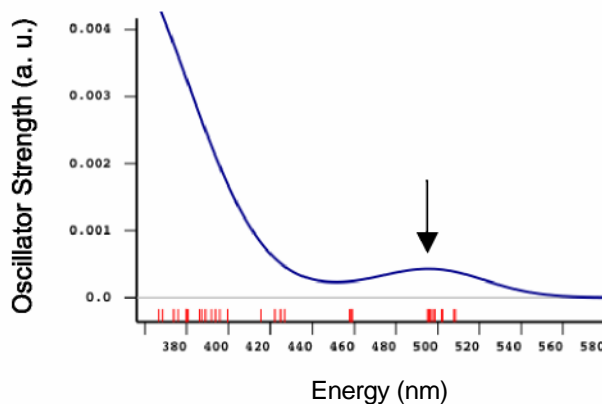
Les spectres d'absorption électronique calculés des trois molécules $[13\text{-H-C4}]$, $[13\text{-CH}_3\text{-C4}]$ et $[13\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-C4}]$ sont représentés sur la figure 5. La substitution des ligands tertio-butyle par des atomes d'hydrogène ne rend pas bien compte des absorptions expérimentales. La substitution par des groupements méthyle donne des résultats beaucoup plus proches des résultats expérimentaux. Afin de minimiser les temps de calcul, nous considérons par la suite les complexes ayant un méthyle comme substituant.



[1 3-^tBu₃-C4]



[1 3-CH₃-C4]



[1 3-H-C4]

Figure 5 : Spectres d'absorption électronique calculés pour les complexes [13-H-C4], [13-CH₃-C4] et [13-^tBu₃-C4].

Sur les spectres d'absorption présentés sur la figure 5 pour **[13-CH₃-C4]**, On note une première absorption intense calculée à des longueurs d'onde supérieures à 700 nm . Elle correspond à une transition HOMO-LUMO et n'apparaît pas dans les spectres expérimentaux, les détecteurs n'enregistrant pas dans cette zone. Une bande de faible intensité est observée entre 450 nm et 550 nm, elle correspond à plusieurs excitations de même nature correspondant à des transferts de charge entre le métal et la chaîne vers les ligands terpyridines (HOMO-4 → LUMO et HOMO → LUMO+4).

Afin de tenter de comprendre ce phénomène, et interpréter la diminution des longueurs d'onde d'absorption électronique lorsque l'on passe du complexe **[13-C2]** au complexe **[13-C8]**, nous avons entrepris une étude théorique sur les complexes modèles **[13-CH₃-C2]**, **[13-CH₃-C4]**, **[13-CH₃-C6]** et **[13-CH₃-C8]** où l'on a remplacé les ligands tertio-butyle par des groupements méthyle.

*c) Étude spectroscopique des composés [(CH₃-tpy)Pt-(C≡C)_n-Pt(CH₃-tpy)]²⁺
(n=1-4)*

1. Étude structurale

Les géométries des complexes ont tout d'abord été optimisées en DFT à l'aide du code ADF et comparés aux données expérimentales disponibles (voir tableaux 2 et 3 du deuxième chapitre). Les distances calculées pour les complexes **[13-CH₃-C2]**, **[13-CH₃-C4]**, **[13-C6-CH₃]**, et **[13-CH₃-C8]** reproduisent bien les distances expérimentales des composés **[13-C2]**, **[13-C4]**, **[13-C6]** et **[13-C8]**.⁶

Par exemple pour le modèle **[13-CH₃-C8]**, les distances calculées pour Pt-C(α), Pt-N, C(α)-C(β), C(β)-C(γ) et C(γ)-C(δ) sont respectivement de 1,937 Å, 2,032 Å, 1,228, 1,357 et 1,220 Å, les longueurs de liaison optimisées Pt-C(α), C(β)-C(γ) et C(γ)-C(δ) sont respectivement plus longues de 0,002 Å, 0,025 Å et 0,028 Å que celles observées dans le composé expérimental. Seule la distance C(α)-C(β) est calculée 0,018 Å, plus courte que la distance expérimentale. Les déviations observées entre les distances calculées et expérimentales peuvent être attribuées partiellement à la substitution des ligands tertio-butyle par groupements méthyle, les angles calculés N-Pt-C(α), Pt-C(α)-C(β), C(α)-C(β)-C(γ) et C(β)-C(γ)-C(δ) reproduisent correctement les valeurs expérimentales avec respectivement des déviations de 0,5°, 0,6°, 0,1° et 2,6°.

2. Étude orbitalaire

Les diagrammes d'orbitales moléculaires DFT des complexes **[13-CH₃-C2]**, **[13-CH₃-C4]**, **[13-CH₃-C6]** et **[13-CH₃-C8]** sont présentés sur la figure 6. On remarque que les LUMO restent constantes en énergie, tandis que les HOMO sont assez fortement déstabilisées lorsque la chaîne de carbone s'allonge. Ceci entraîne une diminution de l'écart HOMO-LUMO qui passe respectivement de 1,335 eV à 1,096 eV, 0,965 eV et 0,859 eV pour les composés **[13-CH₃-C2]**, **[13-CH₃-C4]**, **[13-CH₃-C6]** et **[13-CH₃-C8]**.

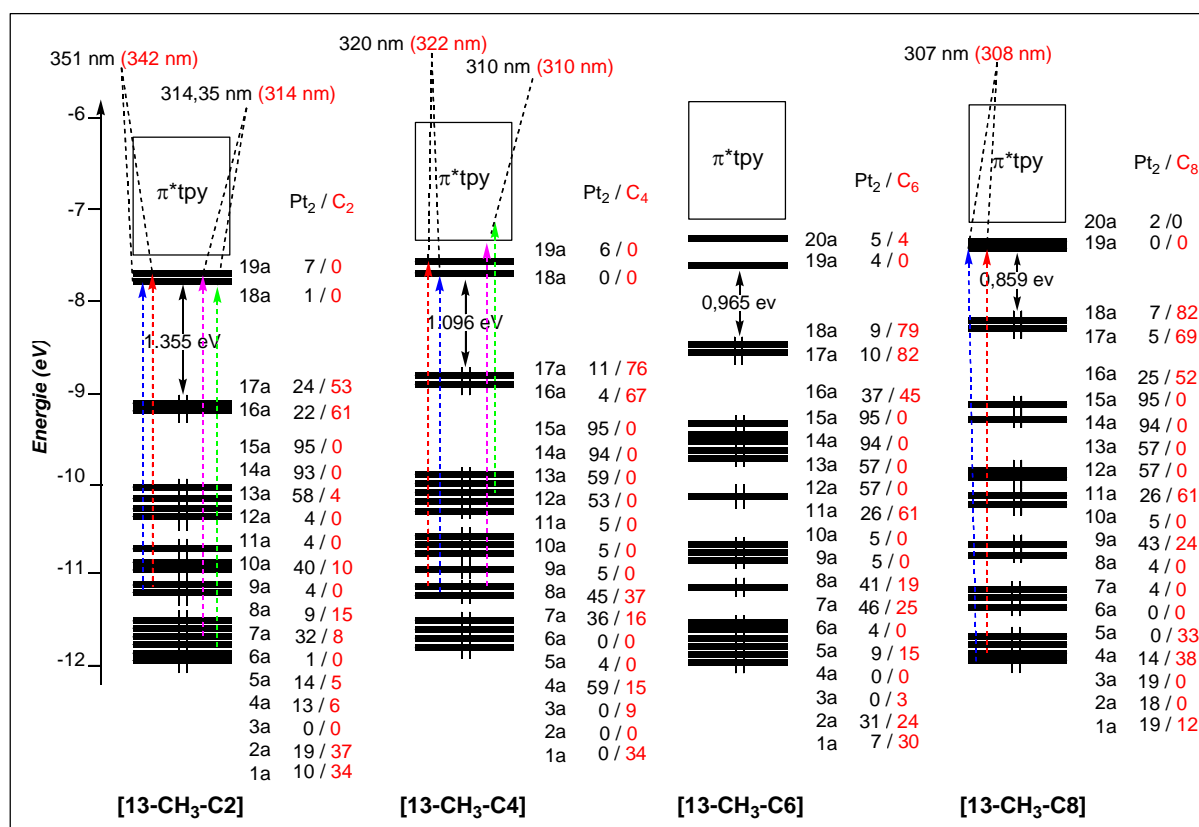


Figure 6 : Diagrammes énergétiques et transitions électroniques calculées des complexes **[13-CH₃-C2]**, **[13-CH₃-C4]**, **[13-CH₃-C6]** et **[13-CH₃-C8]**. Les longueurs d'onde d'absorption électronique calculées sont en noir, les longueurs d'onde expérimentales sont en rouge.

Les propriétés nodales des HOMO et LUMO obtenues par DFT pour les complexes **[13-CH₃-C2]**, **[13-CH₃-C4]**, **[13-CH₃-C6]** et **[13-CH₃-C8]** ont été analysées. Elles sont représentées sur la figure 7 pour les composés **[13-CH₃-C2]** et **[13-CH₃-C8]**. Les HOMO sont localisées sur les atomes de platine et la chaîne carbonée. Elles sont antiliantes Pt-C, antiliantes entre les carbones liés par des simples liaisons et liantes entre les carbones liés par

des triples liaisons. La nature de ces orbitales est classique pour ce genre de complexes organométalliques à espaceur carboné (voir chapitre précédent). Quant aux LUMO de ces complexes, elles sont quasi exclusivement localisées sur les terpyridines.

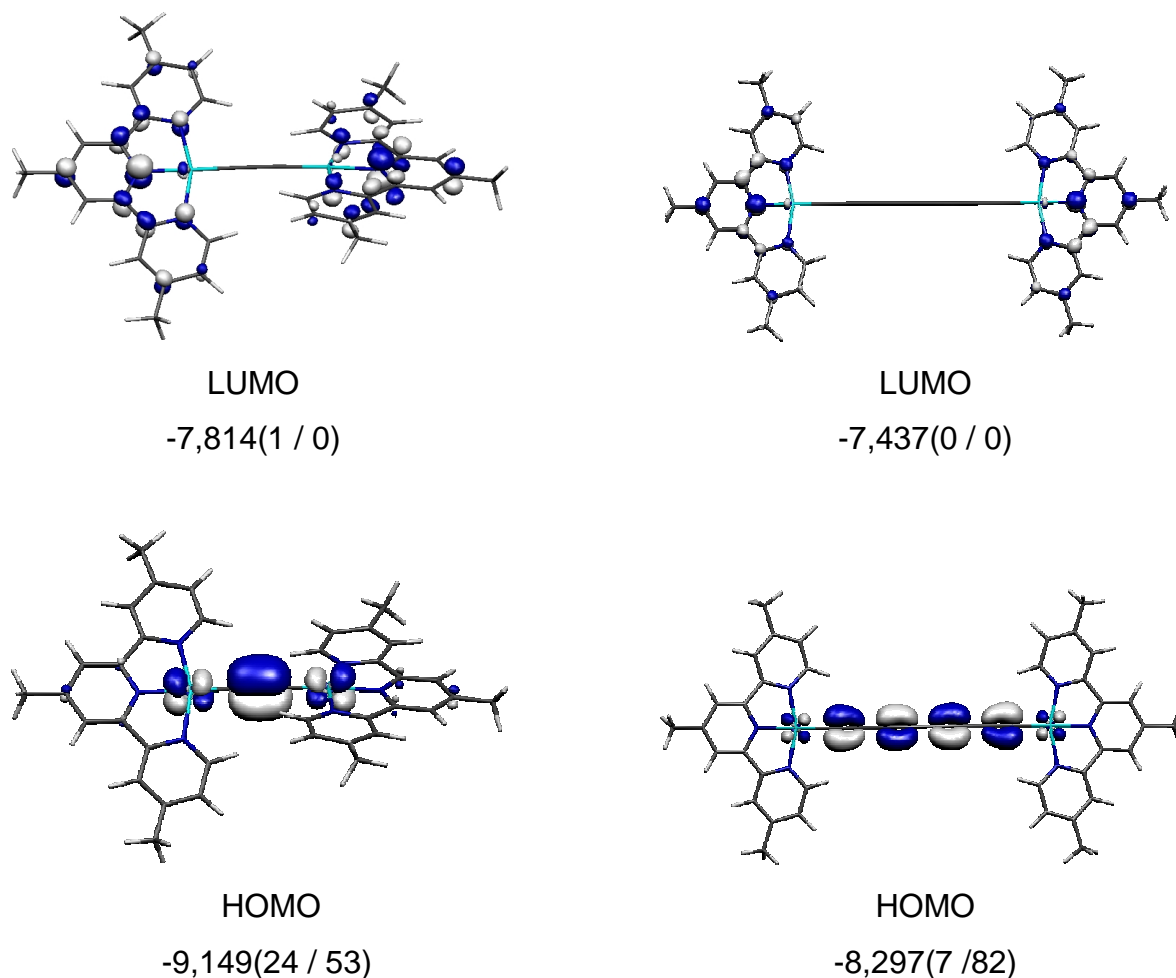


Figure 7 : LUMO et HOMO des composés [13-CH₃-C2] (gauche) et [13-CH₃-C8] (droite). Les énergies (eV) et les pourcentages des contributions métal (à gauche) / chaînons carbonés (à droite) sont donnés entre parenthèses.

II.2. Effet de la rotation des fragments métalliques

Dans le but d'avoir une meilleure et précise idée sur les propriétés optiques de ces composés, nous avons effectué des calculs TD-DFT sur les composés rotamères, d'après le calcul d'optimisation que nous avons faits sur le modèle [13-CH₃-C4] dans le deuxième chapitre. Nous avons trouvé que le rotamère où l'angle dièdre est de 90° est calculé être le plus stable.

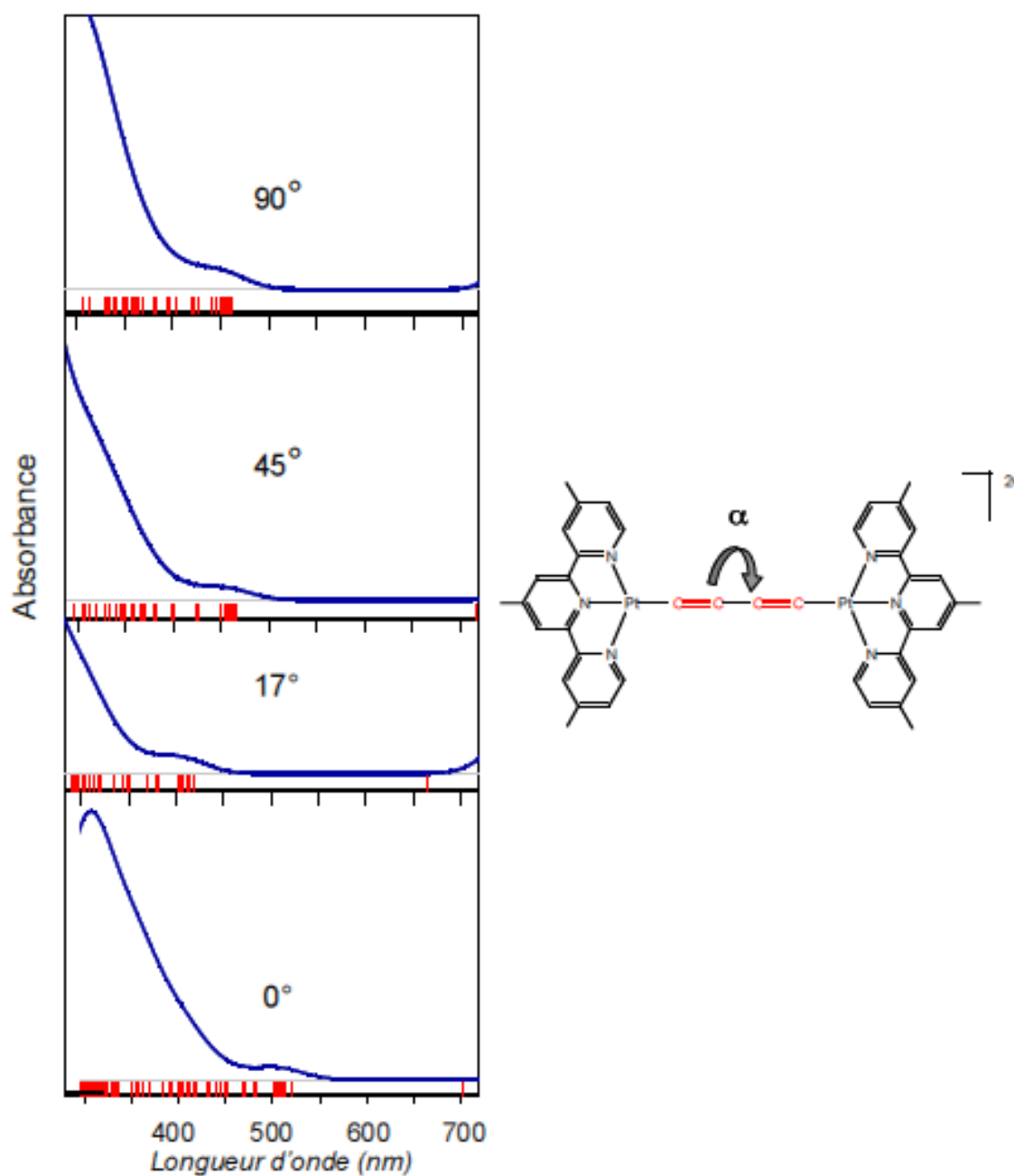


Figure 8 : Spectres d'absorption électronique des complexes $[13\text{-CH}_3\text{-C4-17}]$, $[13\text{-CH}_3\text{-C4-45}]$ et $[13\text{-CH}_3\text{-C4-90}]$.

Les spectres d'excitation simulés pour différentes orientations sont représentés sur la figure 8. Ils mettent en évidence une variation notable des absorptions avec le changement de conformation. Les absorptions peu intenses entre 450 nm et 550 nm qui nous intéressent dans le cadre de la comparaison avec l'expérience sont de même nature dans tous les cas (Pt/C_4

vers tpy) mais sont déplacés de plus de 50 nm selon l'angle dièdre entre les groupements terpyridine. Expérimentalement, il existe une libre rotation et le spectre correspond à une superposition des absorptions de chacun des rotamères.

Nous avons entrepris une étude théorique sur les complexes rotamères [13-CH₃-C2-90], [13-CH₃-C4-90], [13-CH₃-C6-90] et [13-CH₃-C8-90].

L'optimisation des géométries des rotamères [13-CH₃-C2-90], [13-CH₃-C4-90], [13-CH₃-C6-90] et [13-CH₃-C8-90] a été effectuée dans les mêmes conditions de calcul, que précédemment, nous avons ensuite effectué des calculs TD-DFT sur ces composés rotamères. Les principales transitions électroniques calculées sont rassemblées dans le tableau 2 de l'annexe 2.

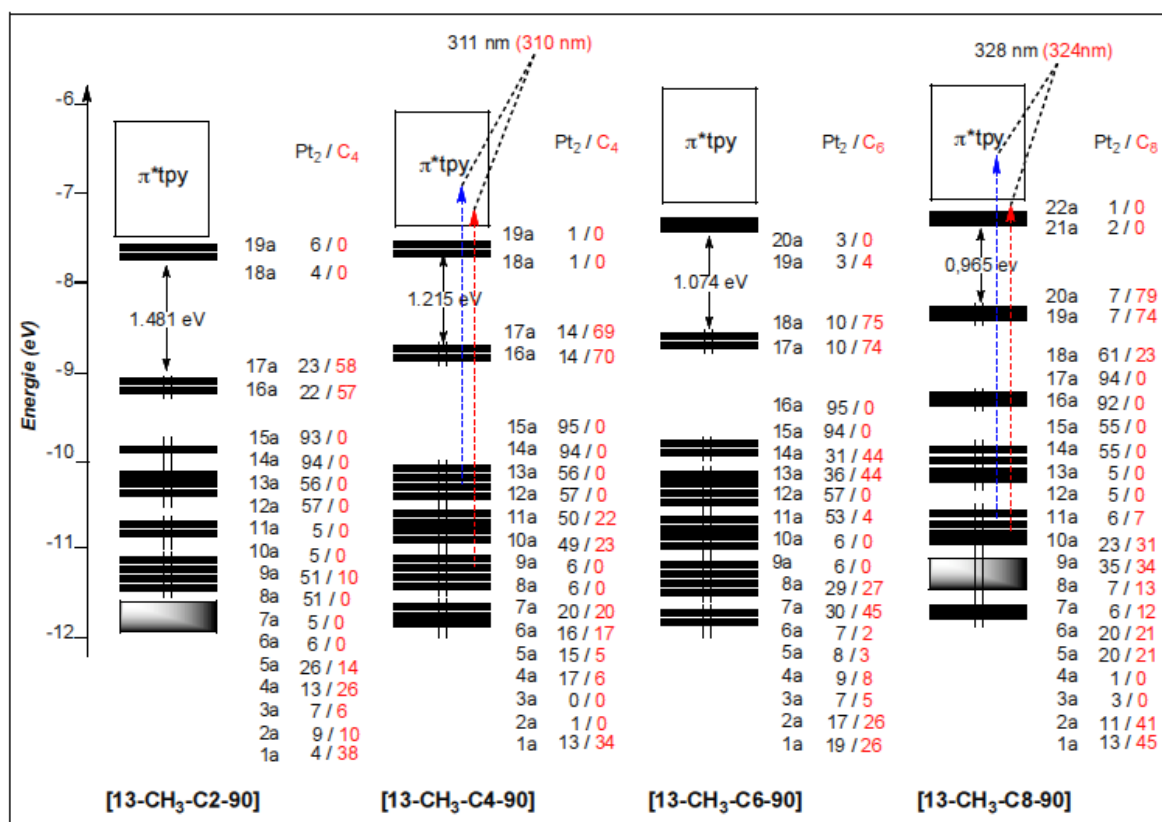
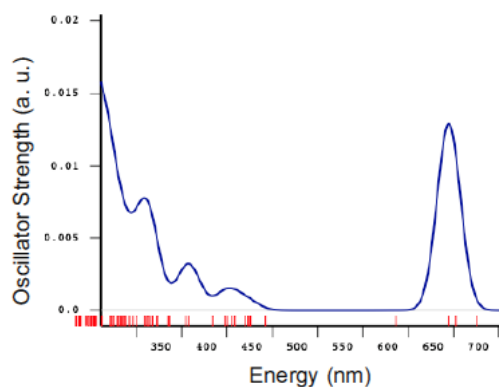
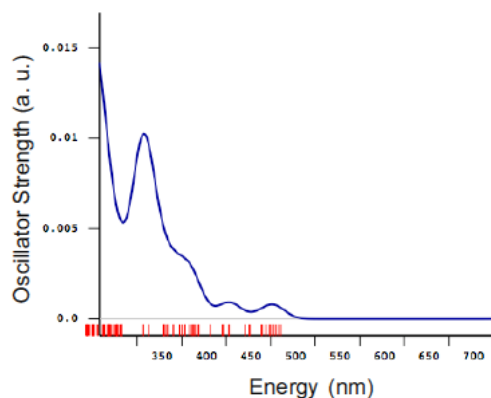


Figure 9 : Diagrammes énergétiques et transitions électroniques calculées des complexes [13-CH₃-C2-90], [13-CH₃-C4-90], [13-CH₃-C6-90] et [13-CH₃-C8-90]. Les longueurs d'onde d'absorption électronique calculées sont en noir, les longueurs d'onde expérimentales sont en rouge.

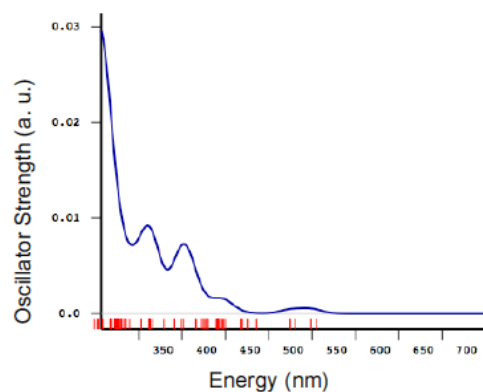
Les spectres d'excitation calculés pour [13-CH₃-C_n-90] (n = 4, 6, 8) sont représentés sur la figure 10. La bande d'absorption dans la zone des 500 nm est très similaire dans le cas de n égal à 6 et 8 comme il est observé dans les spectres expérimentaux. Une étude rigoureuse nécessiterait la prise en compte de l'ensemble des rotamères afin d'avoir une simulation précise des effets d'allongement de la chaîne. Néanmoins, nous pouvons attribuer ces transitions à des transferts de charge entre le métal et la chaîne vers les ligands terpyridines (voir annexe 2) qui ne sont pas des transitions HOMO → LUMO contrairement à l'hypothèse avancée par V. W.- W. Yam et collaborateurs.



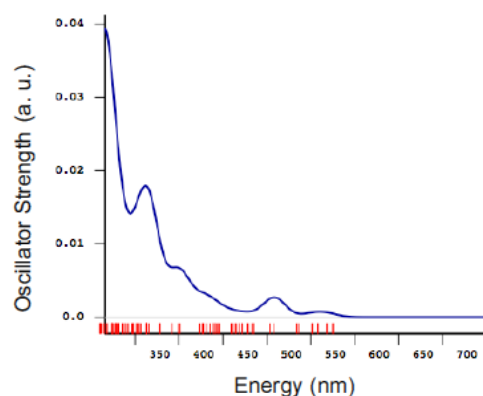
[13-CH₃-C2-90]



[13-CH₃-C4-90]



[13-CH₃-C6-90]



[13-CH₃-C8-90]

Figure 10 : Spectres d'absorption électronique des complexes [13-CH₃-C_n-90] (n = 4, 6, 8)

II.3. Effet du solvant

Les effets de solvant ont été pris en compte dans le cadre du modèle COSMO pour « Conductor-like screening model » où le solvant est traité comme un continuum sous forme d'un potentiel électrique autour de la molécule, la molécule étant placée dans une cavité.¹¹ Dans notre cas, les complexes de platine portant des ligands terpyridine sont chargés 2+. Les interactions électrostatiques avec le potentiel électrique externe sont donc exacerbées par rapport à la réalité où la charge de la molécule est compensée par les contre-ions que nous ne prenons pas compte dans notre calcul. Des variations de plus de 200 nm sont calculées sur certaines excitations et ne peuvent pas être considérées comme réalistes. Une prise en compte

explicite des contre-ions et des molécules de solvant de la première sphère de coordination serait nécessaire pour simuler l'effet de solvant dans le cadre d'un calcul en dynamique moléculaire

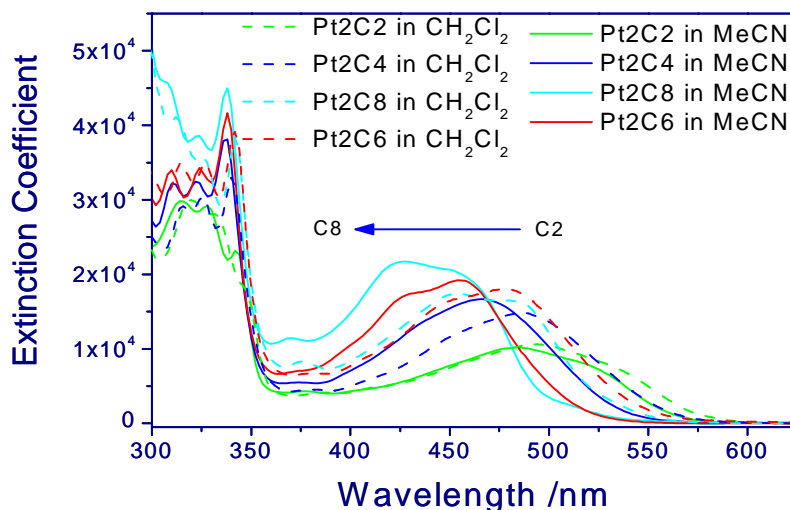


Figure 11 : Comparaisons des spectres d'absorption électronique des complexes complexes [13-C2], [13-C4], [13-C6] et [13-C8] dans les solvants MeCN et CH₂Cl₂.

III. Étude spectroscopique des composés tol(*p*-tol₃P)₂Pt-(C≡C)_n-Pt(*p*-tol₃P)₂tol, (n=1-4)

Les spectres UV-visible des composés tol(*p*-tol₃P)₂Pt-(C≡C)_n-Pt(*p*-tol₃P)₂tol (n = 2, 3, 4, 6, 8, 10 et 12) ont été enregistrés par le groupe de Gladysz dans le solvant CH₂Cl₂. Ces complexes absorbent dans le même domaine de longueurs d'onde. Leur comparaison présente un déplacement bathochrome lorsque l'on allonge la chaîne carbonée. Afin de comprendre ce phénomène, des études spectroscopiques ont été effectuées sur les modèles Ph(*p*-PH₃)₂Pt-(C≡C)-Pt(*p*-PH₃)₂Ph [14-H-C2], Ph(*p*-PH₃)₂Pt-(C≡C)₂-Pt(*p*-PH₃)₂Ph [14-H-C4], Ph(*p*-PH₃)₂Pt-(C≡C)₃-Pt(*p*-PH₃)₂Ph [14-H-C6] et Ph(*p*-PH₃)₂Pt-(C≡C)₄-Pt(*p*-PH₃)₂Ph [14-H-C8].

Les diagrammes énergétiques et les transitions électroniques calculées des modelés sont présentés sur la figure 12.

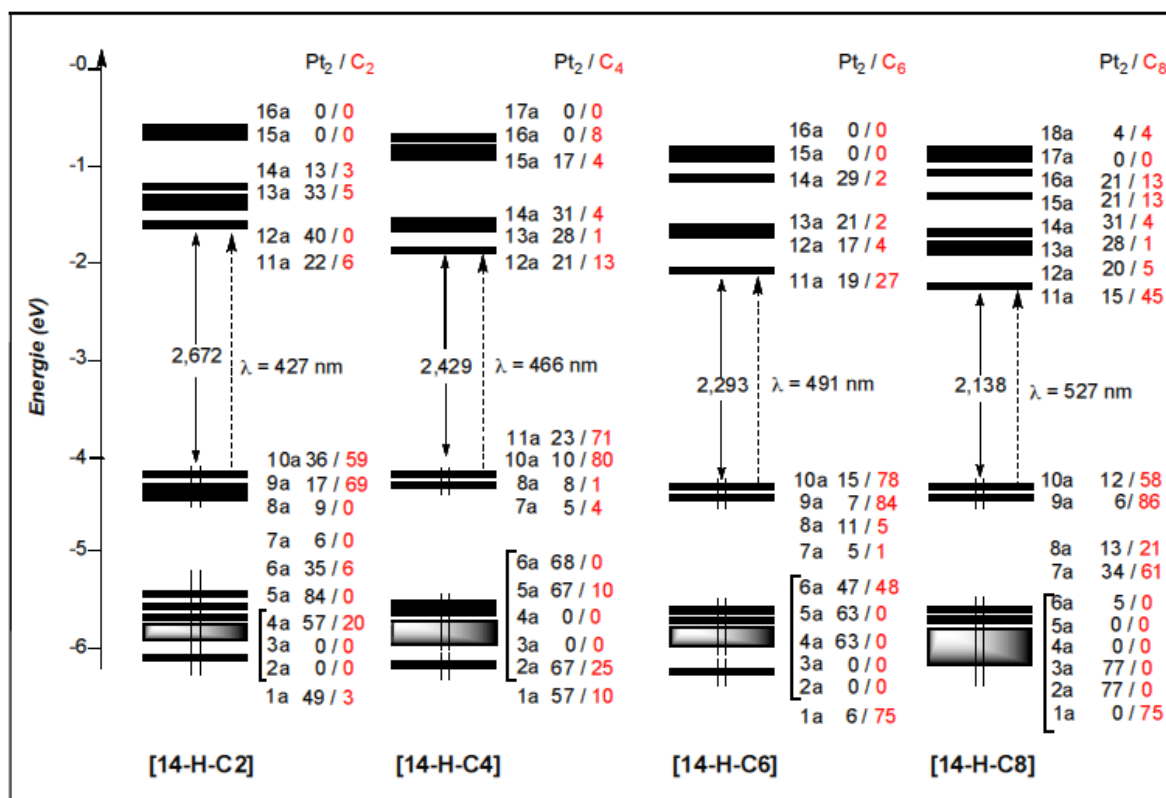


Figure 12 :Diagrammes énergétiques et transitions électroniques calculées des complexes $[\text{14-CH}_3\text{-C}_2]$, $[\text{14-CH}_3\text{-C}_4]$, $[\text{14-CH}_3\text{-C}_6]$ et $[\text{14-CH}_3\text{-C}_8]$. Les longueurs d'onde d'absorption électronique calculées sont en noir, les longueurs d'onde expérimentales sont en rouge.

Les premières excitations avec des forces d'oscillateur importantes (de 0,22 à 0,34 pour n allant de 2 à 8) sont dans ce cas des transitions HOMO \rightarrow LUMO. Elles sont de moins en moins énergétiques avec l'allongement de la chaîne carbonée, l'écart énergétique entre les HOMO et les LUMO diminuant. Cette tendance est en accord avec les mesures expérimentales. De plus, les absorbances sont de plus en plus importantes avec l'allongement de la chaîne à l'image des forces d'oscillateur calculées (voir ci-dessus) comme observé expérimentalement.⁷ Cette observation est similaire à celle décrite pour les systèmes organiques $\text{Me}_3\text{Si}-(\text{C}=\text{C})_n-\text{SiMe}_3$ présentés dans le premier chapitre.

Pour les systèmes bis-platine portant des ligands terpyridine, l'absorption correspondante est beaucoup plus basse en énergie et donc hors de la fenêtre spectrale des

mesures. Dans ce cas, la première bande observée dans le visible est de nature différente (voir précédemment).

Références

1. Voir par exemple : a) Sonogashira, K.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *Macromolecules* **1977**, *10*, 879. b) Marder, T. B.; Lesley, G.; Yuan, Z.; Fyfe, H. B.; Chow, P.; Stringer, G.; Jobe, I. R.; Taylor, N. J.; Williams, I. D.; Kurtz, S. K. *ACS Symp. Ser.* **1991**, *455*, 605. c) Fyfe, H. B.; Mlekuz, M.; Stringer, G.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. dans *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties*; Laine, R. M., éd.; Kluwer Academic : Dordrecht, The Netherlands, **1992**, pp 331-344. d) Bruce, D. W. *Inorganic Materials*; O'Hare, D. éd.; Wiley & Sons : Chichester, U. K., **1992**. e) Long, N. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21.
2. Eisler, S.; Slepko, A. D.; Elliott, E.; Luu, T.; McDonald, R.; Hegmann, F. A.; Tykwinski, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2666.
3. a) Barrie, J. D.; Dunn, B.; Hollingsworth, G.; Zink, J. I. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3958. b) Kyle, K. R.; Ford, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5005. c) Sabin, F.; Ryu, C. K.; Ford, P. C.; Vogler, A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1941. d) Knotter, D. M.; Blasse, G.; Van Vliet, J. P. M.; Van Koten, G. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2196. e) Ford, P. C.; Vogler, A. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 220. f) Ryu, C. K.; Vitale, M.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 869. g) Chan, C.-K.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 22.
4. a) Miskowski, V. M.; Houlding, V. H.; Che, C. M.; Wang, Y. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2518. b) Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W.; Fung, W. K.-M.; Wang, C.-R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 17. c) Yam, V. W.-W.; Kam-Wing Lo, K.; Man-Chung Wong, K. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 3. d) Connick, W. B.; Geiger, D.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3264. e) Hissler, M.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; McGarrah, J. E.; Lipa, D.; Lachicotte, R. J.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 447. f) Whittle, C. Ed.; Weinstein, J. A.; George, M. W.; Schanze, K. S. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4053. g) Michalec, J. F.; Bejune, S. A.; Cuttell, D. G.; Summerton, G. C.; Gertenbach, J. A.;

- Field, J. S.; Haines, R. J.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2193 h) Hua, F.; Kinayyigit, S.; Cable, J. R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 471.
5. a) Yam, V. W-W.; Chan, K. H-Y.; Man-Chung Wong, K.; Zhu, N. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4535. b) Wong, K. M-C.; Yam, V. W-W. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2477. c) Yu, C.; Cham, K. H-Y.; Man-Chung Wong, K.; Yam, V. W-W. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4577. d) Tam, A. Y-Y.; Lam, W. H.; Man-Chung Wong, K.; Zhu, N.; Yam, V. W-W. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4562.
6. a) Zhuravlev, F.; Gladysz, J. A. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6510 b) Zheng, Q.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10508. c) Stahl, J.; Mohr, W.; Quadras, L.; Peters, T. B.; Bohling, J. C.; Martin-Alvarez, J. M.; Owen, G. R.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8282. d) Farley, R. T.; Zheng, Q.; Gladysz, J. A.; Schanze, K. S. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2955. e) Samoc, M.; Dalton, G. T.; Gladysz, J. A.; Zheng, Q.; Velkov, Y.; Ågren, H.; Norman, P.; Humphrey, M. G. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 9946.
7. Mohr, W.; Stahl, J.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3324.
8. Yam, V. W.-W.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 12.
9. Che, C. M. ; Chao, H. Y.; Miskowski, V. M.; Li, Y.; Cheung, K. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4985. b) Lu, W.; Xiang, H. F.; Zhu, N. ; Che, C. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2343.
10. a) Eastmond, R.; Johnson, T. R.; Walton, D. R. M. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4601. b) Schermann, G.; Grosser, T.; Hampel, F.; Hirsch, A. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1105.
11. Klamt, A., Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de mon magister, je me suis intéressé à l'étude de deux types de composés homométalliques à base de platine à pont carboné alcynyle de formule $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, ($n = 1-4$) et $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$, ($n = 1-4$). Leur structure électronique et leurs propriétés physico-chimiques ont été analysées à l'aide des méthodes de hückel étendue et de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en fonction de la longueur de la chaîne carbonée et la nature des entités métalliques terminales. Un peu d'histoire de la chimie des fils moléculaires organométalliques à pont carboné, est rappelée dans le premier chapitre.

Le deuxième chapitre fait état de mes travaux effectués sur la structure électronique du composé $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$. Les résultats montrent que la substitution et la rotation des fragments métalliques ne change pas qualitativement la structure électronique du composé. Au niveau orbitalaire et énergétique, les valeurs de l'écart HOMO-LUMO restent importantes et augmentent avec l'angle dièdre entre les deux fragments métalliques.

Dans le troisième chapitre, je montre que l'allongement de la chaîne carbonée dans les composés $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, ($n = 1-4$) entraîne une diminution de l'écart HOMO-LUMO. Les orbitales frontières HOMO sont déstabilisées lorsque la chaîne de carbone s'allonge. En revanche, l'énergie des orbitales frontières LUMO de ces complexes ne change quasiment pas avec l'allongement puisqu'elles sont localisées sur les ligands terpyridine. Je m'intéresse dans le quatrième chapitre à l'étude des complexes $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$, ($n = 1-4$). Les résultats obtenus indiquent également que l'écart HOMO-LUMO diminue lorsque la chaîne carbonée s'allonge. cependant, la composition et l'énergie des LUMO et des HOMO diffèrent de celles calculées pour les complexes à ligands terpyridine.

Les recherches effectuées sur les complexes $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ montrent que l'allongement de l'espaceur carboné entraîne un déplacement bathochrome des bandes d'absorption électronique qui sont dues à des transitions

électroniques HOMO-LUMO. C'est en accord avec l'écart HOMO-LUMO qui diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone du pont augmente. En revanche, un déplacement hypsochrome est observé expérimentalement pour les complexes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$. Des calculs TD-DFT indiquent que les transitions électroniques observées expérimentalement pour ces complexes ne font pas intervenir les HOMO et les LUMO, mais des orbitales occupées plus basses et des orbitales vacantes plus hautes en énergie. Ceci fait l'objet du cinquième chapitre.

ANNEXE 1

Détails des calculs

1. Calculs par la méthode de Hückel étendue

Les calculs de type EHT¹ ont été effectués en utilisant le programme CACAO.² La formule pondérée a été utilisée pour calculer les éléments non diagonaux H_{ij} de la matrice hamiltonienne.³ Les paramètres atomiques utilisés (exposants (ζ_1)) des orbitales de valence ns et np et H_{ii} (eV)) sont donnés dans le tableau 1. Les orbitales de valence 5d de Pt ont été décrites par une combinaison linéaire de deux fonctions de type Slater ayant comme exposants ζ_1 et ζ_2 et comme coefficients de pondération c_1 et c_2 (voir tableau 1).

Tableau 1 : Paramètres atomiques utilisés dans les calculs EHT

atome	orbitale	H_{ii} (eV)	ζ_1	c_1	ζ_2	c_2
H	1s	-13,60	1,30			
C	2s	-21,40	1,625			
	2p	-11,40	1,625			
N	2s	-26,00	1,950			
	2p	-13,40	1,950			
P	3s	-18,60	1,600			
	3p	-14,00	1,600			
Pt	5d	-12,59	6,013	0,6334	2,696	0,5513
	6s	-9,08	2,554			
	6p	-5,47	2,554			

2. Calculs par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec le programme ADF (Amsterdam Density Functional),⁴ versions 2006 et 2007. La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation LDA utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair.⁵ Les corrections non locales utilisées pour les énergies d'échange et de corrélation sont celle dites de Becke-Perdew.⁶

Les calculs DFT se font de façon itérative en utilisant la densité électronique comme variable principale. Cependant, l'expression initiale de la densité électronique est déterminée à partir d'un ensemble d'orbitales définies par une base. Dans le cas présent, toutes les bases utilisées sont de type Slater triple-zeta pour les orbitales de valence plus une fonction de polarisation (TZP). L'approximation des « cœurs gelés » est appliquée à tous les atomes, jusqu'à l'orbitale 1s pour C et N, 2p pour P et 5p pour Pt. Des corrections relativistes ont été introduites en utilisant l'approximation scalaire ZORA (zeroth order regular approximation) dans l'hamiltonien.⁷ Les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées ont été calculées suivant la procédure décrites par van Gisbergen et collaborateurs⁸ avec la même base atomique que précédemment décrite et la fonctionnelle mPBE décrite dans le manuel d'utilisation d'ADF.

Références

1. Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
2. Mealli, C.; Proserpio, D. *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399.
3. Ammeter, J. H.; Bürgi, H.-B.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686.
4. Baerends E. J. et al. Amsterdam Density Functional (ADF) program, version 2.3, Vrije Universiteit, Amsterdam, Pays Bas, **1997**.
5. Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* **1990**, *58*, 1200.
6. (a) Becke, A.D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
7. (a) Lenthe, E. van.; Baerends, E.J.; Snijders, J.G. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 4597. (b) Lenthe, E. van .; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 9783. (c) Lenthe, E. van.; Leeuwen, R. Van.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *Int. J. Quantum Chem.*, **1996**, *57*, 281.
8. van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Comput. Phys. Commun.*, **1999**, *118*, 119.

ANNEXE 2

Tableau 1 : Nature des excitations calculées ($f > 0,04$) pour les géométries optimisées [13-CH₃-C2], [13-CH₃-C4], [13-CH₃-C6] et [13-CH₃-C8].

Modèle	E (eV)	λ (nm)	f	Nature des excitations
[13-CH₃-C2]	1,509	821,62	0,08	55% 125a → 126a 44% 124a → 127a
	1,691	733,19	0,24	46% 124a → 127a 37% 125a → 126a
	3,037	408,24	0,04	70% 120a → 129a
	3,53	351,22	0,10	33% 118a → 127a 15% 117a → 126a
	3,944	314,35	0,04	44% 114a → 127a 34% 113a → 126a
	3,952	313,72	0,20	23% 121a → 131a 18% 120a → 130a 13% 115a → 129a 11% 115a → 128a
	3,954	313,56	0,04	18% 120a → 130a 13% 115a → 128a 11% 121a → 131a
	4,302	288,19	0,19	22% 114a → 127a 55% 109a → 127a
[13-CH₃-C4]	1,377	900,37	0,40	98% 128a → 130a
	2,999	413,41	0,04	39% 123a → 131a 27% 124a → 133a 26% 125a → 132a

	3,475	356,78	0,18	42% 122a → 131a 12% 122a → 130a 10% 121a → 131a
	3,486	355,65	0,04	99% 120a → 133a
	3,494	354,84	0,04	80% 119a → 132a
	3,872	320,20	0,05	41% 118a → 131a 16% 117a → 130a 13% 128a → 143a
	4,002	309,80	0,05	29% 125a → 135a 23% 118a → 132a 21% 125a → 134a
	4,014	308,87	0,06	20% 124a → 134a 14% 124a → 135a 14% 118a → 133a 14% 123a → 134a
	4,039	306,96	0,06	26% 114a → 130a 16% 125a → 136a 16% 123a → 135a 13% 124a → 137a 10% 118a → 133a
	4,104	302,10	0,06	57% 117a → 133a 18% 118a → 133a
	4,119	300,10	0,04	40% 115a → 131a 23% 114a → 130a
	4,202	295,05	0,19	20% 118a → 131a 15% 127a → 138a 13% 115a → 131a

				12% 128a → 144a
	4,209	294,56	0,05	37% 126a → 139a 29% 127a → 138a
	4,277	289,88	0,12	39% 128a → 144a 28% 129a → 145a
[13-CH₃-C6]	1,223	1013,75	0,56	99% 132a → 134a
	3,065	404,51	0,13	43% 127a → 136a 36% 128a → 137a
	3,311	374,45	0,08	77% 123a → 134a 15% 132a → 146a
	3,416	362,94	0,08	32% 125a → 135a 15% 125a → 136a 11% 132a → 146a 10% 133a → 147a
	3,422	362,30	0,08	25% 132a → 146a 24% 133a → 147a 17% 125a → 135a
	3,654	339,3	0,07	36% 123a → 136a
	3,868	320532	0,09	35% 122a → 135a 18% 125a → 137a 14% 119a → 135a 11% 124a → 136a
	3,958	313,24	0,12	30% 127a → 138a 23% 122a → 136a 17% 128a → 139a 15% 122a → 137a

	3,999	310,03	0,13	27% 119a → 135a 19% 122a → 135a 14% 127a → 141a
	4,108	301,80	0,26	33% 117a → 135a 20% 118a → 134a 11% 127a → 141a
	4,147	298,96	0,64	47% 120a → 136a 12% 119a → 136a
	4,194	295,61	0,11	46% 119a → 137a 24% 119a → 136a
[13-CH₃-C8]	1,168	1061,48	0,4	80% 136a → 138a 18% 137a → 140a
	1,182	1048,91	0,30	80% 137a → 140a 17% 136a → 138a
	1,267	978,33	0,40	98% 136a → 140a
	2,399	516,81	0,05	93% 135a → 139a
	3,136	395,35	0,49	68% 129a → 138a
	3,365	368,44	0,06	54% 129a → 140a 21% 128a → 139a
	3,469	357,40	0,04	50% 135a → 145a 12% 129a → 140a
	3,476	356,68	0,04	53% 135a → 145a 15% 135a → 144a 11% 129a → 140a
	3,500	354,23	0,17	26% 135a → 145a 23% 128a → 139a

				19% 129a → 140a 10% 127a → 138a
	3,997	310,19	0,70	17% 130a → 143a 16% 131a → 142a 10% 122a → 138a 10% 124a → 140a
	4,039	306,96	0,20	49% 122a → 138a 12% 120a → 139a

Tableau 2 : Nature des excitations calculées ($f > 0,04$) pour les géométries optimisées [13-CH₃-C2-90], [13-CH₃-C4-90], [13-CH₃-C6-90] et [13-CH₃-C8-90].

Modèle	E (eV)	λ (nm)	f	Nature des excitations
[13-CH₃-C2-90]	1,786	694,18	0,38	49% 124a → 127a 48% 125a → 126a
	3,042	407,56	0,10	37% 120a → 129a 36% 121a → 128a
	3,405	364,11	0,06	44% 124a → 137a 38% 125a → 136a
	3,418	362,73	0,07	49% 118a → 128a 40% 119a → 129a
	3,439	360,52	0,08	29% 119a → 127a 29% 118a → 126a 10% 117a → 128a 10% 116a → 129a
	3,448	359,57	0,07	28% 118a → 127a

				27% 119a → 126a 13% 117a → 129a
3,538	350,43	0,06		45% 116a → 129a 41% 117a → 128a 10% 117a → 129a
3,691	335,90	0,04		31% 116a → 128a 18% 117a → 128a 13% 117a → 129a
3,696	335,45	0,04		32% 116a → 129a 16% 117a → 129a 12% 117a → 128a
3,817	324,81	0,04		23% 118a → 128a 18% 119a → 128a 10% 114a → 126a
3,821	324,47	0,05		22% 118a → 129a 29% 119a → 129a 29% 115a → 126a
3,974	311,98	0,15		23% 120a → 131a 15% 121a → 130a 13% 120a → 130a
3,982	311,35	0,14		22% 121a → 131a 29% 120a → 130a 29% 121a → 130a
4,293	288,79	0,05		75% 109a → 126a
4,315	287,33	0,17		19% 113a → 128a 12% 109a → 126a

	4,322	286,86	0,08	27% 113a → 128a 18% 120a → 134a
	4,325	286,66	0,07	50% 113a → 129a
[13-CH₃-C4-90]	3,016	411,08	0,05	44% 125a → 132a 31% 124a → 133a 15% 122a → 130a
	3,118	397,63	0,04	33% 128a → 140a 50% 129a → 141a 50% 128a → 141a
	3,263	379,96	0,04	23% 123a → 131a 22% 122a → 130a 20% 122a → 133a
	3,473	356,98	0,15	33% 120a → 130a 20% 120a → 131a 10% 121a → 131a
	3,474	356,88	0,16	30% 121a → 131a 24% 121a → 130a
	3,784	327,64	0,07	43% 120a → 132a 14% 121a → 133a 11% 117a → 130a
	3,980	311,51	0,04	40% 118a → 133a 29% 124a → 135a 50% 118a → 132a
	4,054	305,82	0,04	34% 124a → 136a 20% 125a → 137a 13% 115a → 130a

	4,143	299,25	0,08	46% 116a → 132a 11% 118a → 132a
	4,144	299,18	0,11	48% 116a → 133a 12% 118a → 133a 10% 124a → 135a
	4,207	294,54	0,05	72% 122a → 134a
	4,238	292,54	0,05	67% 123a → 137a
[13-CH₃-C6-90]	1,351	917,70	0,43	37% 132a → 134a 31% 133a → 135a 12% 132a → 137a 11% 133a → 137a
	1,385	895,17	0,22	36% 133a → 137a 33% 132a → 137a 13% 133a → 135a 10% 132a → 134a
	3,088	401,49	0,21	27% 126a → 136a 24% 127a → 137a 11% 127a → 136a
	3,421	362,41	0,13	57% 125a → 134a 21% 125a → 135a
	3,427	361,77	0,13	58% 124a → 135a 20% 124a → 134a
	4,017	308,64	0,24	16% 127a → 139a 13% 126a → 139a 12% 126a → 138a
	4,026	307,95	0,13	26% 127a → 138a

				17% 126a → 139a 12% 121a → 137a
	4,075	304,25	0,19	30% 127a → 141a 12% 126a → 141a 10% 121a → 137a
	4,104	302,09	0,14	29% 118a → 134a 14% 119a → 135a 11% 126a → 140a
	4,147	298,96	0,22	25% 119a → 135a 16% 121a → 134a
[13-CH₃-C8-90]	1,226	1011,27	0,07	45% 137a → 140a 20% 136a → 140a 18% 136a → 141a
	1,235	1003,90	0,53	37% 136a → 138a 36% 137a → 139a 13% 136a → 140a 12% 137a → 141a
	1,280	968,61	0,15	34% 136a → 140a 23% 137a → 140a 17% 137a → 141a 12% 136a → 141a
	2,438	508,54	0,08	48% 135a → 139a 16% 134a → 138a
	2,900	427,52	0,07	50% 136a → 151a 36% 137a → 150a
	3,104	399,42	0,17	68% 131a → 141a 14% 130a → 140a

	3,411	363,47	0,06	24% 128a → 138a 20% 128a → 139a 12% 129a → 139a
	3,414	363,15	0,15	22% 129a → 138a 14% 129a → 139a 14% 126a → 139a 12% 128a → 139a
	3,510	353,22	0,05	36% 134a → 142a 30% 134a → 143a 15% 135a → 143a 14% 135a → 142a
	3,636	340,98	0,05	41% 126a → 140a 31% 127a → 140a
	3,778	328,16	0,10	28% 129a → 141a 16% 128a → 140a 16% 125a → 139a
	3,929	315,55	0,76	19% 122a → 138a 16% 124a → 138a 15% 125a → 139a
	3,981	311,43	0,22	26% 130a → 142a 17% 131a → 143a
	3,988	310,89	0,05	24% 131a → 143a 19% 130a → 142a 16% 135a → 147a
	4,001	309,87	0,08	34% 135a → 146a 20% 135a → 147a 16% 134a → 147a

	4,002	309,79	0,06	21% 134a → 146a 21% 135a → 147a 19% 135a → 146a 14% 134a → 147a
--	-------	--------	------	--

الملخص

تعتمد الحسابات الكمية على نظرية وظيفة الكثافة (DFT) فهي وسيلة لا غنى عنها لفهم التنظيم البنوي و تحليل الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمركبات العضو معدنية. حيث أجرينا في هذا البحث الدراسة النظرية لنوعين من المركبات العضو معدنية المتجانسة معدنيا بلاتين ذات الشكل جسر كربوني ألسينيلي صيغتهما $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ و $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ حيث $(n = 1-4)$ بمساعدة طريقة Hückel étendue و DFT قمنا بتحليل البنية الالكترونية و الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لهاتين السلسلتين و بالأخص قمنا بدراسة تأثير استطالة السلسلة الكربونية و تغير نهاية الجسر المتصلة بالبلاتين. الأبحاث التي أجريت على المعقدات $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ أثبتت أن استطالة الجسر الكربوني تنشئ انتقال باتوكروم (bathochrome) لدى الشريط الأول للامتصاص الذي يحدث انتقال الكتروني للفلك ذو المستوى الأعلى المملوء (HOMO) نحو الفلك الأسفل الشاغر (LUMO) وهذه الظاهرة على اتفاق تام بفعل نقصان الفرق الطاقي HOMO-LUMO عند زيادة عدد ذرات الكربونية للجسر. أما في حالة المعقدات $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]$ فالانتقال الملاحظ تجريبيا هو الانتقال hypsochrome لدى الشريط الأول للامتصاص المقاس في المجال المرئي وهذا يتناف مع القاعدة. لكن حسابات TD-DFT أشارت أن الإثارة الالكترونية لم تحدث انتقال من HOMO نحو LUMO بل العديد منها تم على مستوى الأفلاك المملوءة السفلى و الأفلاك الشاغرة ذات مستويات الطاوية العليا المغايرة.

كلمات المفاتيح : نظرية وظيفة الكثافة، بلاتين، البنية الالكترونية، لامتصاص

RÉSUMÉ

Les calculs quantiques principalement basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se sont montrés être des outils incontournables dans la compréhension des arrangements structuraux et dans l'interprétation des propriétés physico-chimiques d'édifices organométalliques. Dans ce cadre, les travaux effectués lors de cette thèse portent sur l'étude théorique de deux types de composés homométalliques à base de platine à pont carboné alcynyle de formule $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, $(n = 1-4)$ et $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$, $(n = 1-4)$. Leur structure électronique et leurs propriétés physico-chimiques ont été analysées à l'aide des méthodes de Hückel étendue et DFT. Les effets d'allongement de la chaîne carbonée et de changement de nature des entités métalliques terminales ont particulièrement été étudiés. Les recherches effectuées sur les complexes $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$ montrent que l'allongement de l'espaceur carboné entraîne un déplacement bathochrome de la première bande d'absorption électronique qui est due à une transition électronique de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) vers l'orbitale la plus basse vacante (LUMO). Ceci est en accord avec le fait que l'écart énergétique HOMO-

LUMO diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone du pont augmente. En revanche, un déplacement hypsochrome est observé expérimentalement pour les complexes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ pour la première bande d'absorption mesurée dans le visible. Des calculs de DFT dépendante du temps indiquent que les excitations électroniques observées expérimentalement pour ces complexes ne sont pas dues une transition HOMO vers LUMO, mais à plusieurs excitations entre des orbitales occupées de plus basse énergie et des orbitales vacantes plus hautes en énergie.

MOTS-CLES : la théorie de la fonctionnelle de la densité ; platine ; structure électronique ; absorption

Abstract

The quantum calculations mainly based on the theory of density functional (DFT) have been shown to be essential tools in understanding the structural arrangements and in the interpretation of physico-chemical properties of organometallic buildings. In this context, the work done during this thesis focus on the theoretical study of two types of compounds monometallic platinum-based carbon alcyne bridge formula $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, ($n=1-4$) and $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$, ($n=1-4$). Their electronic structure and physicochemical properties were analyzed using the methods of extended Hückel and DFT. The effects of lengthening the carbon chain and change the nature of the metal terminal entity have been particularly studied. Research on the complex $\text{tol}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{tol}$, ($n=1-4$) show that the lengthening of the spacer carbon bathochrome lead to a shift of the first electronic absorption band which to a transition of the electronic orbital highest occupied (HOMO) orbital to the lowest vacant (LUMO). This is in agreement with the fact that the gap HOMO-LUMO energy decreases when the number of carbon atoms of the bridge increases. However, a shift hypsochrome is experimentally observed for the complexes $[(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(^t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ for the first absorption band measured in the visible. DFT calculations of time-dependent indicates that the electronic excitations observed experimentally for these complexes are not a transition from HOMO to LUMO, but many excitations between occupied orbitals of lowest energy and highest unoccupied orbital energy.

Keywords: density functional theory; Platinum; Electronic structure; absorption.