

d-d Luminescence of Palladium and Platinum 1,4,7-Trithiacyclononane Complexes

Les complexes plan-carrés du platine et du palladium avec le ligand 1,4,7-trithiacyclononane sont actuellement l'objet de plusieurs études, car la présence dans la molécule d'une interaction métal-soufre particulière peut en faire des modèles pour l'approche d'un substrat sur un métal, utiles dans la compréhension des phénomènes de catalyse par les métaux de transition. L'observation de la structure des complexes $[M(9S3)en].(PF_6)_2$ et $[M(9S3)Cl_2]$ ($M = Pt, Pd$, en = éthylènediamine) montre que dans chacune de ces molécules, le métal est coordonné dans un plan à deux atomes de soufre du ligand 9S3 et deux atomes de chlore ou d'azote. Le troisième atome de soufre du 1,4,7-trithiacyclononane se trouve au-dessus du plan, à une distance suffisamment faible du métal pour permettre une interaction avec ce dernier (cf. figure). Cette interaction métal-soufre particulière provoque une pyramidalisation du complexe en faisant légèrement sortir le métal du plan de coordination.

L'étude des spectres Raman et de luminescence de ces composés permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques énergétiques de ces interactions axiales métal-soufre et de les mettre en relation avec les données structurales. Les variations des énergies et des intensités des bandes spectrales en fonction de la température et de la pression ont été étudiées, et permettent d'élaborer un modèle décrivant l'interaction entre les orbitales du métal et l'atome de soufre apical.

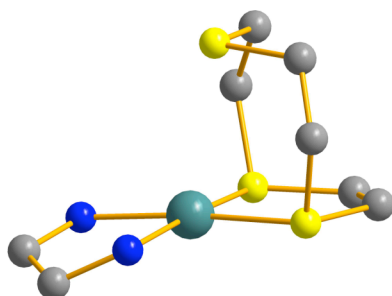


Figure 1 : Vue de la structure moléculaire de $[Pt(9S3)en]^{2+}$ - A view of the $[Pt(9S3)en]^{2+}$ structure

Several recent studies have been dedicated to the square-planar complexes of platinum and palladium with the 1,4,7-trithiacyclononane (9S3) ligand, for they have a particular metal-sulfur interaction which makes them liable to be models describing the approach of a substrate on a transition-metal catalyst. The crystal structure of the complexes $[M(9S3)en].(PF_6)_2$ and $[M(9S3)Cl_2]$ ($M = Pt, Pd$, en = ethylenediamine) shows that the metal is coordinated in a plane with two sulfur atom from the 9S3 ligand and two nitrogen or chlorine atoms. The third sulfur atom from the 1,4,7-trithiacyclononane lies above the plane, and is close enough from the metal atom to interact with it. This interaction causes the metal atom to slightly move away from the coordination plane.

The Raman and luminescence spectra of those compounds yield information about the energetic features of the apical metal-sulfur interaction, that can then be linked to the structural data. The variations of the energies and intensities of the spectral bands as a function of temperature and pressure have been closely studied, which provides better understanding of the interaction between the orbitals of the metal and apical sulfur atoms.