

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

Université Mohamed Khider-Biskra

**Faculté des Sciences exactes et
des sciences de la nature et
de la vie**



**Département des sciences
de la matière**

Mémoire

Présentée par

NAILI NOURA

Pour obtenir:

Le diplôme de Magister

Option: chimie théorique

INTITULE:

***Les propriétés photochimiques et
photophysiques des métaux de transition
aux ligands aromatiques***

Soutenue le 11/02/2010 devant la commission d'examen :

Mr M. OMARI	Professeur, Université de Biskra	président
Mr S. BELAIDI	Professeur, Université de Biskra	Examineur
Mr L. BELKHIRI	M.C, Université de Constantine	Examineur
Mr B. ZOUCOUNE	Professeur, Université d'Oum-El-Bouaghi	Rapporteur

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Théorique du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Mohamed Khider de Biskra dirigé par Mr. B. ZOUCOUNE, le Professeur à l'université d'Oum-El-Bouaghi , le responsable scientifique de la post graduation de chimie théorique à l'Université de Biskra et mon directeur de thèse.

Je tiens à le remercier vivement d'avoir suivi ce travail avec beaucoup de rigueur et d'efficacité, pour ses conseils avisés, et son attention constante à mon travail. Je lui exprime ma profonde gratitude pour la confiance qu'il ma accordée.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur J. OMARI, professeur à l'université de Biskra et chef du Département de Chimie, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de ce mémoire.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Monsieur S. 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.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur L. BELKHIRI, Maitre de conférence à l'Université de Constantine d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie vivement tous mes professeurs de poste graduation pour leurs conseils et leurs contributions très bénéfique pour notre formation. : Monsieur A. MEGHAZI Professeur à l'Université de Biskra, BOUCEKKINE Professeur à l'Université de Rennes1, J.-F. HALET Directeur de Recherches à l'Université de Rennes1, J.-Y. SAILLARD Professeur à l'Université de Rennes1, à Mr POULIN Professeur à l'Université de Rennes1.

Au cours de ma thèse, j'ai été amenée à collaborer avec plusieurs étudiants au sein du laboratoire de Chimie théorique de Biskra, Faiza, Sihem, Hanan, Louiza, Oumhani.

Enfin, je remercie toute ma famille, particulièrement, mon père, ma mère, mes sœurs mes frères qui m'ont beaucoup soutenu et encouragée pour aller jusqu'au bout. J'aimerais aussi dédier ce travail en hommage à mes amies : Ahmed Bouziani, Hakim, Yacine, Sihem, Souad, Hanane, Malika, Cherifa, Messouda, Rahima, et à mes collègues de PG chimie 2006.

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

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : Introduction aux relations structure nombre d'électrons en chimie organométallique et aux méthodes de calculs quantiques

1. Introduction	4
2. Conditions de stabilité d'un système chimique	5
3. La règle des 18 électrons (ou formalisme E.A.N)	6
4. Méthodes de calculs quantiques utilisées	8
4.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	9
4.2. Time-Dependent Density Functional Theory TD-DFT	11
4.2.1. Introduction	11
4.2.2. Terminologie utilisée en UV	12

CHAPITRE II : Étude théorique des complexes $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$, ($q = -1, 0, +1$)

1. Introduction	14
1.1. Le ligand indényle en chimie organométallique : étude théorique de la versatilité de son mode de coordination	14
1.2. Le formalisme du comptage des électrons	17
1.2.1. Le nombre total d'électron (NTE)	17
1.2.2. Le nombre d'électrons de valence du métal (EVM)	17
2. Etude de l'entité hypothétique $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$, ($q = -1, 0, +1$) ($M = d^3$ à d^{10}); Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni	17
2.1. introduction	17
2.2. Etude de l'entité hypothétique $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$, ($q = -1, 0, +1$), NTE = 18	18
2.3. Etude de l'entité hypothétique $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$, ($q = -1, 0, +1$), NTE = 20	27
2.4. Etude de l'entité hypothétique $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$, ($q = -1, 0, +1$), NTE = 22.	33
2.5. Etude de l'entité hypothétique $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$, ($q = -1, 0, +1$), NTE = 24	41
3. Conclusion	46

CHAPITRE III : Étude théorique des complexes $[(CO)_3M(Indenyl)]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

Etude de l'entité hypothétique $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$, ($q = -1, 0, +1$), ($M = d^3$ à d^{10}); 48
Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

1. Introduction 48

2. Etude de l'entité hypothétique $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$, ($q = -1, 0, +1$), NTE = 18 48

3. Etude de l'entité hypothétique $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$, ($q = -1, 0, +1$), NTE = 20 53

4. Etude de l'entité hypothétique $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$, ($q = -1, 0, +1$), NTE = 22 59

5. Etude de l'entité hypothétique $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$, ($q = -1, 0, +1$), NTEs = 24, 26 66

6. Conclusion

CHAPITRE IV : Étude théorique des complexes $[M(Indenyl)_2]^q$, ($q = -1, 0, +1$)

Etude de l'entité hypothétique $[M(Indenyle)_2]^q$, ($q = -1, 0, +1$), ($M = d^3$ à d^{10}); 76
Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

1. Introduction 76

2. Etude de l'entité hypothétique $[M(Indenyle)_2]^q$, ($q = -1, 0, +1$), NTE = 22 78

3. Etude de l'entité hypothétique $[M(Indenyle)_2]^q$, ($q = -1, 0, +1$), NTE = 24 83

4. Etude de l'entité hypothétique $[M(Indenyle)_2]^q$, ($q = -1, 0, +1$), NTE = 26 86

5. Etude de l'entité hypothétique $[M(Indenyle)_2]^q$, ($q = -1, 0, +1$), NTE = 28 92

6. Conclusion 97

CONCLUSION GENERALE 99

ANNEXES 101

BIBLIOGRAPHIE 105

RESUME 109

ABBREVIATIONS

DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité (<i>Density Functional Theory</i>)
TD-DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps (<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>)
ADF	Amsterdam Density Functional
EAN	Effective Atomic Number
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HF	Hartree Fock
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
OF	Orbitale Frontière
MLCT	Métal Ligand Charge Transfert
LMCT	Ligand Métal Charge Transfert
LLCT	Ligand Ligand Charge Transfert
MC	Métal Charge Transfert
IL	Intra charge Transfert
UV	Ultraviolet
VIS	Visible
Ind	Indenyle
Cp	cyclopentadienyle
CM	monoxyde de carbone

Introduction générale

Introduction générale

La chimie des complexes des métaux de transition est un domaine qui a considérablement évolué depuis ses débuts. Dans divers domaines de la chimie moderne, les composés de coordination sont sujets à de nombreuses applications et porteurs de nouveaux espoirs. Nombre de ces applications font intervenir une interaction entre la molécule et la lumière: télécommunication, développement de l'optique en informatique, conversion de l'énergie solaire en énergie électrique

Une molécule qui absorbe de la lumière visible ou ultraviolette se retrouve dans un état électronique excité aux propriétés différentes de celles de l'état fondamental. Sa structure géométrique est modifiée, ses mouvements de vibration et de rotation sont plus importants. L'excès d'énergie apporté par le photon absorbé est évacué de plusieurs manières : il peut être dissipé thermiquement vers l'environnement de la molécule, ou bien celle-ci peut émettre de la lumière, ou encore participer à une réaction chimique. Dans ce cas, le nombre de produits thermodynamiquement accessibles est bien plus important que depuis l'état fondamental : la réactivité d'une molécule est souvent plus variée quand elle se trouve dans un état excité.

La photophysique et la photochimie des complexes des métaux de transition sont particulièrement riches et attrayantes [1]. Ces composées possèdent en effet un grand nombre d'états électroniques excités de natures très diverses, très proches en énergie, situées dans le visible et le proche ultraviolet.

La dénomination des états excités des composés de coordination des métaux de transition est en fonction du changement qu'ils induisent dans la répartition de la densité électronique de la molécule : transfert de charge du métal vers un ligand ou d'un ligand vers le métal, de ligand à ligand, état centré sur le métal ou intraligand. Les sigles anglo-saxons usuels correspondants, respectivement MLCT, LMCT, LLCT, MC, IL, et ils seront utilisées pour les tableaux de ce mémoire.

Les états à transfert de charge du métal vers un ligand jouent un rôle important dans la photophysique et la photochimie des complexes des métaux de transition [2, 3].

Introduction générale

Leurs propriétés sont souvent expliquées en évoquant l'oxydation du métal et la réduction du ligand. Ces réactions sont en effet le plus souvent ultra-rapides, c'est-à-dire qu'elles ont lieu à une échelle de temps inférieure à la picoseconde, ou bien lorsqu'elles sont plus lentes, les premières étapes sont en général ultra-rapides [3, 4].

Mais cette approche expérimentale ne permet pas encore l'observation directe de l'évolution des structures géométrique et électronique des composés étudiés. La chimie théorique est un complément indispensable aux observations, en particulier pour ce qui est de l'identification de la nature des états excités participant à ces processus photochimiques.

Notre travail comprend quatre chapitres, le premier est introductif aux différentes notions que nous allons rencontrer par la suite, dont la première partie est consacrée à la description des propriétés électroniques des composés qui représentent les fragments de base. Ensuite une introduction brève aux méthodes de calculs théoriques utilisées. Chacun des trois autres chapitres restants sont réservés pour étudier une série des complexes réels et hypothétiques de type (indényle)MCp, (indényle)M(CO)₃ et (indényle)₂M respectivement pour différents métaux dans différents degrés d'oxydation montre les résultats obtenus, après une introduction sur le ligand indenyle. Une conclusion générale est présentée à la fin.

Chapitre I

*Introduction aux relations structure nombre
d'électrons en chimie organométallique et aux
méthodes de calculs quantiques*

1. Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est de préparer le lecteur à comprendre les trois derniers chapitres qui contiennent les résultats de nos travaux de recherche. Ce premier chapitre est donc introductif aux différentes notions que nous allons rencontrer par la suite, dont la première partie est consacrée à la description des propriétés électroniques des composés qui représentent les fragments de base. Ensuite une introduction brève aux méthodes de calculs théoriques commençant par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sont actuellement le choix naturel pour les calculs de la structure électronique des complexes de métaux de transition. Les méthodes DFT ont montré leur efficacité pour le calcul de complexes de grande taille, comportant quelques centaines d'électrons. Ces méthodes donnent des temps de calculs relativement raisonnables et des résultats assez corrects et de mesures de plusieurs grandeurs physico-chimiques. Les méthodes de calcul de chimie quantique étant bien décrites dans de nombreux ouvrages scientifiques, nous n'allons pas en donner ici une description complète, mais nous allons nous arrêter sur certaines notions qui nous seront utiles pour l'interprétation de certains de nos résultats.

En chimie organométallique, les propriétés physiques et chimiques d'une molécule sont fortement liées au nombre d'électrons de valence et à l'arrangement structural. La connaissance des relations nombre d'électrons-structure-propriétés est donc indispensable pour la compréhension de cette chimie. Les chercheurs s'intéressant à cette chimie font alors appel à des règles empiriques et des outils théoriques de simulation qui leur permettent de calculer avec précision les propriétés des molécules en fonction de leur structure, voire de prédire la structure de nouveaux édifices. Cette simulation numérique s'avère incontournable lorsque les résultats expérimentaux sont difficilement accessibles.

Les composés chimiques décrits dans ce mémoire appartiennent à la chimie organométallique où l'aspect covalent est très important. Cette chimie des complexes des métaux de transition est largement dominée par la règle dite « des 18 électrons » [5-6].

2. Conditions de stabilité d'un système chimique:

(Le principe de la couche fermée) : «*closed-shell requirement principle* »

Les règles de stabilité qui établissent une relation entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence sont toutes basées sur le principe de structure électronique à couche fermée. Selon ce principe, la stabilité d'une molécule est atteinte lorsque toutes les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes sont occupées, que toutes les OM antiliantes sont vacantes et que l'écart HOMO-LUMO est suffisamment grand. Cette règle, illustrée sur la Figure 1, se comprend aisément dans la mesure où occuper des OM antiliantes est déstabilisant sur le plan thermodynamique, alors qu'occuper des OM liantes est favorable [7]

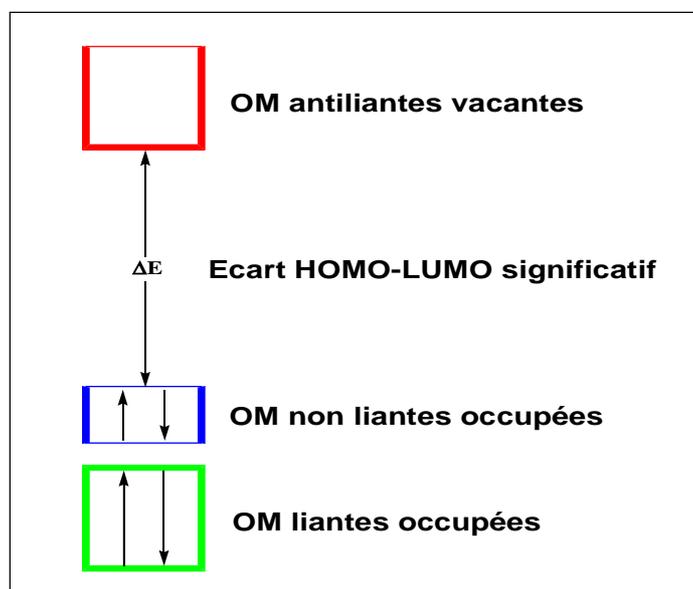


Figure1: Diagramme d'OM général d'une molécule stable selon le principe «Closed Shell».

Occuper ou non des OM non liantes peut paraître a priori thermodynamiquement neutre. Cependant une non occupation complète ou partielle des OM non liantes conduit généralement à un faible écart HOMO-LUMO, et donc à une instabilité de type Jahn-Teller[8] Celle-ci est souvent dite de premier ordre si cet écart est nul et de second ordre (ou pseudo Jahn-Teller) si cet écart est faible. Or l'instabilité Jahn-Teller n'est autre que de l'instabilité

thermodynamique. Un écart HOMO-LUMO significatif est donc nécessaire pour garantir la stabilité thermodynamique de la molécule. Cette condition est généralement atteinte lorsque toutes les OM non liantes sont occupées.

La stabilité cinétique (réactivité minimale) est aussi généralement atteinte dans la situation décrite par la Figure 1. Ainsi l'occupation d'OM antiliantes rend la molécule réductrice (les OM en question sont alors des orbitales frontières très donneuses). A l'inverse la non occupation d'OM non liantes rend la plupart du temps la molécule oxydante (les OM en question sont alors généralement des orbitales frontières très acceptrices).

Partant d'une molécule stable dans la situation décrite dans la Figure 1, toute modification de son nombre d'électrons entraîne une violation de la règle de stabilité et donc une instabilité qui contraint la molécule à modifier sa structure moléculaire afin d'ajuster son nombre d'OM liantes et non liantes à son nouveau nombre d'électrons. Il en résulte que, d'une façon générale, à un nombre d'électrons donné correspond une structure donnée et réciproquement.

Bien entendu, les choses ne sont pas aussi simples et il existe des exceptions à cette règle de stabilité. Elle n'en est pas moins très générale, et comme nous l'avons dit ci-dessus, elle est à la base de toutes les règles de décompte électronique qui relient la structure d'une molécule stable à son nombre d'électrons de valence.

3. La règle des 18 électrons (ou formalisme EAN)

Cette règle dite EAN (de l'anglais Effective Atomic Number) a été introduite par Sidgwick et collaborateurs [9] pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Elle s'énonce de la façon suivante: dans une molécule covalente stable, tout atome doit s'entourer d'un nombre d'électrons de valence correspondant à la configuration électronique du gaz rare situé à la fin de la période auquel appartient l'atome considéré. Pour les éléments principaux, ce nombre est égal à huit (règle de l'octet), alors que pour les éléments de transition, il correspond à dix-huit (règle des 18 électrons). Cette dernière règle peut être démontrée à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires (OM) d'un complexe ML_n (L= ligand donneur d'un doublet électronique, $n \leq 9$) représenté sur la Figure 2 [10]. Les interactions orbitales des n combinaisons des orbitales frontières des n ligands avec les 9 orbitales atomiques (OA) du métal de transition (cinq OA d, une OA s et

trois OA p) conduisent à la formation de n OM liantes et n OM antiliantes. Les $(9 - n)$ OA du métal non engagées dans des liaisons forment les OM non liantes. Le principe de stabilité énoncé précédemment impose l'occupation des niveaux liants et non liants soit $n + (9 - n) = 9$ orbitales de valence qui doivent être occupées par 18 électrons de valence, d'où la règle des 18 électrons. Cette règle comporte néanmoins des exceptions comme nous le verrons par la suite. Par exemple les complexes plans carrés sont stables pour un compte de 16 électrons et les complexes linéaires sont souvent observés pour un compte de 14 électrons au lieu de 18. Dans ces complexes une ou deux OM dérivant de la sous-couche p de valence du métal sont non liantes. Cependant, elles sont inaccessibles aux électrons du fait de leur haute énergie.

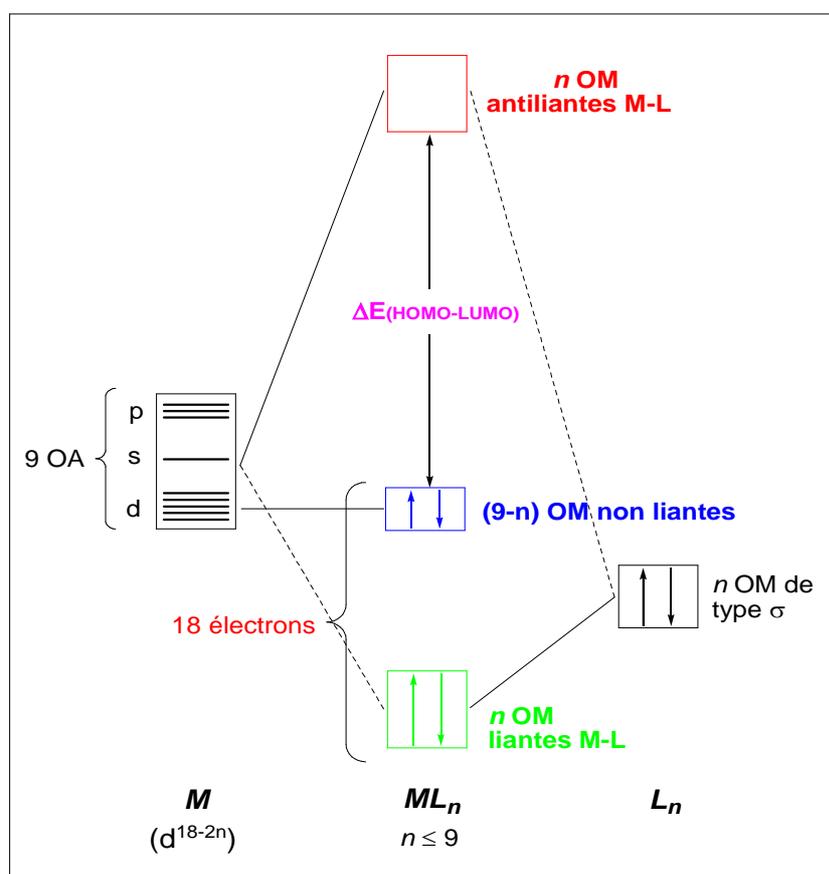


Figure 2 : Diagramme d'interaction orbitale simplifié pour un complexe ML_n

à 18 électrons

4. Méthodes de calculs quantiques utilisées

Les propriétés physiques et chimiques des atomes et des molécules tirent leurs origines des interactions de nature coulombienne entre électrons et noyaux. Dans les calculs de la structure électronique ou encore dans la description de la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'une molécule, il est essentiel de tenir compte correctement de ces interactions. C'est le cas de l'équation proposée par Schrödinger en 1926. Elle est à la base de la chimie quantique.

Cette équation est cependant trop compliquée à résoudre pour des systèmes comportant plus de deux électrons, d'où l'utilisation de méthodes approchées.

Dans le domaine de chimie-physique quantique, deux grandes familles se dégagent: les méthodes semi-empiriques et les méthodes *ab initio*. Les méthodes semi-empiriques : de résolution plus rapide que les méthodes *ab initio*, elles permettent de modéliser les "gros" systèmes moléculaires grâce à deux approximations. La première consiste à ne prendre en compte que la couche de valence. La seconde consiste à négliger la plupart des intégrales de répulsion électronique à plusieurs centres. Elles utilisent des paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ou obtenus par des calculs *ab initio*. Elles ont tendance à conduire à d'importantes erreurs dans le calcul des énergies totales des molécules. Toutefois, on peut supposer que ces erreurs sont du même ordre de grandeur lors de la comparaison de molécules de structures voisines.

Au cours de ces dernières années, l'importante évolution dans le domaine informatique et les progrès réalisés dans les méthodes de calcul de chimie quantique permettent de donner une bonne prédiction et une bonne description des propriétés électroniques d'une entité donnée. Ces circonstances favorisent une utilisation plus courante de ces outils dans différents domaines de la chimie pour la comparaison de résultats expérimentaux et calculés ainsi qu'une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels. Le choix de la méthode quantique plus ou moins élaborée utilisée dépend souvent de la nature et de la taille du système. On recherche souvent le meilleur compromis entre qualité des résultats et un temps de calcul raisonnable. Les méthodes que nous avons utilisées sont la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode TD-DFT.

4.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La méthode élaborée qui donne de bons résultats quantitatifs et un outil efficace pour la détermination d'arrangements structuraux de molécules organométalliques. Elle apporte une aide de tout premier ordre lorsque la détermination structurale par diffraction des rayons X n'est pas possible. Les nombreux outils spectroscopiques et physico-chimiques disponibles actuellement donnent de nombreuses indications sur l'arrangement spatial, mais ils ne permettent pas toujours de lever toutes les interrogations sur une géométrie.

L'idée centrale de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique est d'exprimer toutes les caractéristiques d'un système quantique non plus à l'aide de la fonction d'onde $\Psi(x^n)$ (4n variables), mais plutôt de la seule fonction densité électronique $\rho(x)$ (4 variables)[11-12-13].

En particulier, l'énergie électronique totale peut s'écrire sous la forme:

$$E = E[\rho] \quad (1)$$

Rappelons qu'une fonctionnelle est une application qui a pour variable une fonction (dans notre cas, la densité électronique $\rho(x)$); une fonctionnelle fait correspondre un nombre à une fonction alors qu'une fonction fait correspondre à un nombre un nombre. L'énergie peut être décomposée en une somme de fonctionnelles :

$$E = E[\rho(r)] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2)$$

Où : $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique, E_{Ne} est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau :

$$E_{Ne}[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr \quad (3)$$

et $v_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron. Cette dernière est, elle même, décomposée en deux fonctionnelles :

$$v_{ee}[\rho] = j[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4)$$

Où $J[\rho]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron donnée par :

$$j[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (5)$$

et $E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette dernière s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange $E_x[\rho]$ et d'une fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho]$.

La fonctionnelle de la densité électronique, telle qu'elle est utilisée aujourd'hui, est en fait basée sur les théorèmes publiés en 1964 par Hohenberg et Kohn [14]. Le premier théorème a comme conséquence que l'énergie de l'état fondamental d'un système ne dépend que de sa densité électronique. Le deuxième théorème qui montre que l'énergie de l'état fondamental est donnée par la densité électronique exacte [15], permet la mise en oeuvre du principe variationnel. Cependant, ces théorèmes ne permettent pas pour autant des calculs précis. En particulier, l'énergie ne peut pas être calculée de façon exacte, car l'expression de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ n'est pas connue. La méthode de Kohn et Sham, proposée en 1965, permet de remédier à ce problème [16]. Ces auteurs considèrent un système fictif d'électrons non interagissant ayant la même densité électronique que le système réel étudié. Cette méthode propose de calculer l'énergie cinétique notée $T_s[\rho]$ à partir des spin-orbitales φ_i de ce système fictif. L'énergie de répulsion électronique est divisée en deux contributions: l'énergie coulombienne classique $J[\rho]$ et l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Selon ce modèle, la fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (6)$$

Où $v(r)$ est le potentiel externe (dans notre cas, celui d'attraction électrons-noyaux) et T_s l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction. La densité électronique $\rho(r)$ est calculée à partir des spin-orbitales φ_i^σ , σ étant le spin associé à l'orbitale φ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i,\sigma} |\varphi_i^\sigma(r)|^2 \quad (7)$$

Le modèle de Kohn-Sham se résume alors à résoudre un ensemble d'équations couplées:

$$\hat{h}e^\sigma |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (8)$$

De manière auto-cohérente. Du fait que le modèle de Kohn-Sham n'est pas un modèle à électrons indépendants, l'énergie électronique totale du système E^{KS} n'est pas la somme

des énergies des n spin-orbitales φ_i occupées. En fait,

$$E^{KS}[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - J[\rho] + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(r)\rho(r)dr \quad (9)$$

Le véritable problème dans l'utilisation de la méthode de Kohn-Sham (dans les méthodes DFT en général) consiste à trouver une bonne approximation de la fonctionnelle E_{xc} qui, bien qu'universelle est inconnue. On sait simplement qu'elle dépend du « trou d'échange corrélation » $\rho_{xc}(r_1, r_2)$ qui n'est autre que la zone de déplétion créée autour de l'électron par un autre électron du fait du respect du principe de Pauli (pour les électrons de même spin) et de la répulsion de coulomb qui empêche deux électrons de se trouver au même endroit au même moment.

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho_{xc}(r_1, r_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad (10)$$

En pratique, il existe plusieurs familles de fonctionnelles utilisées en DFT pour tenter de représenter E_{xc} : signalons les fonctionnelles LDA (Local Density approximation) [17,18] basées sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et les fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation) faisant intervenir le gradient de la densité électronique. Les résultats DFT présentés dans ce travail ont été effectués en utilisant des fonctionnelles de type LDA .

4.2 Time-Dependent Density Functional Theory TD-DFT

4.2.1. Introduction

Le plus souvent, les molécules organiques absorbent dans l'ultra-violet. En les complexant à un métal de transition, une photochimie via les états Transfert de Charge Métal vers Ligand MLCT dans le visible se développe. Ainsi, la complexation de certaines molécules organiques peut conduire à des propriétés photophysiques ou photochimiques intéressantes ouvrant la voie à de nombreuses études sur la photoréactivité des complexes des métaux de transition [19-20].

Ces composés ont une structure électronique particulière à la couche d'incomplètement remplie des atomes de métal, s'ajoute la présence dans la sphère de coordination de celui-ci de ligands donneurs ou accepteurs d'électrons. Cette situation entraîne le quasi dégénérescence des différentes configurations électroniques utilisées pour représenter l'état fondamental et les états excités de ces molécules.

A côté des méthodes ab initio traditionnelles, le calcul des états excités est aussi possible, et bien plus rapide, avec TD-DFT (de l'anglais Time-Dependent Density Functional Theory) [21]. La théorie de la réponse linéaire y est appliquée à la densité de charge d'une

molécule soumise à un champ électrique oscillant dans le temps. La polarisabilité dynamique y est obtenue à partir de la réponse du moment dipolaire, et les énergies d'excitations sont alors calculées comme les pôles et les forces d'oscillateurs comme les résidus de cette réponse, développée dans la base des états propres de l'opérateur hamiltonien DFT. Des fonctions d'onde sont déterminées à posteriori pour les états excités, sous la forme de combinaisons linéaires de simples excitations à partir du déterminant Kohn-Sham. Cette méthode n'est vraie que dans la limite d'une fonctionnelle de la densité exacte. En pratique, elle est très sensible au mauvais comportement du potentiel d'échange-corrélation à longue portée, là où la densité est la plus polarisable. En conséquence les énergies calculées pour les états excités à transfert de charge peuvent s'en trouver gravement affectées [22, 23].

Cette méthode, adaptée aux systèmes de grande taille du fait de son coût modique, n'est donc pas encore fiable dans tous les cas, et doit être utilisée avec précaution.

4.2.2. Terminologie utilisée en UV

Effet bathochromique : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes (contraire = hypsochromique).

Effet hyperchromique : augmentation de l'intensité d'absorption (contraire = hypochromique).

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

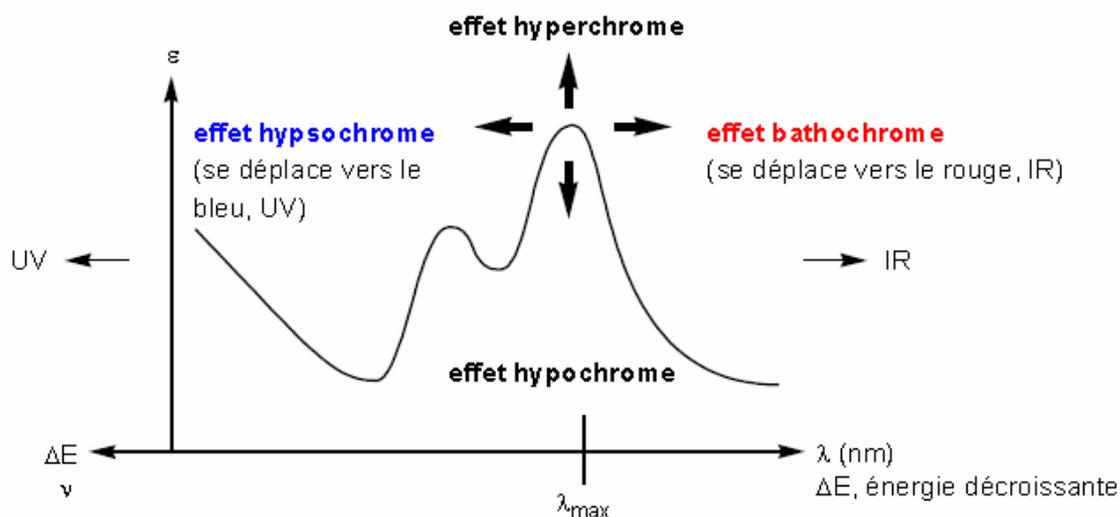


Figure 3 : les différentes propriétés des spectres UV-visible

Chapitre II

Étude théorique des complexes

$[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

1. Introduction :

1.1. Le ligand indényle en chimie organométallique : étude théorique de la versatilité de son mode de coordination

Le ligand indenyle a suscité beaucoup d'attention, principalement dû à l'effet d'indenyle, une limite présentée par Basolo et autres, qui ont noté cela quand un cyclopentadienyle ($Cp = C_5H_5^-$) a été remplacé par un indenyle ($Ind = C_9H_7^-$) des taux de réaction ont été fortement accélérés [24]. Beaucoup de travail, expérimental [25] et théorique [26], a été consacré à étudier et à comparer le comportement des deux (et autre relié)

L'anion indenyle de formule $(C_9H_7)^-$ est un composé aromatique stable donneur potentiel de 10 électrons π . Il est isoélectronique du dianion du pentalène et du naphthalène; ainsi il est généralement admis que tout comme l'anion cyclopentadienyle.

Les différentes formules de Lewis mésomères de ce dernier sont représentées sur le schéma (1)

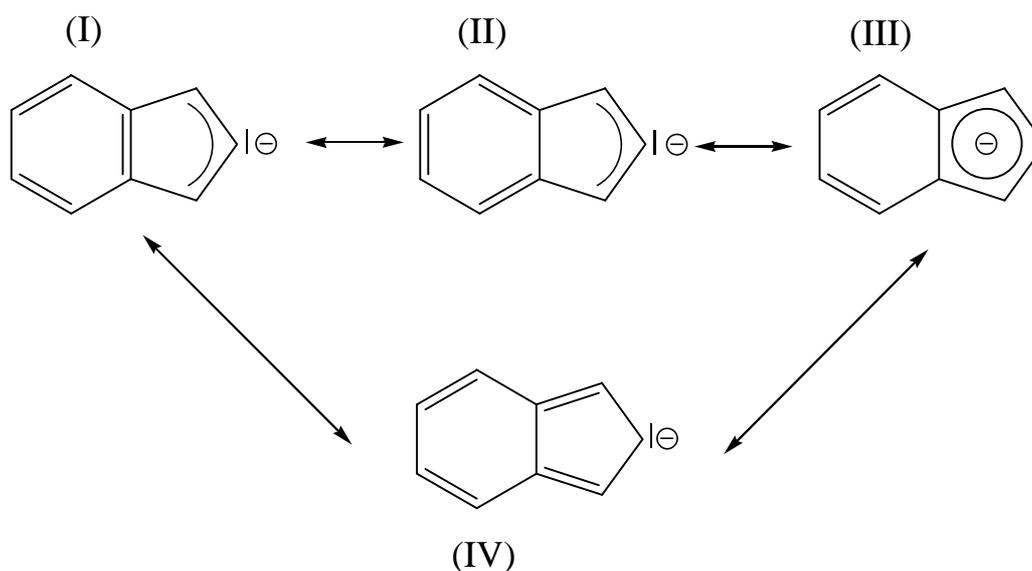


Schéma 1

Des études théoriques ont permis de mieux comprendre le mode de liaison de certains complexes. Cependant, aucune investigation théorique et systématique n'a été entreprise sur la chimie de coordination de l'indenyle et de plus certaines de ces études restent à un niveau qualitatif. Nous avons voulu pallier à ce manque en réalisant une série de calculs en méthode DFT sur des séries de complexes réels et hypothétiques de type $(Indenyle)MCp$, $(Indenyle)M(CO)_3$ et $(Indenyle)_2M$, pour différents métaux de transition avec différents

degrés d'oxydation. Les calculs ont été effectués à l'aide du programme ADF en méthode DFT, comme décrit dans l'annexe de ce mémoire. La plupart des géométries optimisées ont été caractérisées comme étant des minimums de surface d'énergie potentielle à l'aide d'un calcul de fréquences des modes normaux de vibration (voir annexe).

La structure moléculaire et électronique de l'indenyle est connue [25], [26]. Afin de pouvoir la comparer aux distances optimisées sur les complexes, nous avons reportes sur la figure (1a) les longueurs et angles de liaisons optimisés. Elles sont très comparables aux valeurs expérimentales. La figure 1b, représente le diagramme des OM obtenu pour l'indenyle. Il présente cinq OM liantes occupées et quatre OM antiliantes vacantes : l'écart HOMO-LUMO est de 2.88 eV ce qui confère une bonne stabilité au composé. La géométrie optimisée en symétrie C_{2v} a été caractérisée par un calcul de fréquence des modes normaux de vibration comme étant un minimum de surface d'énergie potentielle. On remarque que la HOMO π_5 de symétrie $2a_2$ est localisée essentiellement sur les atomes C1, C3 et C4, C5, C6, C7, C8, C9 ce qui montre la préférence pour ces atomes de se coordiner plus fortement à un atome métallique.

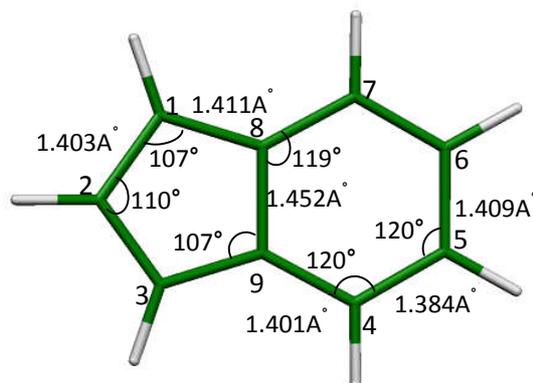


Figure 1a : Géométrie optimisée de l'anion indenyle libre (C_9H_7)⁻ en symétrie (C_{2v})

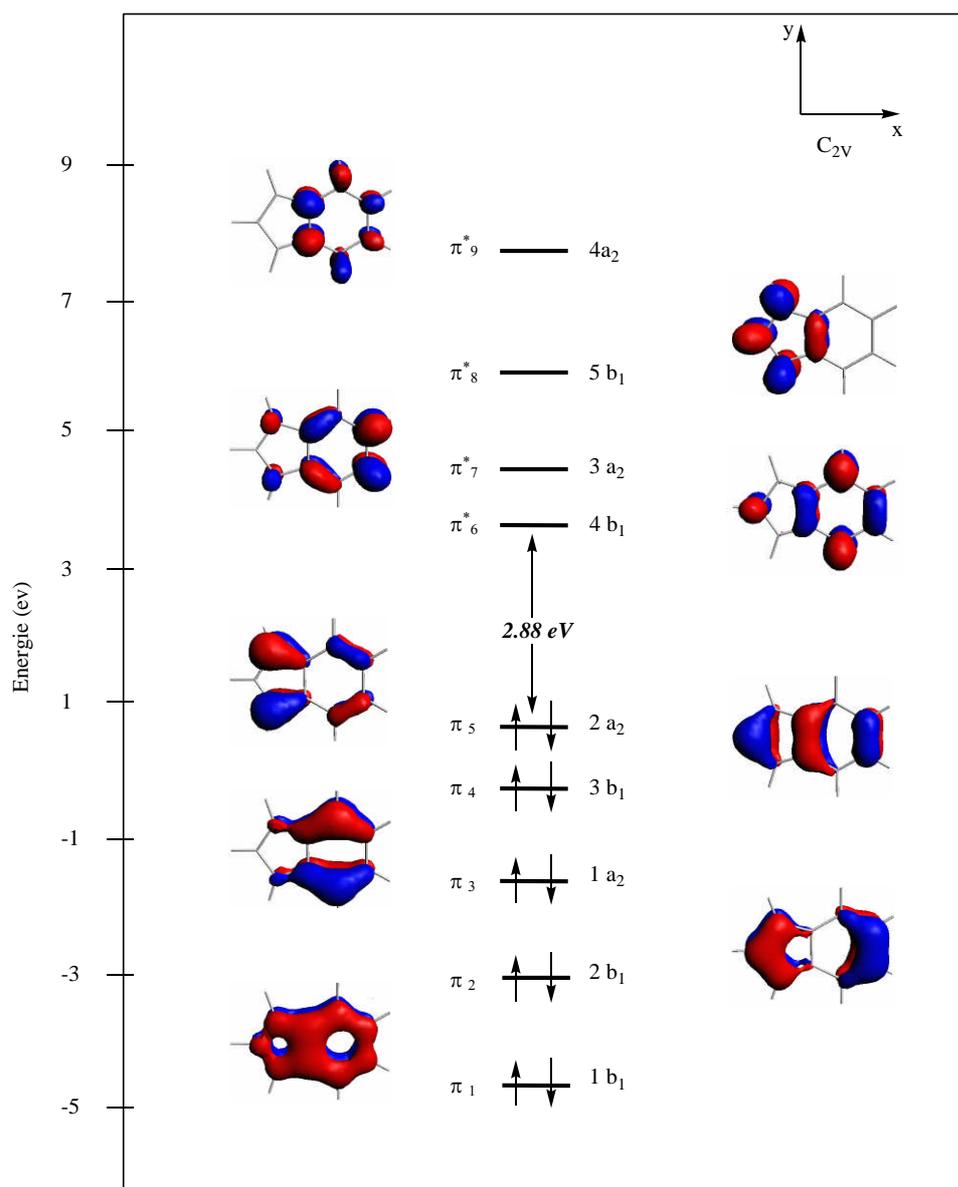


Figure 1.b: Diagramme des orbitales moléculaires π de l'anion indényle en symétrie (C_{2v}).

1.2. Le formalisme du comptage des électrons

Comme il a été déjà mentionné, le ligand indenyle est donneur potentiel de 10 électrons π . Cependant, le nombre d'électron donné au métal dépend de l'hapticité de l'indenyle, il est généralement inférieur à 10. On peut souvent rencontrer cette situation avec le mono anion cyclopentadiényle donneur potentiel de six électrons, alors on va définir deux comptages d'électrons différents pour les composés étudiés.

1.2.1. Le nombre total d'électron (NTE) :

Qui est la somme de tous les électrons π qui peuvent être potentiellement donnés par l'indenyle et l'anion cyclopentadiényle, les électrons de valence du métal et les électrons des ligands terminaux. On illustre cela à l'aide d'un exemple du modèle; $[\text{CpM}(\text{C}_9\text{H}_7)]$ Son $\text{NTE} = 10 + n' + 6$ ou n' est le nombre d'électron de valence dans M^{II} . De même façon pour le complexe $[(\text{CO})_3\text{M}(\text{C}_9\text{H}_7)]$. $\text{NTE} = 10 + n + 2 \times 3$, ou 10 est le nombre total d'électrons π d'anion indenyl et n est le nombre d'électron de valence dans M^{I} . Et pour le complexe $[\text{M}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]$, $\text{NTE} = 10 + n' + 10$ ou n est le nombre d'électron de valence dans M^{II}

1.2.2. Le nombre d'électrons de valence du métal (EVM) :

Qui correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique c'est à dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'haptacité des ligands indenyle et cyclopentadiényle. Il est souvent égal ou proche de 18, mais toujours inférieur ou égal au NTE.

2. Etude de l'entité hypothétique $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

($\text{M} = \text{d}^3$ à d^{10}) Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

2.1. Introduction

Les composés $\text{CpM}(\text{Indenyle})$ n'ont pas été étudiés théoriquement. Notre travail y compris une étude générale en méthode de Hückel étendue (qualitative) ainsi une autre étude quantitative. Nous commençons notre étude par le complexe $\text{CpFe}(\text{Indenyle})$ choisi comme modèle, le diagramme d'OM d'un tel complexe de type générale $(\text{L}_3\text{M})(\eta^5, \eta^{3-9}\text{-Ind})$ ($\text{M}=\text{d}^6$) est schématisé sur la Figure 1c. Nous décrivons les principales interactions liantes; c'est-à-dire celles qui mettent en jeu les OF π occupées de l'anion indenyle et les OF acceptrices vacantes des fragments métalliques. En symétrie C_s , les trois OF π occupés de l'anion indenyle correspondent aux représentations montrées sur la Figure 1c. Comme tout fragment de type ML_3 , chaque greffon $(\text{FeCp})^+$ possède trois OF acceptrices, hybrides s/p/d une de type σ et deux de type π . L'interaction entre les trois OF occupées de $(\text{C}_9\text{H}_7)^-$, avec deux OF vacantes du fragment $(\text{CpFe})^+$ conduit à la formation de cinq combinaisons liantes et quatre combinaisons antiliantes.

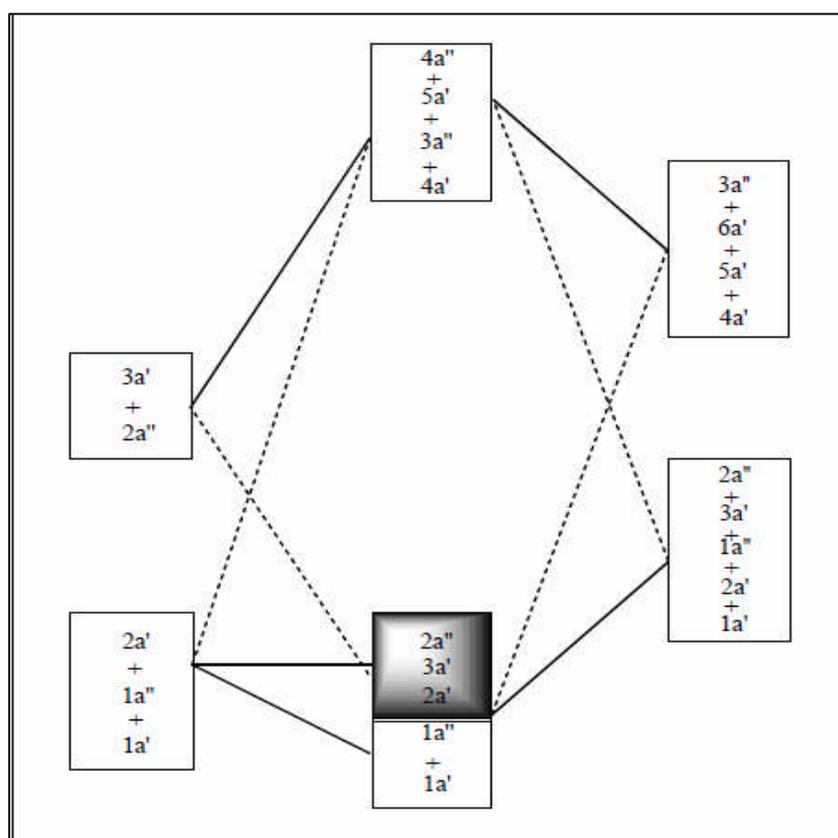


Figure 1c : Diagramme d'OM qualitatif du complexe $CpFe(Indenyle)$ en symétrie C_s

2.2. Etude de l'entité hypothétique $[CpM(Indenyle)]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

$$NTE = 18 ; M = Sc, Ti, V$$

a). Optimisation de géométrie (étude structurale et orbitaire)

Les géométries des complexes en question ont tout d'abord été optimisées en méthode DFT à l'aide du code ADF, et montre que les composés $CpM(\eta^9-C_9H_7)$; $M = Sc$ (Y); Ti (Zr); V sont décrits comme des complexes à respectivement 18 électrons ($Sc^I = d^2$; $Ti^{II} = d^2$; $V^{III} = d^2$). Nous commençons notre étude par l'analyse du complexe hypothétique $[CpV(Indenyle)]^+$, la structure moléculaire de ce complexe été optimisée en symétrie C_1 , elle est représentée sur la Figure 2c. Les principales données structurales correspondantes sont reportées dans le Tableau 1. Dans tel mode de coordination η^9 , l'anion indenyle est donneur de 10 électrons, $CpV(\eta^9-Indenyle)^+$ est donc un complexe à 18 électrons. L'analyse de l'interaction entre fragment selon la méthode développée par ZIEGLER [27], offre la possibilité d'évaluer les transferts électroniques impliquant les orbitales frontières (OF) du

ligand (indenyle) .ces orbitales sont en fait relativement peu perturbées lorsque le ligand passe de sa forme plane à la conformation pliée qu'il adopte à l'état complexée η^9 (d'après le Schéma 1 (III)). En particulier, l'angle de pliage du ligand indenyle est (132.2°),

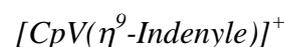
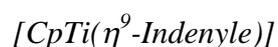
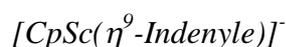
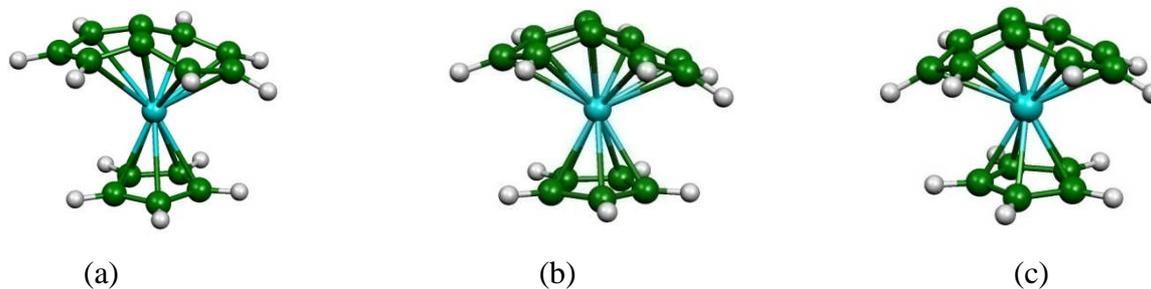


Figure 2 : Géométries optimisées de $[CpSc(\eta^8\text{-Indenyle})]^-$ (a), $[CpTi(\eta^8\text{-Indenyle})]$ (b) et $[CpV(\eta^8\text{-Indenyle})]^+$ (c), en symétrie (C_1)

Les calculs ont été effectués en symétrie C_s , mais qui se sont révélés légèrement moins stables que ceux de symétrie C_1 , de $[CpSc(\eta^9\text{-Indenyle})]^-$, $[CpTi(\eta^9\text{-Indenyle})]$ et $[CpV(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$ respectivement .

Tableau 1 : Principales données calculées pour les complexes $[CpM(Indenyle)]^q$ à NTE =18

Les complexes	$[CpSc(\eta^9\text{-Indenyle})]^-$	$[CpTi(\eta^9\text{-Indenyle})]$	$[CpV(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$
Groupe de symétrie	$C_1 (S = 0)$		
NTE	18		
HOMO-LUMO	1.57	1.80	1.90
M-C ₁ (Å)	2.70	2.43	2.31
M-C ₂ (Å)	2.92	2.61	2.44
M-C ₃ (Å)	2.70	2.44	2.30
M-C ₄ (Å)	2.33	2.25	2.12
M-C ₅ (Å)	2.40	2.37	2.31
M-C ₆ (Å)	2.50	2.38	2.33
M-C ₇ (Å)	2.34	2.26	2.24
M-C ₈ (Å)	2.24	2.13	2.06
M-C ₉ (Å)	2.24	2.13	2.06
M-C ₁₀ (Å) (Cp)	2.52	2.35	2.26
M-C ₁₁	2.50	2.31	2.21
M-C ₁₂	2.47	2.30	2.20
M-C ₁₃	2.49	2.31	2.22
M-C ₁₄	2.50	2.35	2.26
C-C(Indenyle) (A°)			

C1-C2	1.40	1.40	1.40
C1-C8	1.42	1.42	1.43
C2-C3	1.40	1.40	1.43
C3-C9	1.42	1.42	1.43
C8-C7	1.47	1.45	1.43
C7-C6	1.42	1.41	1.39
C9-C4	1.46	1.45	1.43
C4-C5	1.43	1.41	1.40
C5-C6	1.41	1.40	1.40
C8-C9	1.42	1.43	1.43
C1-C8-C9-C4 (°)	144.4	135.4	132.2
Charges atomiques nettes de Mulliken			
Métal	0.61	0.25	-0.02
Indenyle	-1.09	-0,18	0,65
Cp	-0.52	-0,07	0,37
Occupation des OM π de l'indenyle			
$\pi_8^*(5b_1)$	0.00	0.01	0.02
$\pi_7^*(3a_2)$	0.00	0.01	0.02
$\pi_6^*(4b_1)$	0.00	0.82	0.51
$\pi_5(2a_2)$	1.13	1.52	1.29
$\pi_4(3b_1)$	1.75	1.62	1.43
$\pi_3(1a_2)$	1.79	1.76	1.70
$\pi_2(2b_1)$	1.83	1.80	1.74
$\pi_1(1b_1)$	1.86	1.96	1.94

On remarque que toutes les orbitales frontières de l'anion indényle occupées avant interaction sont significativement impliquées dans le transfert ligand→métal. Des trois OF π^* d'indenyle, seule π_6^* est impliqué dans la rétrodonation dans le transfert métal→ligand (0.51), cette orbitale participe à la HOMO de $[\text{CpV}(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$ qui peut être décrite en première approximation comme une combinaison liante entre l'OA métallique z^2 et l'OM π_6^* de l'indenyle. Cette HOMO est représentée sur la Figure 4c. Comme attendu dans un complexe d^2 elle présente un caractère métallique important (64 % majoritairement z^2) avec une localisation minoritaire sur le ligand (23 % indenyle et 12 % Cp).

Comme on peut le voir sur le diagramme d'OM de $[\text{CpV}(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$ représenté sur la Figure 3, cette HOMO est située au milieu d'un important écart énergétique séparant les niveaux occupés des autres niveaux vacants. Ceci suggère que cette architecture moléculaire pourrait être stable avec 2 électrons de moins (à NTE = 16), de fait le complexe $[\text{CpV}(\eta^8\text{-Indenyle})]^{3+}$ avec un écart HOMO-LUMO de 0.98eV, voir l'annexe.1

La LUMO (6a), représentée sur la Figure 4c', peut être décrite en première approximation comme une combinaison antiliante entre l'OA métallique d_{xy} et une OM issue d'un mélange entre les OM π_6^* et π_8^* du ligand indenyle, elle présente un caractère métallique important (62 %) et une localisation sur les ligands (20 % indenyle, 18 % Cp). Les distances métal-carbone (Tableau 1) montrent que cette coordination n'est pas symétrique mais que l'atome métallique est excentré en direction de C2.

Le passage d'un complexe à un autre conduit à une ouverture de l'angle de pliage du ligand indenyle qui est de l'ordre de 132.2° , 135.4° , et 144.4° pour les complexes $[CpV(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$, $[CpTi(\eta^9\text{-Indenyle})]$ et $[CpSc(\eta^9\text{-Indenyle})]^-$, respectivement. Cette ouverture entraîne un allongement important des distances V-C4 et V-C7. Ceci est en accord avec le dépeuplement d'une HOMO, combinaison liante entre z^2 et π_6^* qui a un caractère liant V-C4 et V-C7. Comme π_6^* est liante entre C5 et C6. L'oxydation de ce dernier provoque aussi un allongement de la liaison C5-C6.

La structure du monoanion $[CpSc(\eta^9\text{-Indenyle})]^-$ a été optimisé en symétrie C_1 est présentée sur la Figure 2a, les principales données correspondantes sont regroupées dans le Tableau 1. Dans tel mode de coordination η^9 , l'anion indenyle est donneur de 10 électrons, donc ce complexe est octaédrique à 18 électrons. Sa structure sandwich (quelque peu dissymétrique). Son état fondamental est un singulet avec un écart HOMO-LUMO de (1.57eV). La HOMO (5a) Figure 4a est située au milieu d'un important écart énergétique séparant les niveaux occupés des autres vacants, l'oxydation de 2 électrons mène à un complexe à (NTE=16). De fait le complexe $[CpSc(\eta^7\text{-Indenyle})]^+$ a été optimisé, et il en résulte un écart HOMO-LUMO important (2.32eV) cela correspond au dépeuplement de la HOMO qui conduit à l'allongement des distances Sc-C₄ (2.33→2.59), Sc-C₅ (2.40→2.73), Sc-C₆ (2.50→2.73), Sc-C₇ (2.34→2.60), et l'ouverture de l'angle de pliage qui passe de 144.4° de complexe $[CpSc(\eta^9\text{-Indenyle})]^-$ à 153.4° de $[CpSc(\eta^7\text{-Indenyle})]^+$.

La structure moléculaire du complexe neutre $[CpTi(\eta^9\text{-Indenyle})]$ est en symétrie C_1 et représentée sur la Figure 2b. Dans un tel mode de coordination η^9 , le ligand indenyle est donneur de 10 électrons donc ce complexe est octaédrique à 18 électrons.

L'écart HOMO-LUMO calculé de 1.80 eV, voir le diagramme d'OM de la Figure 3, est suffisamment important pour conférer une stabilité thermodynamique au composé qui a été calculé plus stable dans son état fondamental singulet. Les principales données

structurales et électroniques calculées sont illustrées dans le Tableau 1. L'analyse de l'interaction entre fragment montre que la HOMO (5a) représentée sur la Figure 4b, peut être décrite comme une combinaison liante entre l'OA métalliques z^2 et $d_{x^2-y^2}$ et l'OM π_6^* de l'indenyle. Elle présente un caractère métallique important (51%) et une localisation minoritaire sur les ligands (41% indenyle et 9% Cp). La dépeuplement de la HOMO par l'oxydation de 2 électrons mène à un complexe à 16 électrons $[CpTi(\eta^8-Indenyle)]^{2+}$ avec un écart énergétique significatif de (1.54eV), et l'ouverture de l'angle de pliage de 135.4° à 147.8° . La LUMO (6a), représentée sur la Figure 4b', peut être décrite en première approximation comme une combinaison antiliante entre l'OA métallique d_{xz} et une OM issue d'un mélange entre π_6^* et π_8^* du ligand. Elle présente un caractère métallique important (51 %) et une localisation presque égale sur les ligands (33% indenyle et 16% Cp)

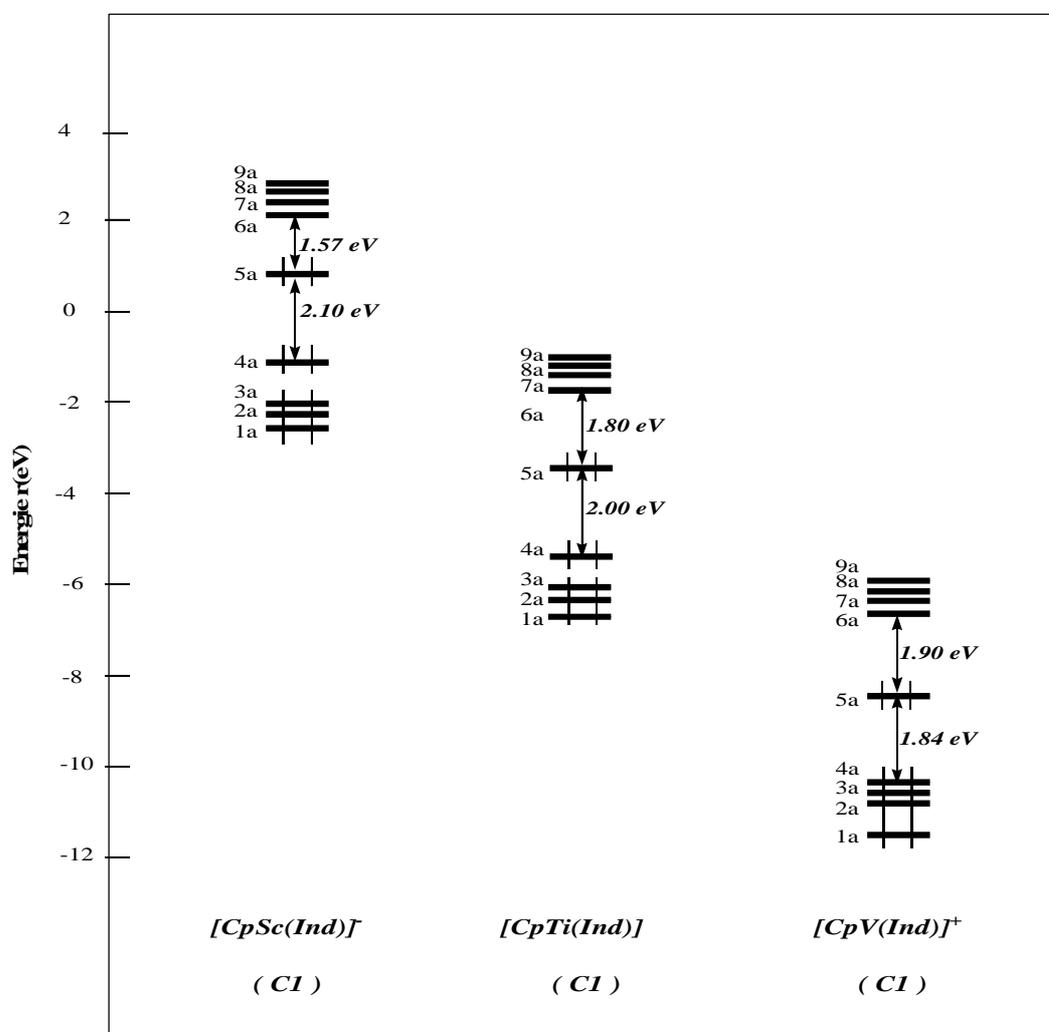


Figure 3: Diagramme d'OM des complexes CpMInd (NTE :18); (M = Sc, Ti, V)

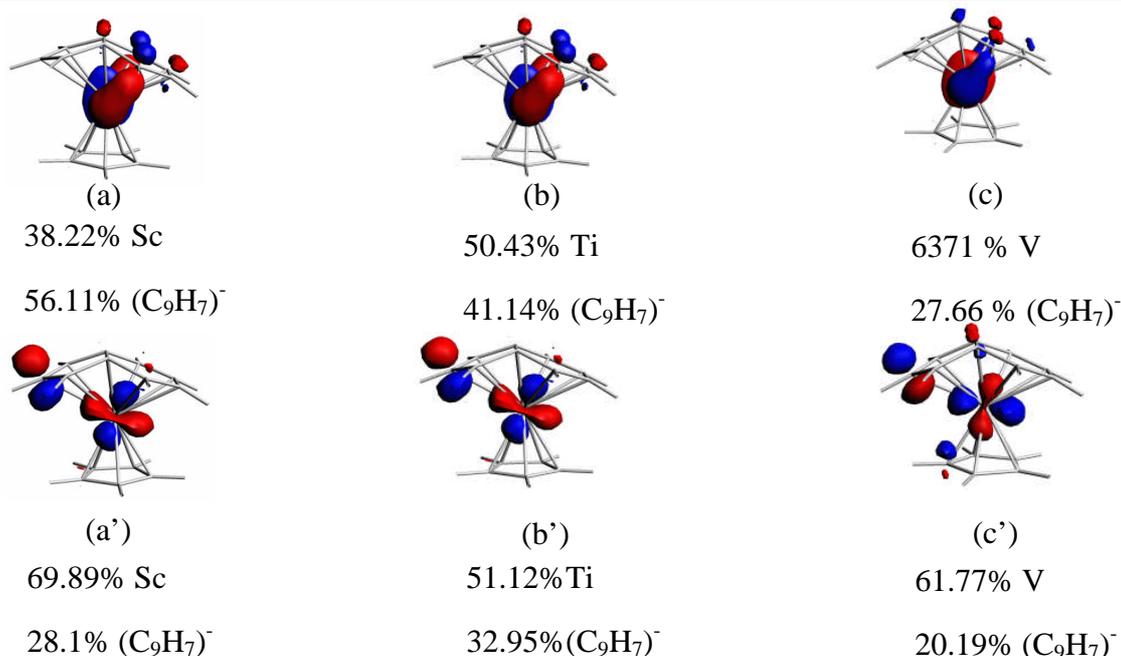


Figure 4 : HOMO (en haut) et LUMO (en bas) des complexes $[CpSc(\eta^9-Indenyle)]^-$, $[CpTi(\eta^9-Indenyle)]$, et $[CpV(\eta^9-Indenyle)]^+$

a) L'étude des Propriétés photochimiques et photophysiques

Pour mieux comprendre les types d'interactions entre le fragment métallique et le ligand indenyle dans les différents complexes, nous avons entrepris une étude théorique à l'aide de la méthode TD-DFT (de l'anglais Time-Dependent Density Functional Theory) pour la détermination des énergies d'excitation et de la force d'oscillateur dans le cadre de ce formalisme TD-DFT tel qu'il est implémenté dans le programme ADF, en utilisant la fonctionnelle LB94. Les calculs ont été effectués en considérant les molécules isolées (sans présence de solvant).

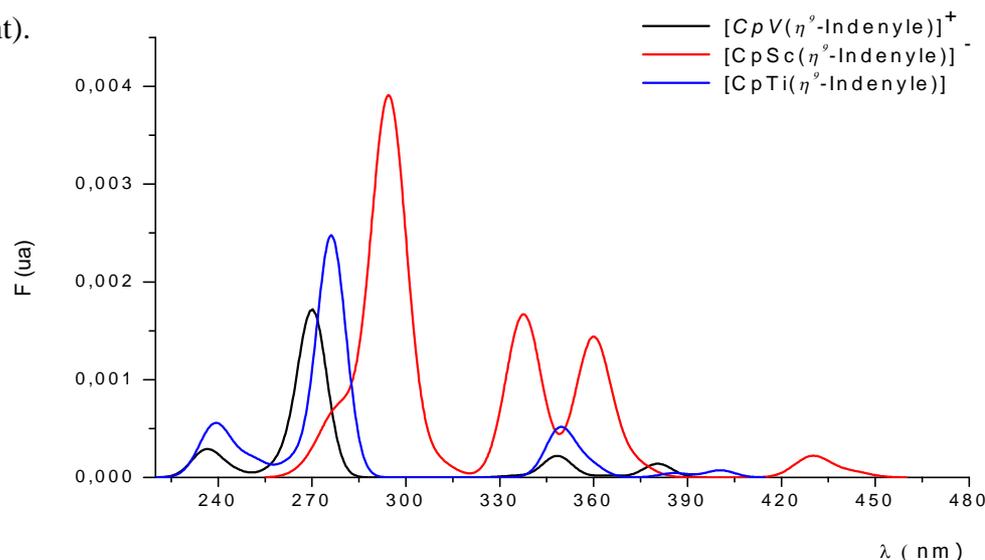


Figure 5: Spectres théoriques d'absorption UV-visible, des complexes $[CpSc(\eta^9-Indenyle)]^-$, $[CpTi(\eta^9-Indenyle)]$ et $[CpV(\eta^9-Indenyle)]^+$

Le spectre théorique d'absorption dans le visible et le proche ultraviolet des trois complexes $[CpSc(\eta^9\text{-Indenyle})]^-$, $[CpTi(\eta^9\text{-Indenyle})]$ et $[CpV(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$ est représenté sur la Figure 5. Le Tableau 2 regroupe les résultats des calculs des états excités.

: Ces trois complexes absorbent presque dans le même domaine de longueurs d'onde (220 nm à 420 nm). Seules les intensités des raies changent d'un complexe à l'autre. Le composé $[CpSc(\eta^9\text{-Indenyle})]^-$ présente une première bande à 280 nm à force d'oscillateur faible ($f = 9.10^{-3}$) correspond à état singulet excité intra-ligand (IL) sur l'indenyle de l'OM HOMO, vers l'OM LUMO+8 et aussi centré sur le métal (MC). La deuxième bande apparaît à 290 nm à ($f = 0.052$) est le plus intense et large comprend deux transitions singulets IL sur l'indenyle, de l'OM HOMO vers les orbitales LUMO+6 et LUMO+5, et un état triplet de transfert de charge entre le ligand indenyle et le scandium

Les trois derniers pics entre 338 nm, 430 nm avec des forces d'oscillateurs significatives (sauf le dernier qui est faible), ($f = 0.023, 0.02, 3.10^{-3}$) correspondent à des transferts de charge singulet entre le ligand indenyle et le métal voir le Tableau 2.

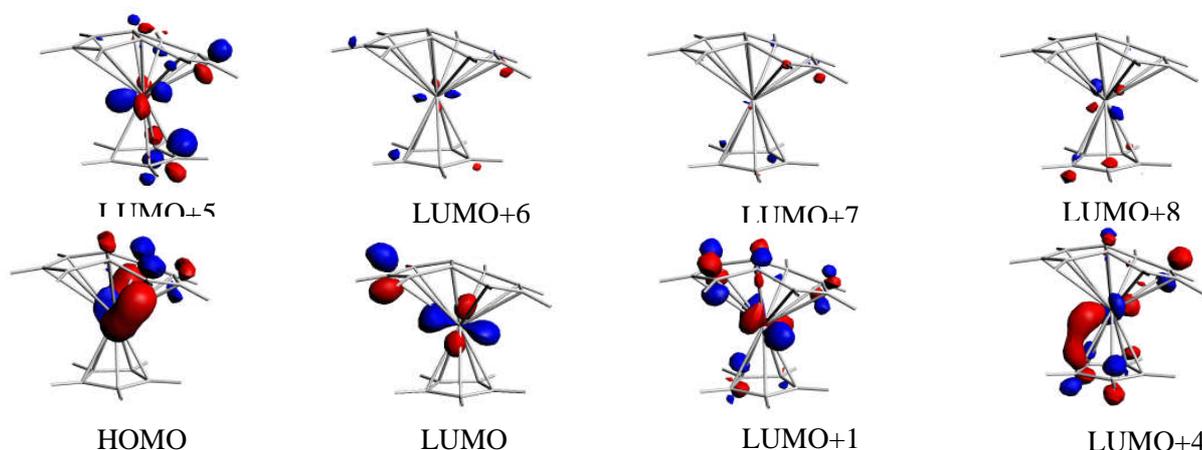


Figure 5a : Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[CpSc(\eta^9\text{-Indenyle})]^-$

On remarque que la majorité des transitions est un transfert de charge entre le ligand indenyle et le scandium (MLCT), ça en accord avec l'occupation des OF π de l'indenyle et l'absence de retrodonation du complexe $[CpSc(\eta^9\text{-Indenyle})]^-$. Notons que la Figure 5a regroupe les principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[CpSc(\eta^9\text{-Indenyle})]^-$.

Pour le complexe $[\text{CpTi}(\eta^9\text{-Indenyle})]$, on note une première état existé singulet à 238 nm avec une force d'oscillateur faible ($f = 9.10^{-3}$) à transfert de charge entre le Titane et les deux ligands (MLCT) de l'orbitale HOMO vers l'OM LUMO+7. Une transition singulet de transfert de charge centré sur le métal (MC) apparait à 240 nm. A 275 nm situe un pic intense de transfert de charge MLCT avec force d'oscillateur ($f = 0.028$) entre le métal et l'indenyle correspond à l'orbitale HOMO vers la LUMO+4. Donc le complexe $[\text{CpTi}(\eta^9\text{-Indenyle})]$ a une forte retrodonation MLCT qui est confirmer par l'occupation de la π_6^* de l'indenyle (0.82). La Figure 5b présente les principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[\text{CpTi}(\eta^9\text{-Indenyle})]$.

Comme on peut le voir sur le Tableau 2, le spectre du complexe $[\text{CpV}(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$ présente à 235 nm un état singulet de transfert de charge entre le cyclopentadienyle et le vanadium LMCT (HOMO-3→LUMO) avec une force d'oscillateur faible ($f = 3.10^{-4}$), et un état triplet de transfert de charge entre le vanadium et l'indenyle (MLCT) apparait à 270 nm (HOMO-1→LUMO). Vient une autre transition singulet de même nature MLCT entre le métal et les deux ligands à 350 nm ($f = 2.10^{-4}$). Le dernier état singulet centré sur le métal MC situe à 380 nm avec ($f = 10^{-4}$).

Les résultats spectraux montrent que le composé $[\text{CpV}(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$ présente des états déferents de transfert de charge LMCT, MLCT, MC donc il admet des propriétés intermédiaires entre le monoanion et l'espèce neutre qui confirme la donation et la retrodonation produite au sein de ce complexe .

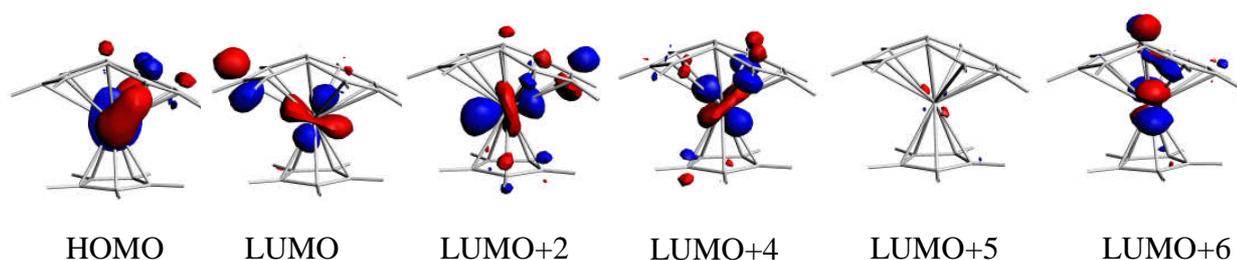


Figure 5b : Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre du complexe $[\text{CpTi}(\eta^9\text{-Indenyle})]$

Tableau2 : Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des composés $[CpSc(\eta^9-Indenyle)]^-$, $[CpTi(\eta^9-Indenyle)]$ et $[CpV(\eta^9-Indenyle)]^+$

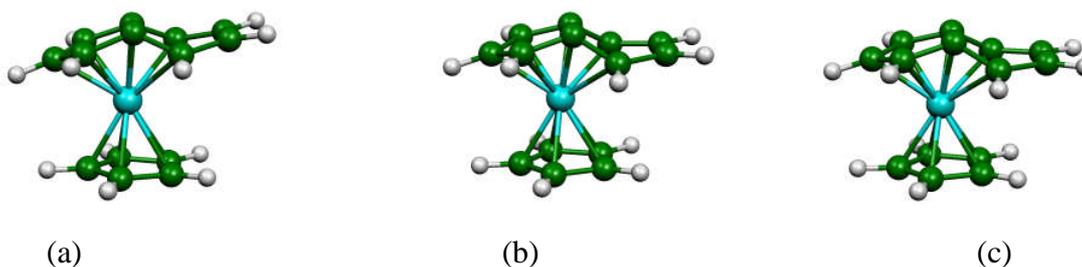
λ (nm)	caractère	transitions électroniques et pourcentage de participation des OM	Multiplicité de spin	F (ua)
$[CpSc(\eta^9-Indenyle)]^-$				
280	IL+MC	94.3; 5a (HOMO) \rightarrow 14a (LUMO+8)	1A_6	9.10^{-3}
290	IL	50.2; 5a (HOMO) \rightarrow 12a (LUMO+6)	1A_5	0.052
	IL	36.0; 5a (HOMO) \rightarrow 11a (LUMO+5)		
338	LMCT	97.5; 5a (HOMO) \rightarrow 13a (LUMO+7)	3A_4	0
	LMCT	80.3; 5a (HOMO) \rightarrow 10a (LUMO+4)		
360	LMCT	63.0; 5a (HOMO) \rightarrow 8a (LUMO+1)	1A_2	0.02
430	LMCT	94.1; 5a (HOMO) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_1	3.10^{-3}
$[CpTi(\eta^9-Indenyle)]$				
238	MLCT(Ind/Cp)	37.4; 5a (HOMO) \rightarrow 13a (LUMO+7)	1A_8	2.10^{-3}
240	MC	37.2; 5a (HOMO) \rightarrow 12a (LUMO+6)	1A_7	4.10^{-3}
248	MLCT(Ind/Cp)	96.5; 5a (HOMO-1) \rightarrow 8a (LUMO+2)	3A_6	0
275	MLCT(Ind)	84.1; 5a (HOMO) \rightarrow 10a (LUMO+4)	1A_5	0.028
285	MLCT(Cp)	99.0; 5a (HOMO) \rightarrow 11a (LUMO+5)	3A_4	0
333	MLCT(Ind)	96.2; 5a (HOMO) \rightarrow 10a (LUMO+4)	3A_3	0
350	MLCT(Ind/Cp)	75.0; 5a (HOMO) \rightarrow 8a (LUMO+2)	1A_2	15.10^{-4}
400	MLCT(Ind/Cp)	98.2; 5a (HOMO) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_1	9.10^{-4}
$[CpV(\eta^9-Indenyle)]^+$				
235	LMCT(Cp \rightarrow V)	83.7; 2a (HOMO-3) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_5	3.10^{-4}
270	MLCT (Ind)	82.5; 5a (HOMO) \rightarrow 11a (LUMO+4)	1A_4	17.10^{-4}
274	LMCT(Ind \rightarrow V)	88.7; 4a (HOMO-1) \rightarrow 6a (LUMO)	3A_3	0
350	MLCT (Ind/Cp)	90.8; 5a (HOMO) \rightarrow 7a (LUMO+1)	1A_2	2.10^{-4}
380	MC	98.9; 5a (HOMO) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_1	10^{-4}

2.3. Etude de l'entité hypothétique $[CpM(Indenyle)]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

NTE = 20 ; M = V, Cr, Mn

a) Optimisation de géométrie (étude structurale et orbitale)

La réduction d'un complexe à 18 électrons conduit par l'ajout de 2 électrons supplémentaires à un complexe à 20 électrons. De fait l'optimisation du modèle $[CpV(\eta^7\text{-indenyle})]^-$ conduit à un complexe de symétrie C_1 présente un mode de coordination η^7 du ligand indenyle (voir la Figure 6a). Dans cette coordination η^7 (d'après le Schéma 1, IV) le ligand $C_9H_7^-$ est donneur de 8 électrons ,



$[CpV(\eta^7\text{-Indenyle})]^- (C_1)$

$[CpCr(\eta^7\text{-Indenyle})] (C_s)$

$[CpMn(\eta^7\text{-Indenyle})]^+ (C_1)$

Figure 6 : Géométries optimisées de $[CpV(\eta^7\text{-Indenyle})]^- C_1$ (a), $[CpCr(\eta^7\text{-Indenyle})] C_s$ (b) et $[CpMn(\eta^7\text{-Indenyle})]^+ C_1$ (c)

$[CpV(\eta^7\text{-Indenyle})]^-$ peut donc être vu comme un complexe du vanadium (II) à 18 électrons, l'état fondamentale a été calculé plus stable pour l'état singulet avec un faible excentrage de l'atome métallique en direction du centre de la liaison C4-C7, et un écart énergétique significatif (1.17eV) voir le diagramme des OM de la Figure 7. Son HOMO présentée sur la Figure 8a, est quasi totalement localisée sur l'atome métallique (64 % V). D'après le Tableau 1 qui regroupe les résultats des calculs les OF π de l'indenyle occupées avant interaction sont toutes significativement impliquées dans le transfert ligand \rightarrow métal, seule π_6^* (0.93) est impliqué dans la rétrodonation des trois OF π^* de l'indenyle

Le diagramme de la Figure 7 montre que l'écart HOMO-LUMO calculé de 1.55 eV pour le complexe neutre $[CpCr(\eta^7\text{-Indenyle})]$ est suffisamment important pour conférer une stabilité thermodynamique dans l'état fondamental singulet en symétrie C_s . la HOMO (Figure 8b) est centrée en direction de C2 est a un caractère métallique important (74 % Cr) et

Tableau 3: Principales données calculées pour les complexes $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$ à NTE = 20

Les complexes	$[\text{CpV}(\eta^7\text{-Indenyle})]^-$	$[\text{CpCr}(\eta^7\text{-Indenyle})]$	$[\text{CpMn}(\eta^7\text{-Indenyle})]^+$
Groupe de symétrie	$C_1 (S = 0)$	$C_s (S = 0)$	$C_1(S = 0)$
NTE	20		
HOMO-LUMO	1.17	1.55	1.64
M-C ₁ (Å)	2.17	2.13	2.10
M-C ₂ (Å)	2.21	2.18	2.17
M-C ₃ (Å)	2.18	2.13	2.10
M-C ₄ (Å)	2.37	2.26	2.29
M-C ₅ (Å)	3.19	3.07	3.07
M-C ₆ (Å)	3.19	3.07	3.06
M-C ₇ (Å)	2.36	2.26	2.29
M-C ₈ (Å)	2.06	2.01	1.98
M-C ₉ (Å)	2.06	2.00	1.98
M-C₁₀(Å) (Cp)	2.19	2.13	2.08
M-C11	2.13	2.09	2.06
M-C12	2.20	2.12	2.08
M-C13	2.29	2.18	2.14
M-C14	2.28	2.19	2.14
C-C(Indenyle) (A°)			
C1-C2	1.42	1.41	1.40
C1-C8	1.43	1.43	1.43
C2-C3	1.42	1.40	1.41
C3-C9	1.43	1.43	1.43
C9-C4	1.43	1.41	1.40
C4-C5	1.45	1.45	1.44
C5-C6	1.35	1.34	1.34
C6-C7	1.42	1.45	1.44
C7-C8	1.42	1.41	1.40
C8-C9	1.44	1.44	1.45
C1-C8-C9-C4 (°)	136.9	133.7	135.6
Charges atomiques nettes de Mulliken			
Métal	0.37	0.11	-0.08
Indenyle	-0.90	-0.11	0.64
Cp	-0.47	0	0.45
Occupation des OM π de l'indenyle			
$\pi_8^*(5b_1)$	0.04	0.01	0.02
$\pi_7^*(3a_2)$	0.03	0.27	0.43
$\pi_6^*(4b_1)$	0.93	0.39	0.92
$\pi_5 (2a_2)$	1.41	1.33	1.62
$\pi_4 (3b_1)$	1.79	1.98	1.58
$\pi_3 (1a_2)$	1.74	2.00	1.84
$\pi_2 (2b_1)$	1.89	2.00	1.98
$\pi_1 (1b_1)$	1.99	1.95	1.99

une localisation minoritaire sur les ligands (16 % Cp, 11 % indenyle) ce qui conduit à une forte rétrodonation du métal vers le ligand et le peuplement des OF, π_6^* (0.39), π_7^* (0.29)

La structure moléculaire du modèle optimisé de complexe $[\text{CpMn}(\eta^7\text{-Indenyle})]^+$ est représentée sur la Figure 6c. Les principales données structurales et électroniques calculées pour ce complexe indiquées dans le Tableau 3, et son diagramme d'OM est représenté sur la Figure 7, il est de symétrie C_1 . L'ajout de 2 électrons augmente le caractère anti liant entre le métal et les carbones C_5 et C_6 par conséquent l'augmentation des liaisons $\text{M}-\text{C}_5/\text{M}-\text{C}_6$, il en résulte un mode de coordination η^7 où le complexe est à 18 électrons (octaédrique). On remarque dans le Tableau 3, une forte rétrodonation, π_6^* (0.92), π_7^* (0.43) à cause de fort pourcentage métallique sur la HOMO (66 %). Notant que la Figure 8 regroupe les HOMOs de ces complexes.

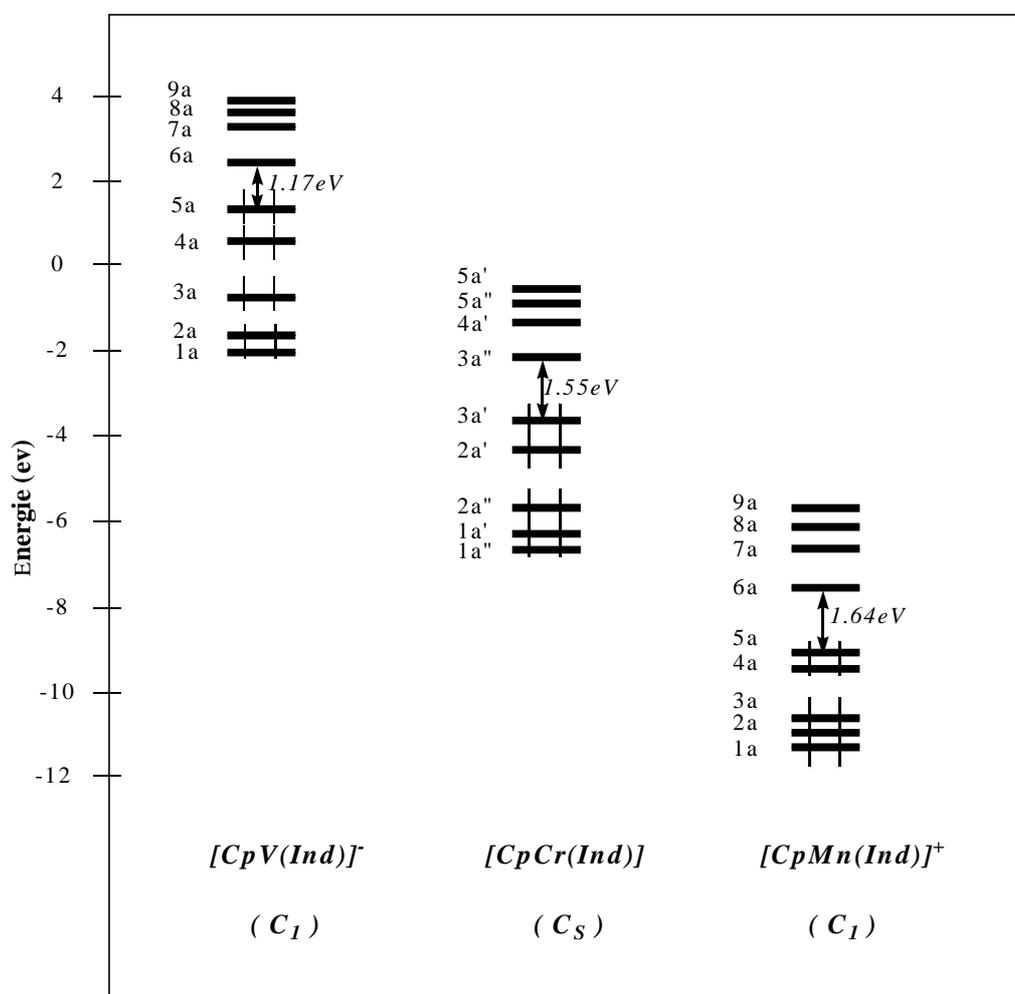


Figure 7 : Diagramme des OM de CpMInd (NTE : 20) ; ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$)

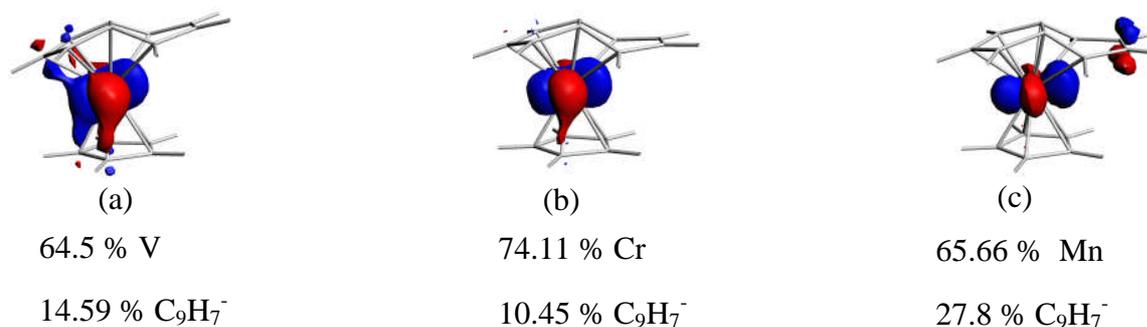


Figure 8 : HOMs des complexes $[CpV(\eta^7\text{-Indenyle})]^-$, $[CpCr(\eta^7\text{-Indenyle})]$,
et $[CpMn(\eta^7\text{-Indenyle})]^+$

b). L'étude des Propriétés photochimiques et photophysiques

Les transitions électroniques résultant de l'absorption de la lumière visible ou UV des complexes à NTE = 20 sont illustrées sur la Figure 9. Ces trois complexes n'absorbent pas dans le même domaine de longueurs d'onde. Afin de comprendre ce phénomène, nous avons essayé d'analyser l'allure des spectres en fonction de la structure des composés correspondants.

Comme on peut le voir sur la Figure 9, le complexe $[CpV(\eta^7\text{-Indenyle})]^-$ présente aussi un déplacement bathochrome vers les grandes longueurs d'ondes (420 nm, 485 nm) pour les mêmes raisonnements (un faible pourcentage sur le métal) une donation plus importante que la rétrodonation, ce qui justifie par la faible présence des transition de transfert de charge MLCT dans ce complexe qui présente une majorité des états centrés sur le métal (MC) avec des forces d'oscillateurs faibles ($f = 2.10^{-3}$, 0) voir le Tableau 4 et la Figure 9a.

Le composé $[CpCr(\eta^7\text{-Indenyle})]$ absorbe intensivement dans l'ultra-violet par rapport au autres complexes qui présentent des bandes d'absorption plus larges et moins intenses, la largeur des bandes est due au grand nombre de transitions électroniques permises à cause de l'absence de symétrie. La majorité des premiers pics d'absorption correspondent aux transitions singulets des transferts de charge de métal vers l'indenyle MLCT (voir la Figure 9b) à (240, 260, 285 et 312) nm et à des forces d'oscillateurs faibles (4.10^{-3} , 2.10^{-3} , 3.10^{-3}) respectivement, comme le montre le Tableau 4

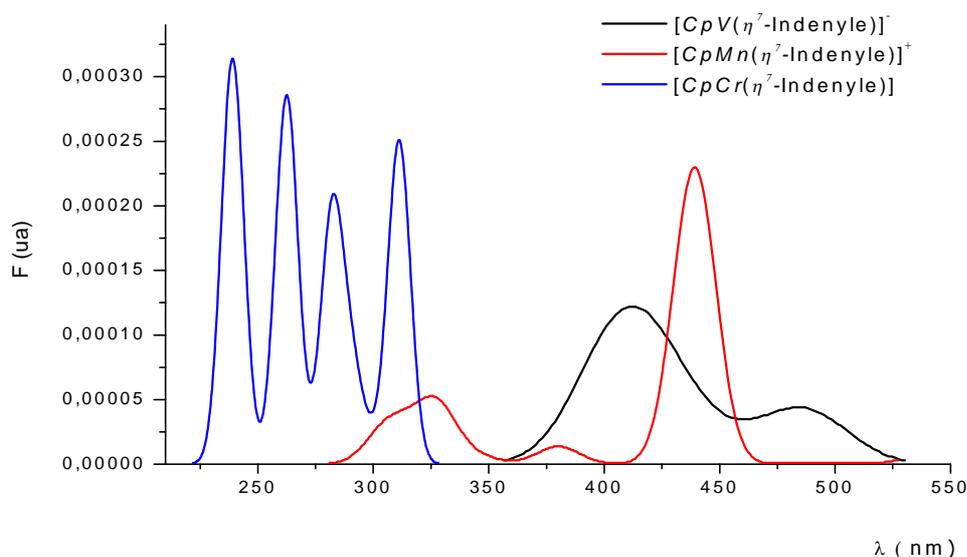


Figure 9 : Spectre théorique d'absorption UV-visible, des complexes $[\text{CpMn}(\eta^7\text{-Indenyle})]^+$

$[\text{CpCr}(\eta^7\text{-Indenyle})]$ et $[\text{CpV}(\eta^7\text{-Indenyle})]^-$

Pour le composé $[\text{CpMn}(\eta^7\text{-Indenyle})]^+$. On remarque un déplacement bathochromique vers les grandes longueurs d'ondes peut être dû à la retrodonation faible par rapport au complexe $[\text{CpCr}(\eta^7\text{-Indenyle})]$. Le complexe $[\text{CpMn}(\eta^7\text{-Indenyle})]^+$ présente quatre pics d'absorption le premier situé à 305 nm large comprend une transition singulet correspondant aux transferts de charge entre le cyclopentadienyle le métal (Mn) et l'indenyle LLCT et MLCT avec des forces d'oscillateurs faibles ($f = 7 \cdot 10^{-4}$), la Figure 9c regroupe les différentes transitions de ce complexe.

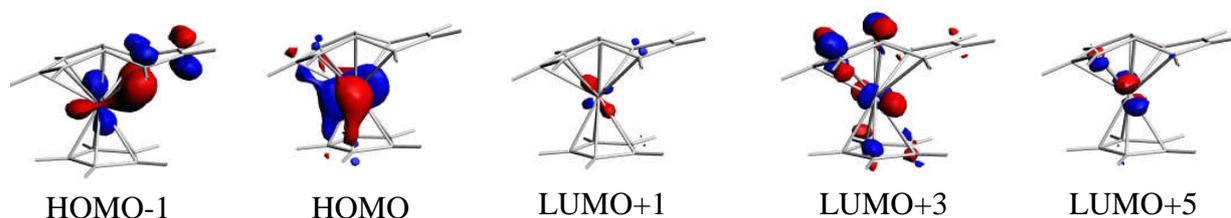


Figure 9a : Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[\text{CpV}(\eta^7\text{-Indenyle})]^-$

Tableau 4: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des composés $[CpV(\eta^7-Indenyle)]^-$, $[CpCr(\eta^7-Indenyle)]$, et $[CpMn(\eta^7-Indenyle)]^+$

λ (nm)	caractère	transitions électroniques et pourcentage de participation des OM	Multiplicité de spin	F(ua)
$[CpV(\eta^7-Indenyle)]^-$				
420	MC	57.0; 4a (HOMO-1) \rightarrow 7a (LUMO+1)	1A_3	2.10^{-3}
	MC	28.0; 5a (HOMO) \rightarrow 11a (LUMO+5)	3A_2	0
485	MC	55.1; 5a (HOMO) \rightarrow 7a (LUMO+1)	1A_1	2.10^{-3}
	MLCT	30.8; 5a (HOMO) \rightarrow 9a (LUMO+3)		
$[CpCr(\eta^7-Indenyle)]$				
240	LLCT(Cp \rightarrow Ind)	63.5; 1a" (HOMO-4) \rightarrow 3a" (LUMO)	1A_5	4.10^{-3}
	MLCT(Ind)	27.6; 2a' (HOMO-1) \rightarrow 5a' (LUMO+3)		
262	MLCT(Ind)	73.4; 2a" (HOMO-2) \rightarrow 3a" (LUMO)	1A_4	4.10^{-3}
	MLCT(Ind)	75.0; 2 a" (HOMO-1) \rightarrow 5a' (LUMO+3)		
285	MLCT(Ind)	96.4; 3a' (HOMO) \rightarrow 5a' (LUMO+3)	1A_3	2.10^{-3}
312	MC	97.0; 3a' (HOMO) \rightarrow 4a' (LUMO+1)	1A_2	3.10^{-3}
	MLCT(Ind)	33.7; 2a' (HOMO-2) \rightarrow 3a" (LUMO)	3A_1	0
$[CpMn(\eta^7-Indenyle)]^+$				
305	LLCT(Cp \rightarrow Ind)	59.0; 1a (HOMO-4) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_4	7.10^{-4}
	MLCT(Ind)	31.0; 4a (HOMO-1) \rightarrow 9a (LUMO+3)		
325	MLCT(Ind)	48.0; 5a (HOMO) \rightarrow 9a (LUMO+3)	1A_3	8.10^{-4}
375	MLCT(Cp)	75.4; 36a (HOMO-1) \rightarrow 9a (LUMO+1)	1A_2	3.10^{-4}
440	MLCT(Cp)	78.1; 37a (HOMO) \rightarrow 9a (LUMO+1)	1A_1	2.10^{-3}

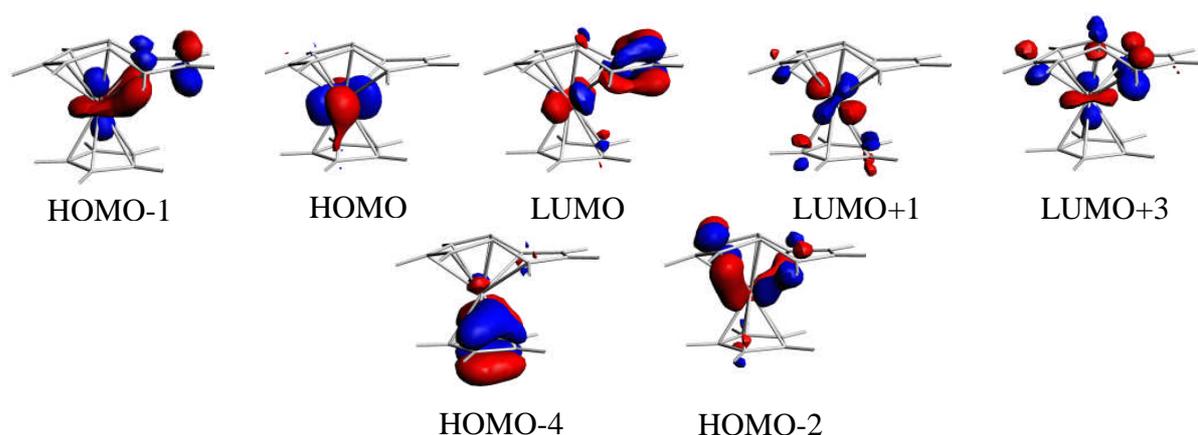


Figure 9b : Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre

de complexe $[\text{CpCr}(\eta^7\text{-Indenyle})]$

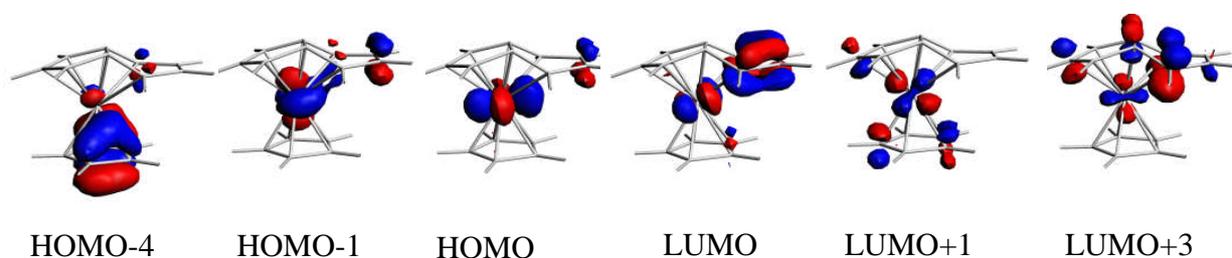


Figure 9c : Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre

de complexe $[\text{CpMn}(\eta^7\text{-Indenyle})]^+$

2.4. Etude de l'entité hypothétique $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

NTE = 22 ; M = Mn, Fe, Co

a) Optimisation de géométrie (étude structurale et orbitaire)

Les structures moléculaires des modèles optimisés (CpMInd) (M : Mn, Fe, Co) sont représentées sur la Figure (10). Ils sont tous de symétrie C_1 . Les principales données structurales et électroniques calculées sont reportées dans le Tableau 5.

Pour le composé $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-Indenyle})]$ (Figure 10b), l'analyse du diagramme des OM montre que la HOMO, toutefois quasi-dégénérée avec le bloc 3d est à caractère métallique majoritaire (73% 3d). L'écart HOMO-LUMO calculé de (1.86) eV, voir le Tableau 5 et le diagramme d'OM montré sur la Figure 11, est suffisamment important pour conférer une stabilité thermodynamique au composé qui a été calculé plus stable dans son état fondamental singulet. La LUMO (6a), représentée sur la Figure 12, peut être décrite comme une

combinaison antiliante entre l'OA métallique d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ et une OM résulte d'un mélange entre les OM π_6^* et π_8^* du ligand indenyle, elle présente un caractère métallique important (48 %) et localisation sur les ligands correspond aux (47% indenyle et 5% Cp). la rétrodonation d'électron du métal vers le ligand, est bien confirmée par un rallongement des distances C-C de l'indenyle, ainsi que par les valeurs des charges nettes calculées sur l'atome métallique et les ligands. en effet la charge nette augmente sur l'atome métallique en passant de 0.04 dans l'atome de manganèse à 0.02 pour le fer et à -0.12 pour le cobalt.

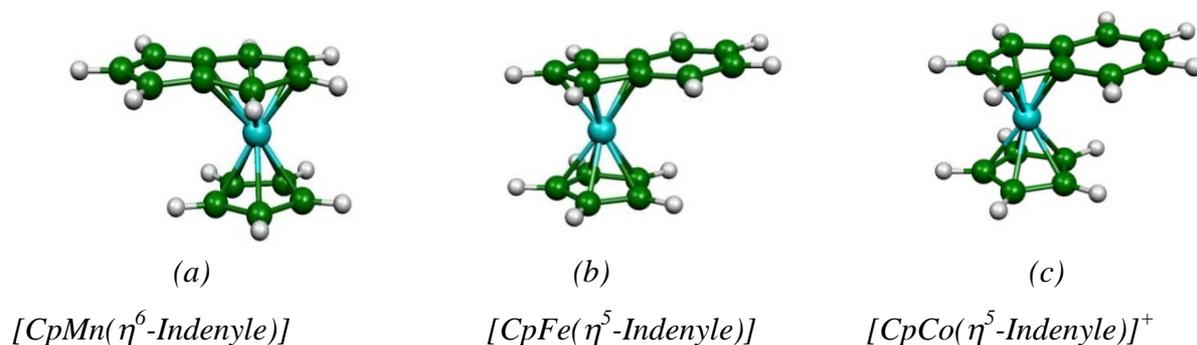


Figure 10 : Géométries optimisées de $[CpMn(\eta^6\text{-Indenyle})]^-$ (a), $[CpFe(\eta^5\text{-Indenyle})]$ (b) et $[CpCo(\eta^5\text{-Indenyle})]^+$ (c), en symétrie C_1

Tableau 5 : Principales données calculées pour les complexes $[CpM(Indenyle)]^q$ à NTE = 22

Les complexes	$[CpMn(\eta^6\text{-Indenyle})]^-$	$[CpFe(\eta^5\text{-Indenyle})]$	$[CpCo(\eta^5\text{-Indenyle})]^+$
Groupe de symétrie	C_1 (S = 0)	C_1 (S = 0)	C_1 (S = 0)
NTE	22		
HOMO-LUMO (eV)	2.11	1.86	2.00
M-C ₁ (Å)	3.37	2.03	2.02
M-C ₂ (Å)	3.88	2.02	2.01
M-C ₃ (Å)	3.36	2.03	2.02
M-C ₄ (Å)	2.07	3.15	3.19
M-C ₅ (Å)	2.05	3.89	3.94
M-C ₆ (Å)	2.05	3.89	3.94
M-C ₇ (Å)	2.07	3.15	3.19
M-C ₈ (Å)	2.23	2.08	2.12
M-C ₉ (Å)	2.23	2.08	2.11
M-C ₁₀ (Å) (Cp)	2.06	2.04	2.04
M-C11	2.06	2.03	2.02
M-C12	2.07	2.03	2.04
M-C13	2.05	2.04	2.04
M-C14	2.05	2.04	2.04
C-C(Indenyle) (Å°)			

C1-C2	1.40	1.42	1.42
C1-C8	1.41	1.43	1.43
C2-C3	1.40	1.42	1.42
C3-C9	1.42	1.43	1.43
C9-C4	1.42	1.42	1.41
C4-C5	1.42	1.37	1.37
C5-C6	1.42	1.42	1.42
C6-C7	1.42	1.37	1.37
C7-C8	1.42	1.42	1.41
C8-C9	1.46	1.45	1.44
C1-C8-C9-C4 (°)	176.2	179.2	179.8
Charges atomiques nettes de Mulliken			
Métal	0.04	0.02	-0.12
Indenyle	-1.09	-0.03	0.60
Cp	-0.31	0.06	0.52
Occupation des OM π de l'indenyle			
$\pi_8^*(5b_1)$	0.00	0.00	0.00
$\pi_7^*(3a_2)$	0.05	0.00	0.01
$\pi_6^*(4b_1)$	0.45	0.08	0.07
$\pi_5(2a_2)$	1.85	1.49	1.24
$\pi_4(3b_1)$	1.73	1.56	1.37
$\pi_3(1a_2)$	1.76	1.95	1.96
$\pi_2(2b_1)$	1.90	1.83	1.79
$\pi_1(1b_1)$	1.97	2.00	1.99

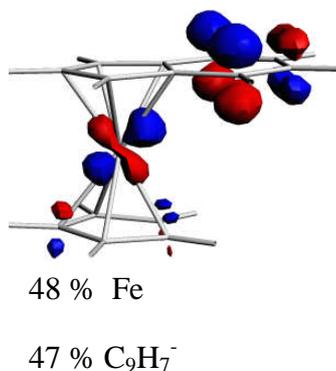


Figure 12 : LUMO du complexe $[CpFe(\eta^5\text{-Indenyle})]$

Les calculs des fréquences des modes normaux de vibration conduit à une stabilité de ce complexe dans sa symétrie C_1 et son état singulet. Ces résultats indiquent, que les complexes de ce type à NTE = 22 ; sont suffisamment stables pour être isolés dorénavant.

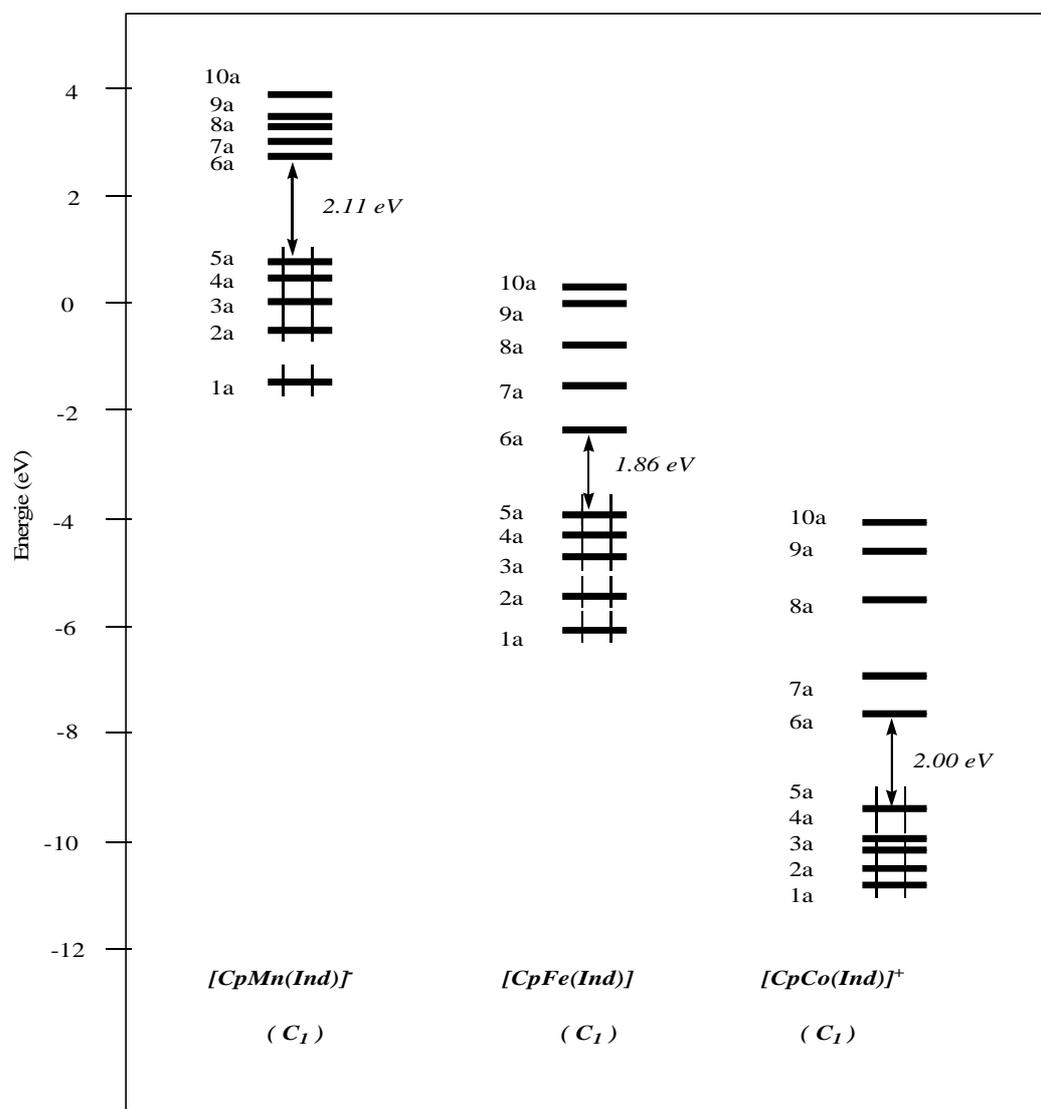


Figure 11 : Diagramme d'OM de CpMind NTE : 22; M = Mn, Fe

En conclusion, l'analyse de la structure électronique et moléculaire des complexes étudiés, montre que le ligand indenyle est coordonné au métal central selon un mode π grâce à la participation des orbitales frontières, ces dernières interagissent de manière significative avec les orbitales 3d. Cela confère au complexe une stabilité plus grande et des liaisons métal -ligand à fort caractère π .

b) L'étude des Propriétés photochimiques et photophysiques

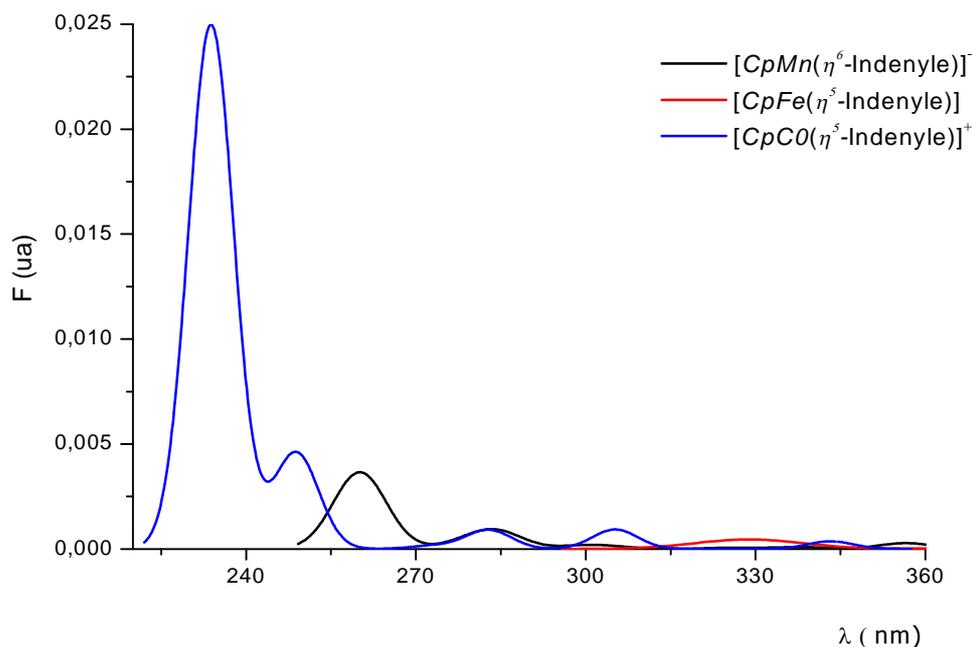


Figure 13: Spectre théorique d'absorption UV-visible, des complexes $[CpMn(\eta^6\text{-Indenyle})]^-$, $[CpFe(\eta^5\text{-Indenyle})]$, et $[CpCo(\eta^5\text{-Indenyle})]^+$

Les spectres des complexes à NTE = 22 sont représentés ci-dessus (Figure 13), le Tableau 6 regroupe les résultats spectraux de ces complexes, et leurs principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions sont données sur les Figures 14 (a, b, et c).

Le spectre du composé $[CpCo(\eta^5\text{-Indenyle})]^+$ absorbe intensivement dans l'ultra-violet. Les premiers pics d'absorption correspondent aux transitions (HOMO-2, HOMO → LUMO+3), avec des intensités très élevées, ils se situent à haute énergie, vers les 235 nm et 250 nm et avec forces d'oscillateur, ($f = 0.25, 0.05$), les transitions qui les constituent correspondent à des transferts de charge des orbitales localisées sur le métal vers des orbitales situées sur l'indenyle (MLCT).

Des états singulet de transferts de charge entre le cyclopentadienyle et l'indenyle situent à (235, 250, 283, 305) nm (LLCT) avec des forces d'oscillateurs ($f = 0.25, 0.05, 9.10^{-3}, 9.10^{-3}$) respectivement.

Le complexe $[CpMn(\eta^6\text{-Indenyle})]^-$ présente un déplacement bathochrome, par rapport au précédent, le premier pic se situe à 260 nm avec une force d'oscillateur élevée ($f = 0.04$) correspond aux transitions de transfert de charge entre le métal et l'indenyle et le

cyclopentadienyle MLCT (HOMO-1 \rightarrow LUMO+3, HOMO \rightarrow LUMO+4). À 285 nm apparaît une bande comprend deux transitions une centrée sur le métal (MC) correspond au HOMO-2 \rightarrow LUMO, et l'autre correspond au transfert de charge entre le métal et le cyclopentadienyle MLCT de la HOMO-1 vers la LUMO+2, Les deux derniers pics à 300 nm et 355 nm sont les même que les précédents (MC et MLCT) mais avec des forces plus faible.

La majorité des transitions du complexes $CpFe(\eta^5\text{-Indenyle})$ sont des transferts des charges entre le métal et l'indenyle (MLCT) mais avec des forces d'oscillateurs très faibles qui justifie le déplacement bathochrome de spectre et son allure. Donc les complexes $CpM\text{Indenyle}$ à NTE = 22 pressentent des transferts de charge entre le métal et les orbitales frontières de l'indenyle MLCT ($\pi\rightarrow\pi^*$)

Tableau 6 : Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des complexes $[CpMn(\eta^6-Indenyle)]^-$, $[CpFe(\eta^5-Indenyle)]$ et $[CpCo(\eta^5-Indenyle)]^+$

λ (nm)	caractère	transitions électroniques et pourcentage de participation des OM	Multiplicité de spin	F (ua)
<i>$[CpMn(\eta^6-Indenyle)]^-$</i>				
260	MLCT(Ind)	61.7; (HOMO-1) \rightarrow (LUMO+3)	1A_4	0.04
	MLCT(Cp)	21.7; (HOMO) \rightarrow (LUMO+4)		
285	MC	46.9; (HOMO-2) \rightarrow (LUMO)	1A_3	10^{-2}
	MLCT(Cp)	33.5; (HOMO-1) \rightarrow (LUMO+2)		
300	MLCT(Cp)	91.1; (HOMO) \rightarrow (LUMO+2)	1A_2	2.10^{-2}
355	MC	94.2; (HOMO) \rightarrow (LUMO)	1A_1	3.10^{-3}
<i>$[CpFe(\eta^5-Indenyle)]$</i>				
325	MLCT(Ind)	43.8; (HOMO) \rightarrow (LUMO+2)	1A_7	8.10^{-2}
	IL(Cp/Ind)	49.8; (HOMO-4) \rightarrow (LUMO+4)	1A_6	8.10^{-2}
380	LLCT(Cp \rightarrow Ind)	84.3; (HOMO-3) \rightarrow (LUMO)	1A_5	2.10^{-3}
	MLCT(Ind/CP) +MC	92.8; (HOMO) \rightarrow (LUMO+2)	3A_4	
400		74.9; (HOMO-1) \rightarrow (LUMO+1)	1A_3	4.10^{-3}
	MLCT(Ind/Cp)			
480		90.1; (HOMO-2) \rightarrow (LUMO)	1A_2	2.10^{-2}
	MLCT(Ind)			
575		96.0; (HOMO) \rightarrow (LUMO)	1A_1	2.10^{-2}
	MLCT(Ind)			
<i>$[CpCo(\eta^5-Indenyle)]^+$</i>				
235	MLCT(Ind)	36.3; (HOMO-2) \rightarrow (LUMO+1)	1A_4	0.25
	LLCT(Cp \rightarrow Ind)	34.8; (HOMO-4) \rightarrow (LUMO)		
250	LMCT	38.4; (HOMO) \rightarrow (LUMO+1)	1A_3	0.05
	LLCT(Cp \rightarrow Ind)	30.6; (HOMO-4) \rightarrow (LUMO)		
283	MLCT(Cp/Ind)	44.1; (HOMO-3) \rightarrow (LUMO)	1A_2	9.10^{-3}
	LLCT(Cp \rightarrow Ind)	29.0; (HOMO-1) \rightarrow (LUMO)		
305	LMCT	63.7; (HOMO) \rightarrow (LUMO+1)	1A_1	9.10^{-3}
	LLCT(Cp \rightarrow Ind)	32.0; (HOMO-1) \rightarrow (LUMO)		

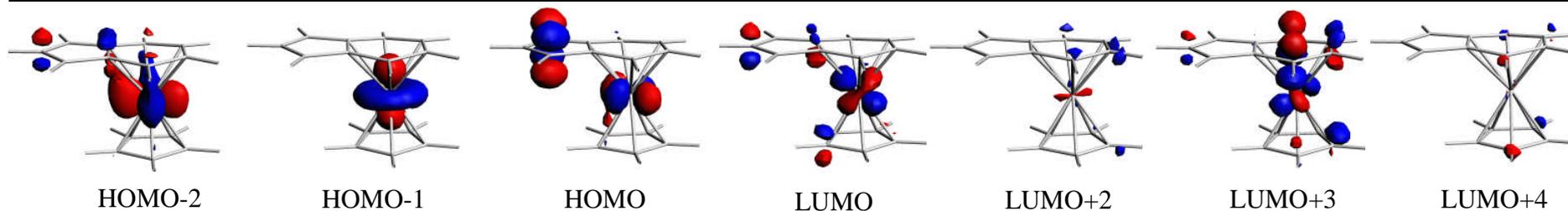


Figure 14a: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[\text{CpMn}(\eta^6\text{-Indenyle})]^-$

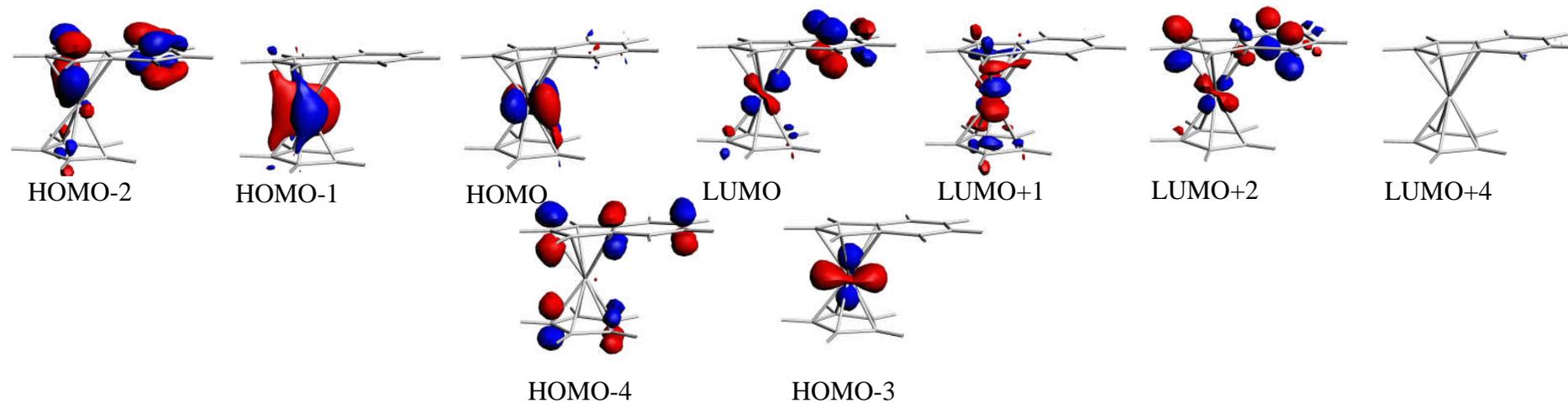


Figure 14b: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-Indenyle})]$

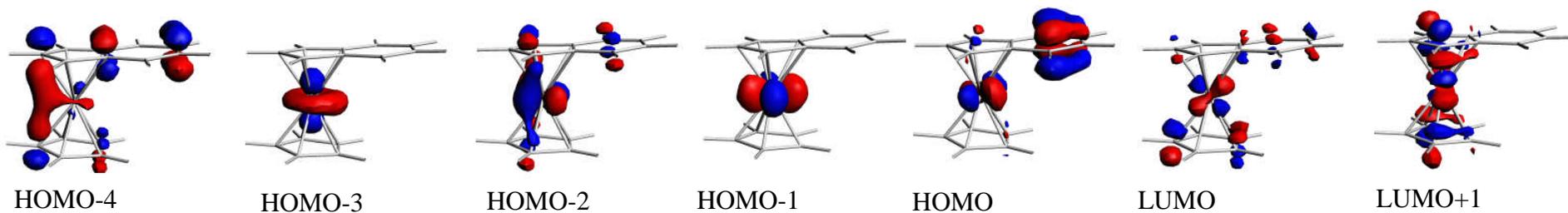


Figure 14c: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-Indenyle})]^+$

2.5. Etude de l'entité hypothétique $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$ ($q = -1, 0$)

$$\text{NTE} = 24 ; \text{M} = \text{Co, Ni}$$

a) Optimisation de géométrie (étude structurale et orbitale)

Les structures moléculaires des modèles optimisées $[\text{CpCo}(\eta^3\text{-Indenyle})]^-$ et $[\text{CpNi}(\eta^3\text{-Indenyle})]$ sont représentées sur la Figure 15. Les principales données structurales et électroniques calculées pour cette série sont indiquées dans le Tableau 7, et leurs diagrammes d'OM sont représentés sur la Figure 16. Ils sont de symétrie C_1 , il en résulte un mode de coordination de type η^3 , donc ces composés sont décrits comme des complexes à 18 électrons, leurs HOMOs sont présentées sur la Figure 18, montre un caractère métallique important (55 %, 43. %) successivement, qui justifie l'occupation de π_6^* de l'indenyle. La faible valeur de l'écart HOMO-LUMO laisse néanmoins prévoir une stabilité réduite.

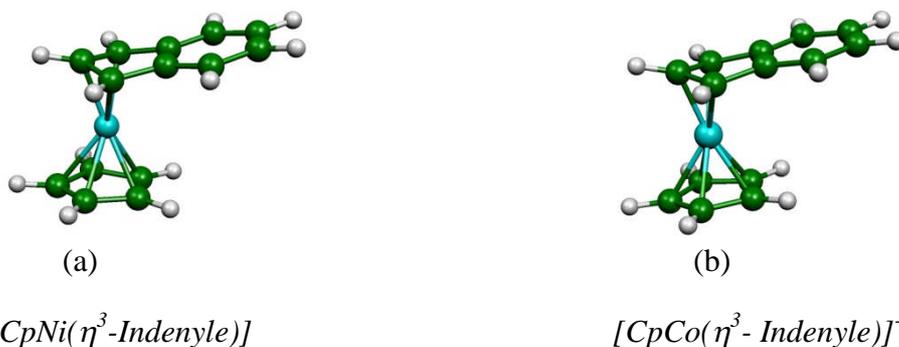


Figure 15 : Géométries optimisées de $[\text{CpNi}(\eta^3\text{-Indenyle})]$ (a) et $[\text{CpCo}(\eta^3\text{-Indenyle})]^-$ (b),

en symétrie C_1

Tableau 7 : Principales données calculées pour les complexes $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$ à $\text{NTE} = 24$

Les complexes	$[\text{CpNi}(\eta^3\text{-Indenyle})]$	$[\text{CpCo}(\eta^3\text{-Indenyle})]^-$
Groupe de symétrie	C_1 (S = 0)	C_1 (S = 0)
NTE	24	
HOMO-LUMO (eV)	1.05	1.10
M-C ₁ (Å)	2.05	2.04
M-C ₂ (Å)	1.91	1.89
M-C ₃ (Å)	2.05	2.04
M-C ₄ (Å)	3.81	3.77
M-C ₅ (Å)	4.71	4.65
M-C ₆ (Å)	4.71	4.65

M-C ₇ (Å)	3.80	3.78
M-C ₈ (Å)	2.68	2.62
M-C ₉ (Å)	2.63	2.61
M-C₁₀(Å) (Cp)	2.11	2.06
M-C11	2.20	2.13
M-C12	2.10	2.07
M-C13	2.09	2.05
M-C14	2.09	2.05
C-C(Indenyle) (A°)		
C1-C2	1.43	1.44
C1-C8	1.46	1.45
C2-C3	1.42	1.44
C3-C9	1.46	1.45
C9-C4	1.34	1.34
C4-C5	1.34	1.40
C5-C6	1.34	1.34
C6-C7	1.34	1.40
C7-C8	1.34	1.34
C8-C9	1.42	1.43
C1-C8-C9-C4 (°)	179.7 (160.6)	177.8 (162.0)
Charges atomiques nettes de Mulliken		
Métal	-0.04	0.10
Indenyle	0.06	-0.70
Cp	-0.02	-0.40
Occupation des OM π de l'indenyle		
$\pi_8^*(5b_1)$	0.00	0.01
$\pi_7^*(3a_2)$	0.00	0.00
$\pi_6^*(4b_1)$	0.36	0.43
$\pi_5(2a_2)$	1.71	1.33
$\pi_4(3b_1)$	1.01	1.90
$\pi_3(1a_2)$	1.97	1.98
$\pi_2(2b_1)$	1.96	1.89
$\pi_1(1b_1)$	1.96	2.00

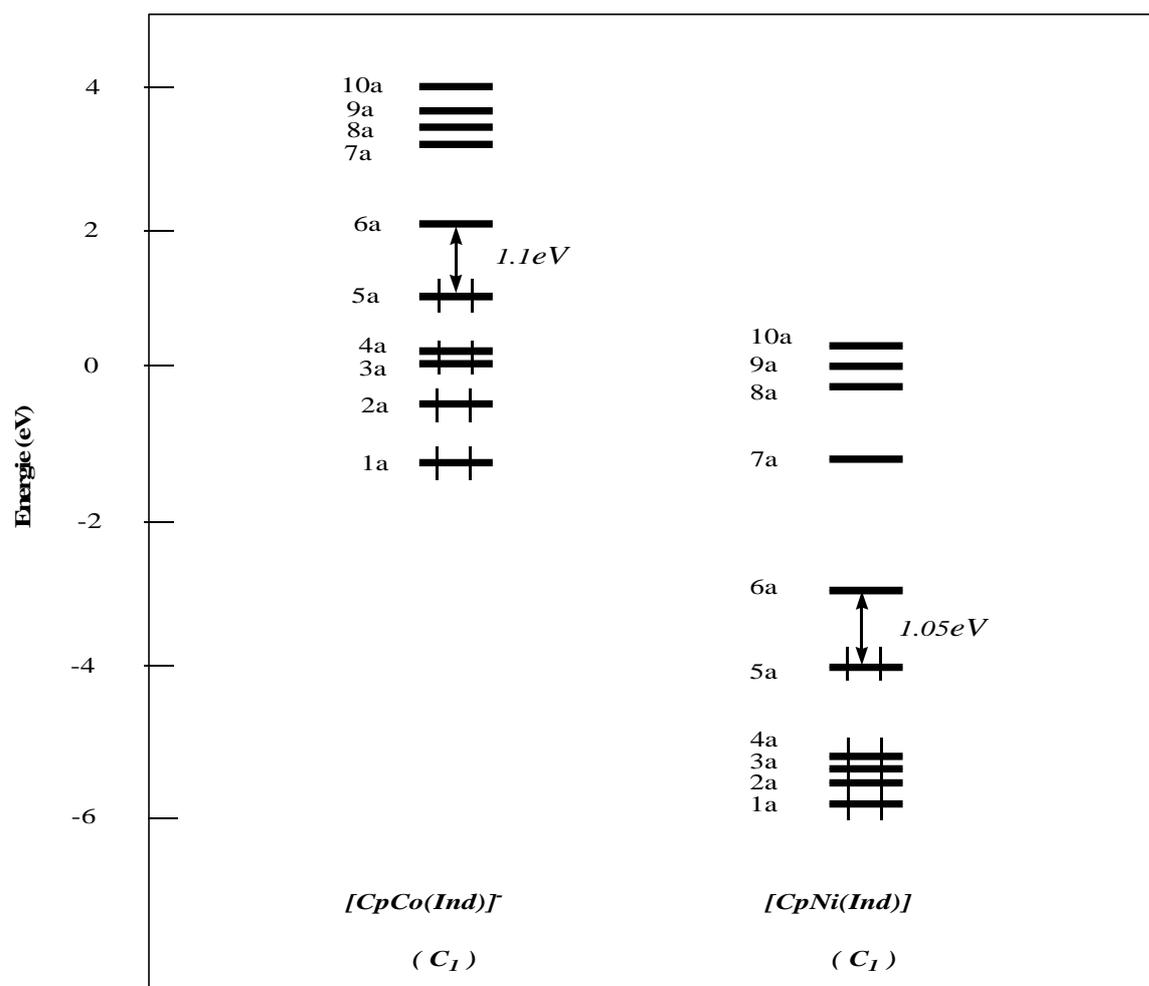


Figure 16 : Diagramme d'OM de CpMind NTE : 24; M = Ni, Co

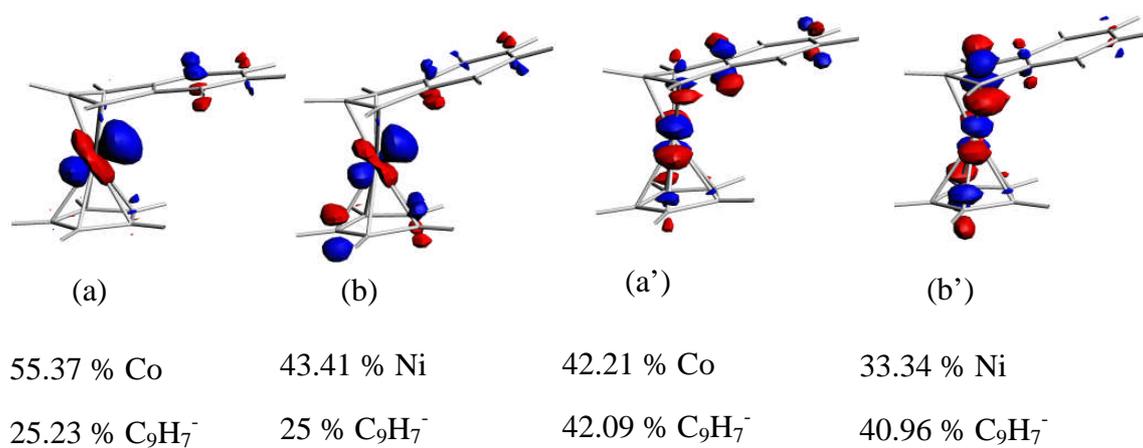


Figure 17 : HOMO (a, b) et LUMO (a', b') des complexes $[\text{CpCo}(\eta^3\text{-Indenyle})]$ et $[\text{CpNi}(\eta^3\text{-Indenyle})]$

b) L'étude des Propriétés photochimiques et photophysiques.

La Figure 18 illustre les spectres théoriques des complexes $[\text{CpCo}(\eta^3\text{-Indenyle})]^-$ et $[\text{CpNi}(\eta^3\text{-Indenyle})]$, dans UV. Toute les transitions du spectre du complexes $[\text{CpNi}(\eta^3\text{-Indenyle})]$, traduisent des transferts de charge entre le métal Ni et le ligand indenyle MLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$) avec des forces d'oscillateurs élevées ($f = 0.05, 0.07, 0$) à 240 nm et 310 nm .

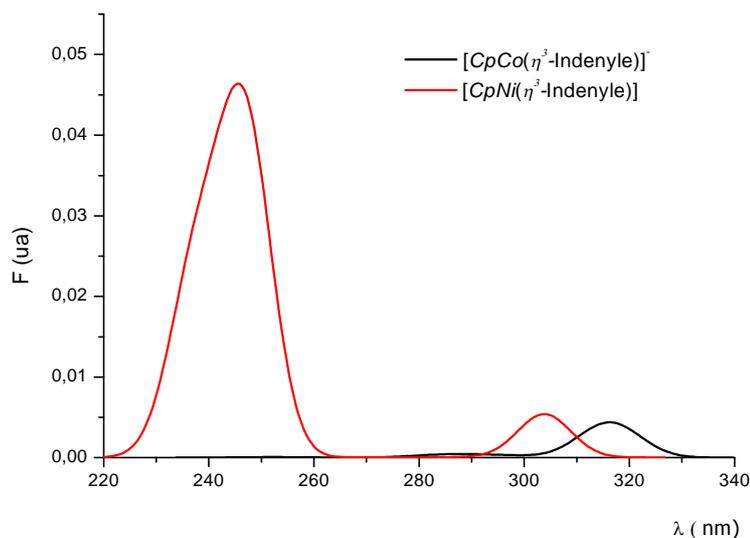


Figure 18: Spectre théorique d'absorption UV-visible, des complexes $[\text{CpCo}(\eta^3\text{-Indenyle})]^-$ et $[\text{CpNi}(\eta^3\text{-Indenyle})]$

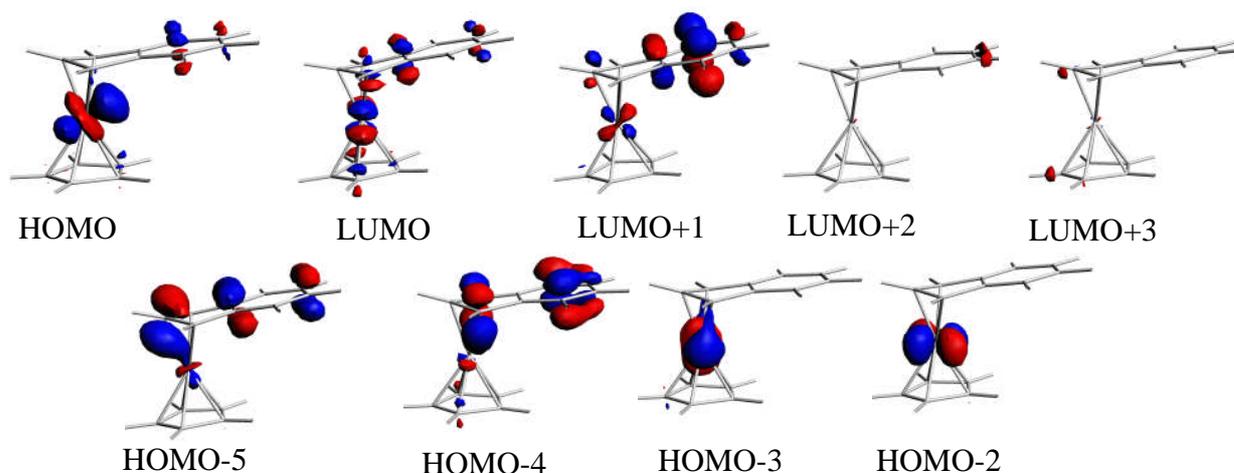


Figure 19a: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre

de complexe $[\text{CpCo}(\eta^3\text{-Indenyle})]^-$

Tableau 8: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des composés $[CpNi(\eta^3-Indenyle)]$ et $[CpCo(\eta^3-Indenyle)]$

λ (nm)	caractère	transitions électroniques et pourcentage de participation des OM	Multiplicité de spin	F (ua)
<i>$[CpNi(\eta^3-Indenyle)]$</i>				
240	MLCT (Ind)	48.9; (HOMO) \rightarrow (LUMO)	1A_4	0.55
	MLCT (Ind)	19.3; (HOMO-1) \rightarrow (LUMO+1)		
	MLCT (Ind)	86.4; (HOMO) \rightarrow (LUMO+2)	3A_3	0
	MLCT (Ind)	56.1; (HOMO-1) \rightarrow (LUMO)	1A_2	0.07
310	MLCT (Ind)	36.8; (HOMO) \rightarrow (LUMO+1)		
	MLCT (Ind)	97.5; (HOMO) \rightarrow (LUMO+1)	3A_1	0
<i>$[CpCo(\eta^3-Indenyle)]$</i>				
250	ILCT (Ind)	78.1; (HOMO-5) \rightarrow (LUMO)	1A_7	10^{-3}
288	MLCT (Cp)	60.7; (HOMO) \rightarrow (LUMO+2)	1A_6	3.10^{-3}
	MLCT (Ind)	35.9; (HOMO-2) \rightarrow (LUMO+1)		
320	MLCT (Cp)	99.5; (HOMO) \rightarrow (LUMO+3)	3A_5	0
360	MLCT(Ind)	96.9; (HOMO) \rightarrow (LUMO+1)	1A_4	8.10^{-5}
	MLCT (Ind)	73.4; (HOMO) \rightarrow (LUMO+1)	1A_3	
	IC (Ind)	21.2; (HOMO-4) \rightarrow (LUMO)		
	MLCT (Ind)	96.7; (HOMO-2) \rightarrow (LUMO)	1A_2	0.06
	MLCT (Ind)	99.7; (HOMO-3) \rightarrow (LUMO)	3A_1	0

ces résultats montre que ce complexes est plus symétrique que le composé $[CpCo(\eta^3-Indenyle)]$ qui présente un déplacement bathochrome causé par les faible force d'oscillateurs. Également les transitions excitées dans ce modèle sont des transferts de charge MLCT et IL justifiant l'allongement des distance de l'indenyle, et l'occupation de son OF π_6^* (0.43) de ce complexe. Notons que le Tableau 8 regroupe les contributions et les caractères des transitions électroniques lors de l'excitation de ces complexes et les Figure 19a et 19b, présentent leurs principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre.

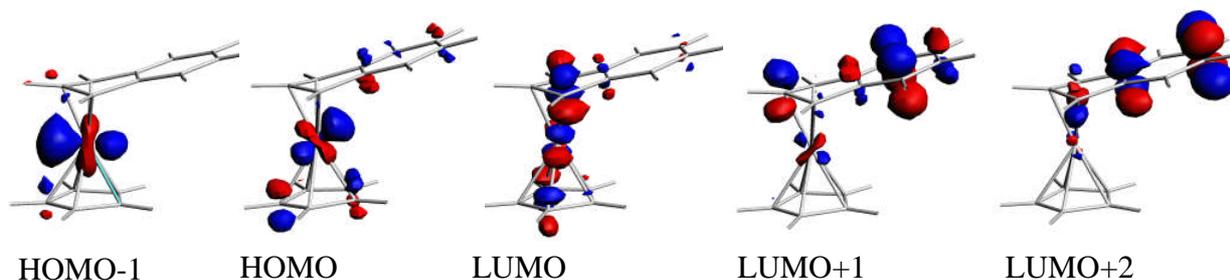


Figure 19b: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[\text{CpNi}(\eta^3\text{-Indenyle})]$

3. Conclusion

1- L'application de la méthode DFT utilisant la fonctionnelle LDA sur la série des complexes $[\text{CpM}(\eta^{3-9}\text{-Indenyle})]^q$ ($q = -1, 0, 1$), ($M : \text{Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni}$) qui été optimisé en symétries C_s et C_1 montre que ;

- En général l'ajout d'électrons supplémentaires à un complexe à 18 électrons conduit à la décoordination partielle ou totale de ligands de façon à ne pas dépasser le compte idéal de 18 électrons.

- L'indenyle adopte une coordination de type η^{3-9} selon l'état du métal utilisé

- Ces complexes peuvent subir un processus d'oxydoréduction sans que leurs géométries en soient trop affectées, avec toutefois, une liaison M-Indenyle plus labile que celle de la coordination M-Cp. Le ligand Cp reste solidement attaché au métal.

2- Les calculs en méthode TD-DFT sur ces complexes montre que la majorités des transitions est de type MLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$) sauf le cas de $[\text{CpSc}(\eta^9\text{-Indenyle})]^-$ qui présente des transitions LMCT .

Chapitre III

Étude théorique des complexes

$[(CO)_3M(Indenyle)]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

Etude de l'entité hypothétique $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$ ($q = -1, 0, +1$) ($M = d^3$ à d^{10}) Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

1. Introduction

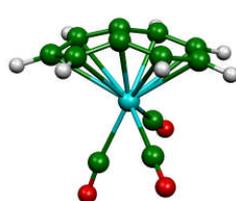
Notons qu'aucune investigation théorique générale et systématique n'a été entreprise sur la chimie de coordination de l'indenyle. Nous avons donc, voulu pallier à ce manque en réalisant une série de calculs en méthode DFT sur des séries de complexes de type $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$

2. Etude de l'entité hypothétique $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

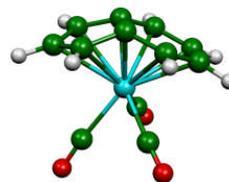
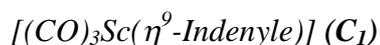
NTE = 18 ; M = Sc, Ti

a). Optimisation de géométrie (étude structurale et orbitalaire)

Les structures moléculaires des modèles optimisés $[(CO)_3M(Indenyle)]$ (M : Sc, Ti), tous de symétrie C_1 et C_s sont représentées sur la Figure 1(a et b). Les principales données structurales et électroniques correspondantes sont reportées dans le Tableau 1. Leurs diagrammes d'OM sont rassemblés sur la Figure 3. Les composés $[(CO)_3Sc(\eta^9-Indenyle)]$ et $[(CO)_3Ti(\eta^9-Indenyle)]^+$ sont isoélectroniques et isostructuraux aux $[CpSc(\eta^9-Indenyle)]^-$ et $[CpTi(\eta^9-Indenyle)]$.



(a)



(b)



Figure1: Géométries optimisées de $[(CO)_3Sc(\eta^9-Indenyle)]C_1$ et $[(CO)_3Ti(\eta^9-Indenyle)]^+C_s$

Les HOMO et les LUMO de ses complexes Figure 2, sont fortement localisées sur le ligand $(CO)_3$ contrairement à leur homologue, « isoélectronique » au ligands cyclopentadienyle qui sont localisées sur le métal.

Tableau 1 : Principales données calculées pour les complexes $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$
à $NTE = 18$

<i>Les complexes</i>	$[(CO)_3Sc(\eta^9-Indenyle)]$	$[(CO)_3Ti(\eta^9-Indenyle)]^+$
<i>Groupe de symétrie</i>	$C_1(S = 0)$	$C_s(S = 0)$
<i>NTE</i>	18	
HOMO-LUMO	0.81	1.50
M-C ₁ (Å)	2.60	2.42
M-C ₂ (Å)	2.78	2.58
M-C ₃ (Å)	2.60	2.43
M-C ₄ (Å)	2.46	2.33
M-C ₅ (Å)	2.64	2.47
M-C ₆ (Å)	2.64	2.47
M-C ₇ (Å)	2.46	2.33
M-C ₈ (Å)	2.24	2.13
M-C ₉ (Å)	2.25	2.13
M-C ₁₀ (Å) (CM)	2.07	2.07
M-C11	2.07	2.07
M-C12	2.12	2.12
<i>C-C(Indenyle) (Å°)</i>		
C1-C2	1.40	1.40
C1-C8	1.42	1.42
C2-C3	1.40	1.40
C3-C9	1.42	1.40
C8-C7	1.42	1.42
C7-C6	1.41	1.41
C9-C4	1.42	1.42
C4-C5	1.41	1.41
C5-C6	1.40	1.39
C8-C9	1.45	1.48
C1-C8-C9-C4 (°)	148.5	140.3
<i>Charges atomiques nettes de Mulliken</i>		
Métal	0.17	-0.15
Indenyle	-0.11	0.74
CM	-0.06	0.42
<i>Occupation des OM π de l'indenyle</i>		
$\pi_8^*(5b_1)$	0.01	0.00
$\pi_7^*(3a_2)$	0.01	0.01
$\pi_6^*(4b_1)$	0.36	0.37
$\pi_5(2a_2)$	1.62	1.54
$\pi_4(3b_1)$	1.76	1.76
$\pi_3(1a_2)$	1.78	1.95
$\pi_2(2b_1)$	1.83	1.97
$\pi_1(1b_1)$	1.97	1.82

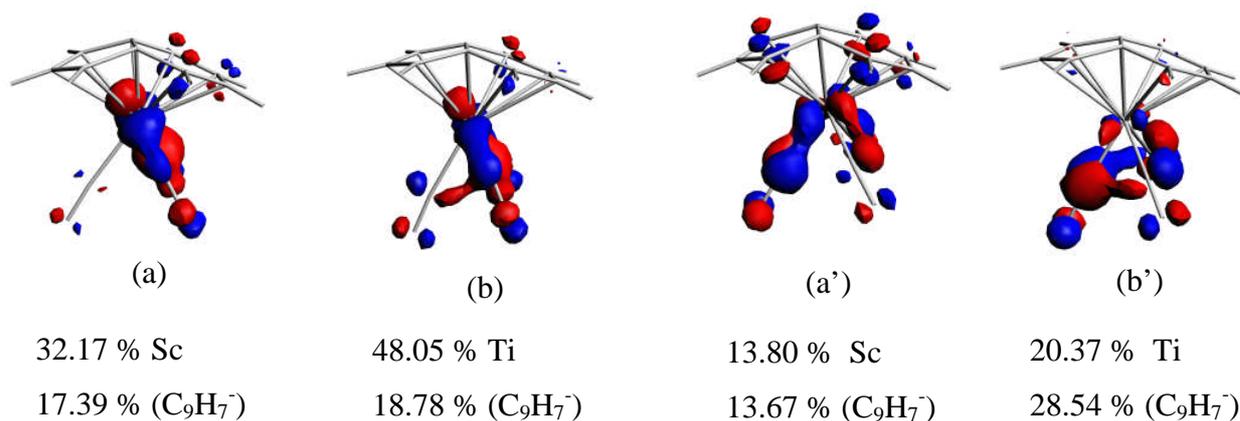


Figure 2 : HOMO (a, b) et LUMO (a', b') des complexes $[(CO)_3Sc(\eta^9\text{-Indenyle})]$,
et $[(CO)_3Ti(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$

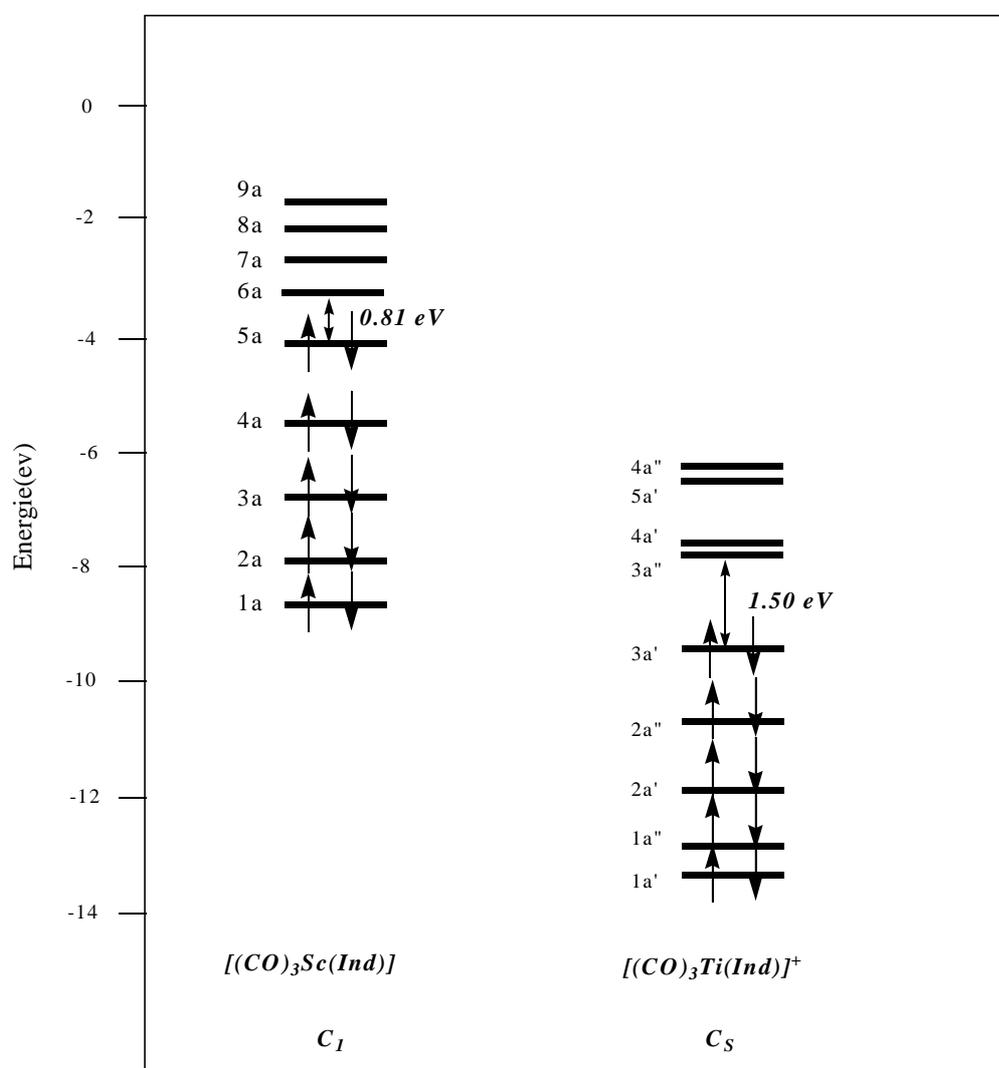


Figure 3: Diagramme des OM de $(CO)_3MInd$ ($NTE = 18$) ; ($M = Sc, Ti$)

a) *L'étude des Propriétés photochimiques et photophysiques*

Le spectre théorique d'absorption dans le visible et le proche ultraviolet des complexes $[(CO)_3Sc(\eta^9\text{-Indenyle})]$ et $[(CO)_3Ti(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$ est représenté sur la Figure 4. Le Tableau 2, regroupe les résultats des calculs des états excités.

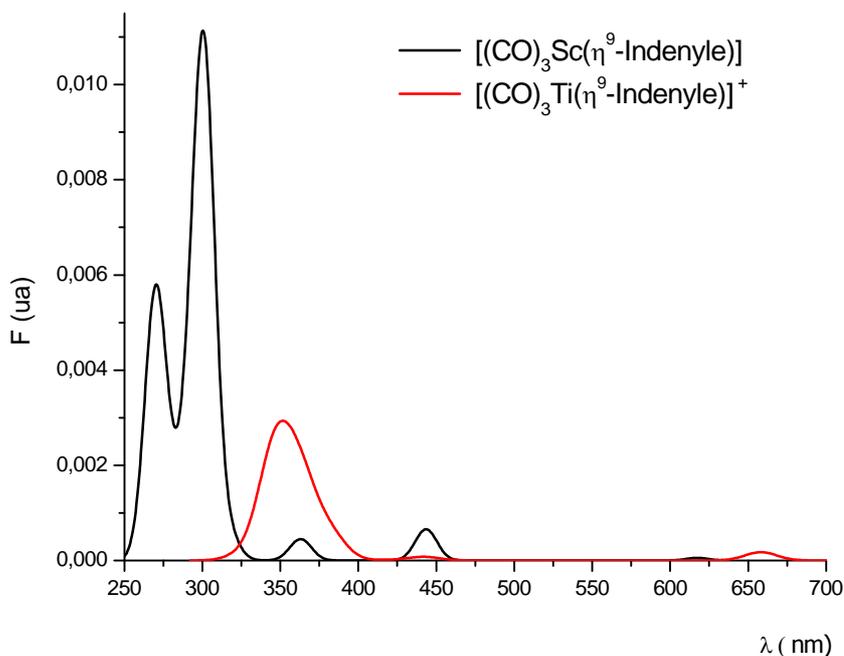
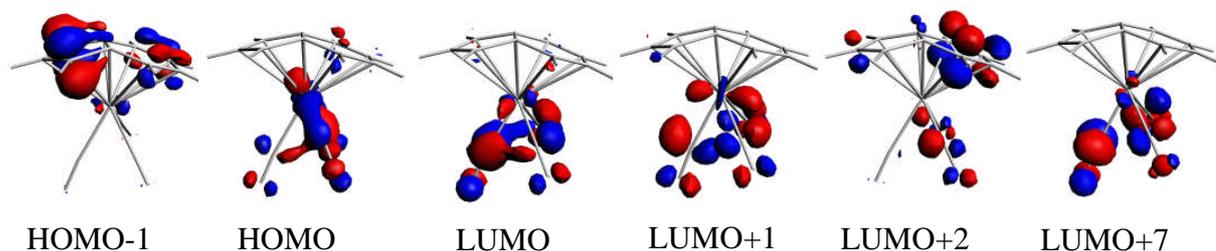
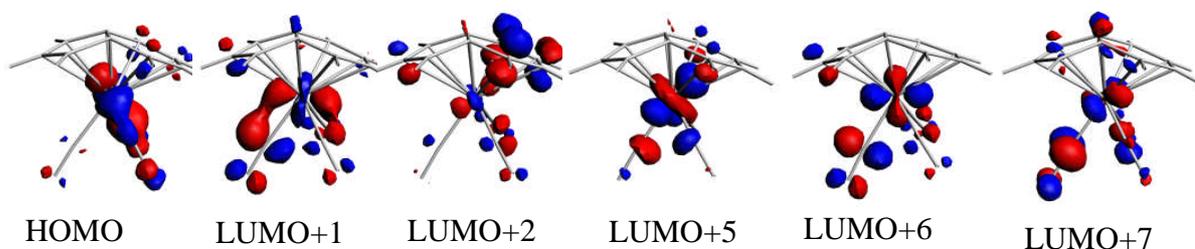


Figure 4 : Spectre théorique d'absorption UV-visible, des complexes ; $[(CO)_3Sc(\eta^9\text{-Indenyle})]$ et $[(CO)_3Ti(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$

Les Figures 5a et 5b illustrent les principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de ces complexes. Le Tableau 2 montre que la majorité des transitions dans cette série correspond à des transferts de charge entre le métal et le ligand $(CO)_3$ MLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$) avec des forces d'oscillateurs élevées $f = (0.05, 0.18, 0.01)$ et $f = (0.05, 0.02)$ pour $[(CO)_3Sc(\eta^9\text{-Indenyle})]$ et $[(CO)_3Ti(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$ respectivement.

Tableau 2: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des complexes $[(CO)_3Sc(\eta^9\text{-Indenyle})]$ et $[(CO)_3Ti(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$

$\lambda(\text{nm})$	caractère	transitions électroniques et pourcentage de participation des OM	Etat de spin	F(u a)
$[(CO)_3Sc(\eta^9\text{-Indenyle})]$				
275	MLCT $[(CO)_3]$	75.5; 5a (HOMO) \rightarrow 12a (LUMO+7)	1A_4	0.05
300	LLCT [Ind $\rightarrow(CO)_3$]	38.8; 4a (HOMO-1) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_3	0.18
360	MLCT [Ind]	52.0; 5a (HOMO) \rightarrow 8a (LUMO+2)	1A_2	8.10^{-3}
445	MLCT $[(CO)_3]$	94.2; 5a (HOMO) \rightarrow 7a (LUMO+1)	1A_1	0.01
$[(CO)_3Ti(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$				
350	MLCT $[(CO)_3]$	59.3; 3a' (HOMO) \rightarrow 7a''(LUMO+6)	1A_5	0.05
	MLCT $[(CO)_3]$	54.7; 3a' (HOMO) \rightarrow 7a''(LUMO+7)	1A_4	0.02
	MC	45.3; 3a' (HOMO) \rightarrow 6a' (LUMO+5)	1A_3	0.03
445	MLCT [Ind]	52.9; 3a' (HOMO) \rightarrow 5a'' (LUMO+2)	1A_2	2.10^{-3}
652	MLCT $[(CO)_3]$	98.5; 3a' (HOMO) \rightarrow 4a' (LUMO+1)	1A_1	5.10^{-3}

**Figure 5a:** Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[(CO)_3Sc(\eta^9\text{-Indenyle})]$ **Figure 5b:** Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[(CO)_3Ti(\eta^9\text{-Indenyle})]^+$

3. Etude de l'entité hypothétique $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

NTE = 20 ; M = Ti, V, Cr

a) Optimisation de géométrie (étude structurale et orbitale)

Les structures moléculaires des modèles optimisées $[(CO)_3M(Indenyle)]$ à NTE = 20, toute en symétrie C_1 sont représentées sur la Figure 6 (a, b, c). Les principales données structurales et électroniques correspondantes sont regroupées dans le Tableau 3. Leurs diagrammes d'OM sont rassemblés sur la Figure 8.

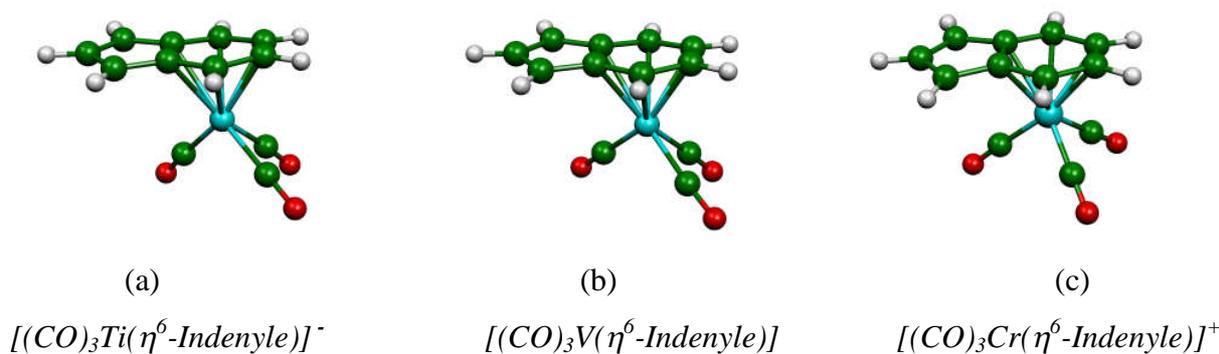


Figure 6: Géométries optimisées de $[(CO)_3Ti(\eta^6-Indenyle)]^-$ (a), $[(CO)_3V(\eta^6-Indenyle)]$ (b) et $[(CO)_3Cr(\eta^6-Indenyle)]^+$ (c), en symétrie (C_1)

Le mode de coordinations de ces complexes est η^6 , on est donc en présence d'un complexe à 16 électrons, et ces derniers sont donc des espèces déficitaires en électrons. Ses LUMOs présentées sur la Figure 7, de symétrie «a» de basse énergie fortement localisées sur le métal. Du fait le faible écart HOMO-LUMO (0.95, 0.86, 0.90) eV pour des complexes $[(CO)_3Ti(\eta^6-Indenyle)]^-$, $[(CO)_3V(\eta^6-Indenyle)]$ et $[(CO)_3Cr(\eta^6-Indenyle)]^+$ respectivement L'occupation des OF π de l'indenyle montre que ces dernières occupées avant interaction, sont significativement impliquées dans le transfert ligand \rightarrow métal, contrairement les OF π_6^* , π_7^* sont impliquées dans la rétrodonation dans le transfert métal \rightarrow ligand (voir le Tableau 3)

Tableau 3 : Principales données calculées pour les complexes $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$

à NTE = 20

Les complexes	$[(CO)_3Ti(\eta^6-Indenyle)]$	$[(CO)_3V(\eta^6-Indenyle)]$	$[(CO)_3Cr(\eta^6-Indenyle)]^+$
Groupe	$C_1(S = 0)$		
NTE	20		
HOMO-LUMO	0.95	0.86	0.90
M-C ₁ (Å)	3.25	3.30	3.25
M-C ₂ (Å)	3.67	3.72	3.67
M-C ₃ (Å)	3.14	3.18	3.14
M-C ₄ (Å)	2.19	2.24	2.19
M-C ₅ (Å)	2.23	2.29	2.23
M-C ₆ (Å)	2.21	2.26	2.21
M-C ₇ (Å)	2.23	2.26	2.23
M-C ₈ (Å)	2.21	2.28	2.21
M-C ₉ (Å)	2.17	2.23	2.17
M-C ₁₀ (Å)	1.89	1.94	1.90
M-C ₁₁	1.86	1.92	1.86
M-C ₁₂	1.85	1.9	1.85
C-C(Indenyle) (Å°)			
C1-C2	1.37	1.38	1.38
C1-C8	1.44	1.42	1.44
C2-C3	1.40	1.40	1.41
C3-C9	1.41	1.41	1.42
C8-C7	1.39	1.41	1.40
C7-C6	1.40	1.41	1.41
C9-C4	1.40	1.41	1.40
C4-C5	1.41	1.40	1.41
C5-C6	1.40	1.40	1.40
C8-C9	1.44	1.45	1.44
C1-C8-C9-C4 (°)	176.7	178	176.5
Charges atomiques nettes de Mulliken			
Métal	0.06	-0.22	-0.36
Indenyle	-0.42	0.24	0.92
CM	-0.64	-0.02	0.43
Occupation des OM π de l'indenyle			
$\pi_8^*(5b_1)$	0.00	0.00	0.00
$\pi_7^*(3a_2)$	0.00	0.00	0.22
$\pi_6^*(4b_1)$	0.34	0.28	0.95
$\pi_5(2a_2)$	1.79	1.42	1.70
$\pi_4(3b_1)$	1.84	1.72	1.68
$\pi_3(1a_2)$	1.83	1.74	1.81
$\pi_2(2b_1)$	1.90	1.87	1.99
$\pi_1(1b_1)$	1.99	1.97	1.99

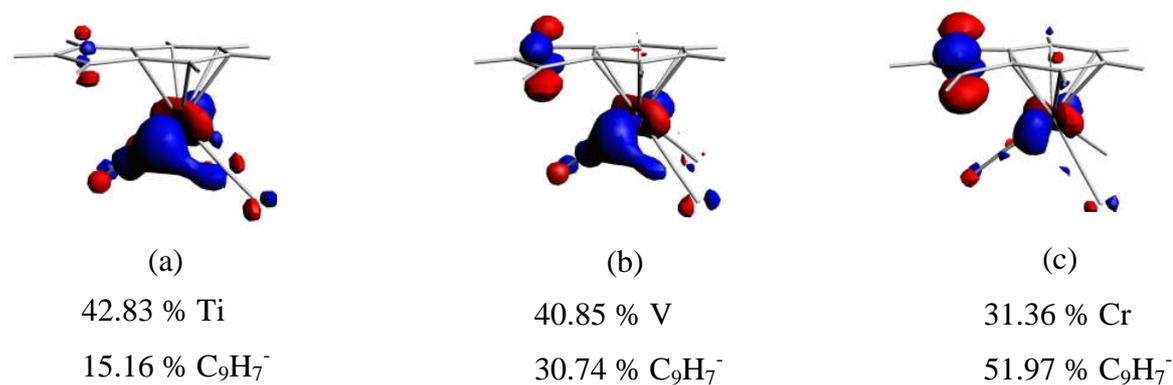


Figure 7 : LUMO des complexes $[(CO)_3Ti(\eta^6-Indenyle)]^-$ (a), $[(CO)_3V(\eta^6-Indenyle)]^-$ (b) et $[(CO)_3Cr(\eta^6-Indenyle)]^+$ (c)

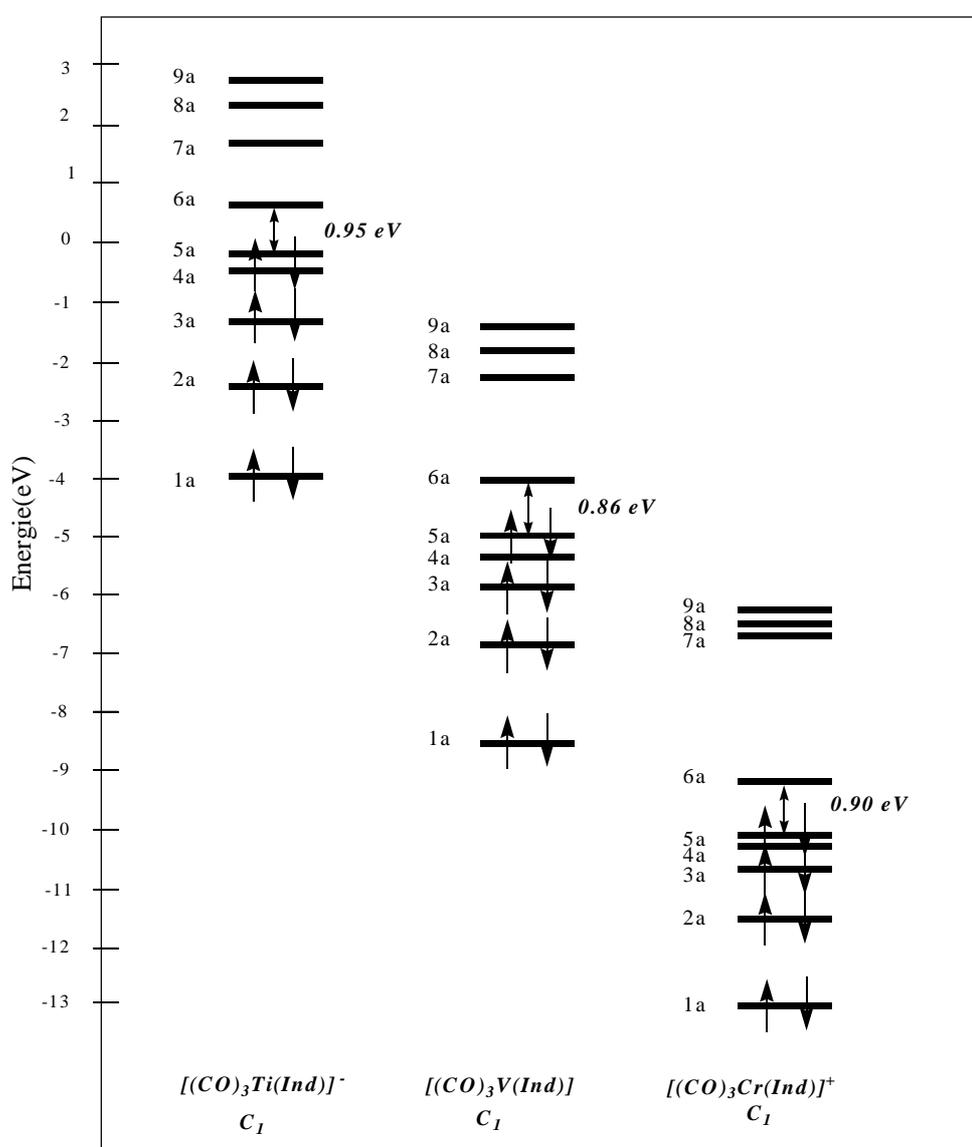


Figure 8 : Diagramme des OM de $(CO)_3MInd$ (NTE = 20); ($M = Ti, V, Cr$)

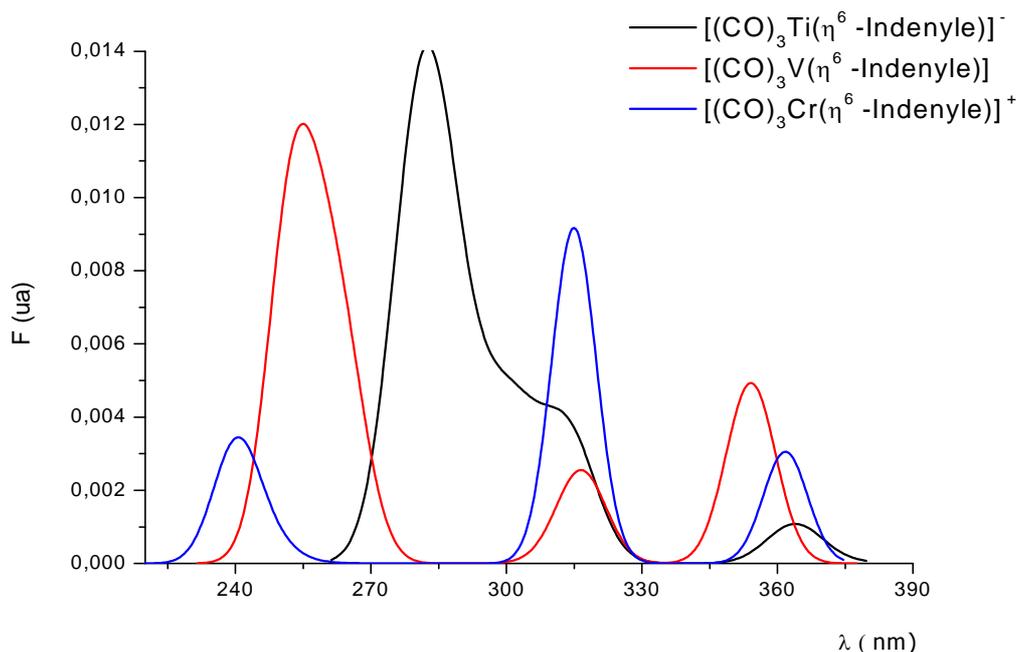


Figure 9: Spectre théorique d'absorption UV-visible, des complexes, $[(CO)_3Ti(\eta^6-Indenyle)]^-$, $[(CO)_3V(\eta^6-Indenyle)]$ et $[(CO)_3Cr(\eta^6-Indenyle)]^+$

b). L'étude des Propriétés photochimiques et photophysiques

Les trois complexes à NTE = 20 absorbent dans le même domaine de longueurs d'onde. (220 - 380) nm comme le montre la Figure 9. Tous ces composés présentent presque les mêmes transitions avec un peu de décalage des spectres l'un de l'autre. Les premiers pics d'absorption sont larges comprennent beaucoup de transitions avec des intensités élevées, (voir le Tableau 4) Les transitions qui les constituent correspondent à des différents transferts de charges; des orbitales localisées sur l'indenyle et le métal vers les ligands $(CO)_3$ LLCT ($Ind \rightarrow (CO)_3$) et au sein de l'indenyle (IL) et aussi entre le métal et les deux ligands (MLCT) $\rightarrow (Ind/(CO)_3)$. Il y a également un transfert de charge entre le ligand indenyle et les métaux (LMCT). Ces résultats sont en accord avec les charges nettes sur les métaux et les deux ligands.

Les deuxièmes et les troisièmes pics sont presque superposables présentent des états singulets de transfert de charge entre les métaux et les groupes $(CO)_3$ MLCT et entre l'indenyle et les métaux LMCT. Pour le vanadium et le titan. Le chrome présente un transfert

de charge au sein de l'indenyle (IL). Notons que les Figures 10(a, b, c) présentent les principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de ces complexes.

Tableau 4: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des composés $[(CO)_3Ti(\eta^6-Indenyle)]^-$, $[(CO)_3V(\eta^6-Indenyle)]$ et $[(CO)_3Cr(\eta^6-Indenyle)]^+$

λ (nm)	caractère	transitions électroniques et pourcentage de participation des OM	Etat de spin	F (u a)
$[(CO)_3Ti(\eta^6-Indenyle)]^-$				
280	LLCT[Ind \rightarrow (CO) ₃] +IL [Ind]	38.5; 3a (HOMO-2) \rightarrow 7a (LUMO+1)	¹ A ₆	0.13
	MLCT [(CO) ₃]	29.3; 5a (HOMO) \rightarrow 8a (LUMO+2)	¹ A ₅	0.035
	MLCT [Ind]	64.4; 5a (HOMO) \rightarrow 9a (LUMO+3)	¹ A ₄	0.026
	LMCT	47.7; 2a (HOMO-4) \rightarrow 6a (LUMO)	¹ A ₃	0.06
318	MLCT [(CO) ₃]	63.3; 4a (HOMO-1) \rightarrow 8a (LUMO+2)	¹ A ₂	0.055
365	LMCT	75.1; 3a (HOMO-2) \rightarrow 6a (LUMO)	¹ A ₁	0.017
$[(CO)_3V(\eta^6-Indenyle)]$				
260	LLCT [Ind \rightarrow (CO) ₃] +IL [Ind]	35.5; 3a (HOMO-2) \rightarrow 7a (LUMO+1)	¹ A ₅	0.15
	MLCT [Ind]	22.9; 5a (HOMO) \rightarrow 9a (LUMO+3)	¹ A ₄	0.04
	MLCT [(CO) ₃]	68.0; 4a (HOMO-1) \rightarrow 8a (LUMO+2)	¹ A ₃	0.01
320	LMCT	72.6; 2a (HOMO-3) \rightarrow 6a (LUMO)	¹ A ₂	0.03
355	MLCT [Ind \rightarrow (CO) ₃]	68.8; 3a (HOMO-2) \rightarrow 6a (LUMO)	¹ A ₁	0.07
$[(CO)_3Cr(\eta^6-Indenyle)]^+$				
230	IL [Ind]+ LMCT	72.9; 1a (HOMO-4) \rightarrow 7a (LUMO+1)	¹ A ₆	0.022
	MLCT [Ind]	63.6; 4a (HOMO-1) \rightarrow 7a (LUMO+3)	¹ A ₅	0.01
	MLCT[Ind]	53.6; 5a (HOMO) \rightarrow 9a (LUMO+3)	¹ A ₄	0.01
	MLCT [(CO) ₃]	48.7; 5a (HOMO) \rightarrow 8a (LUMO+2)	¹ A ₃	0.004
320	IL[Ind]+LMCT	42.1; 2a (HOMO-3) \rightarrow 6a (LUMO)	¹ A ₂	0.11
370	IL[Ind]+LMCT	52.7; 2a (HOMO-3) \rightarrow 6a (LUMO)	¹ A ₁	0.04

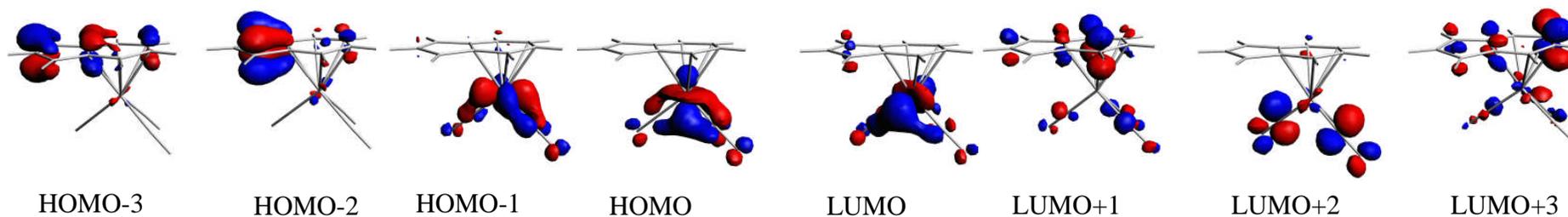


Figure 10 a: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre du complexe $[(CO)_3Ti(\eta^6\text{-Indenyle})]$

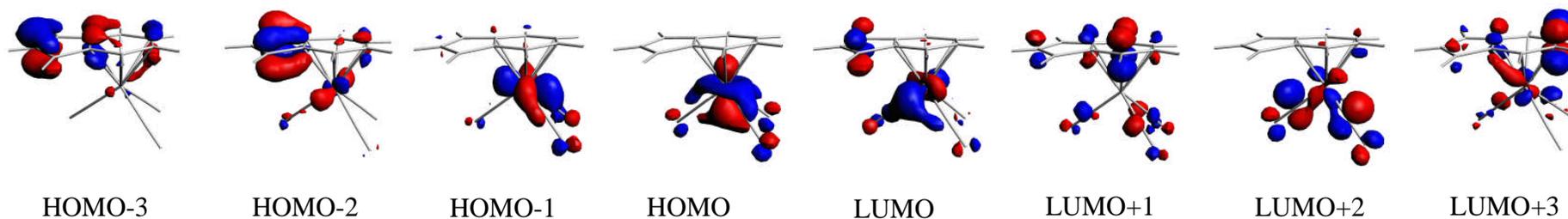


Figure 10 b: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre du complexe $[(CO)_3V(\eta^6\text{-Indenyle})]$

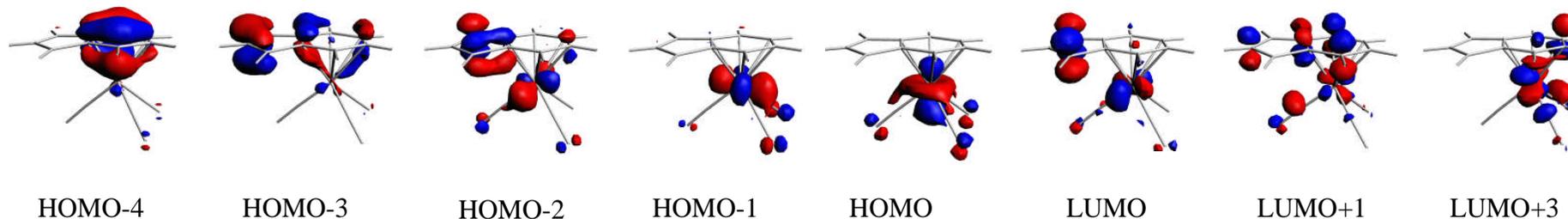


Figure 10 c: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre du complexe $[(CO)_3Cr(\eta^6\text{-Indenyle})]^+$

4. Etude de l'entité hypothétique $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

NTE = 22; M = Cr, Mn, Fe

a) Optimisation de géométrie (étude structurale et orbitalaire)

Les composés $(CO)_3M(\eta^5\text{-Indenyle})$ (M = Cr (Mo), Mn, Fe) sont étudiés[28] et décrits comme des complexes à respectivement 18 électrons. Nous commençons notre étude par l'analyse de $[(CO)_3Mn(\eta^5\text{-Indenyle})]$ qui est diamagnétique et pour lequel une structure moléculaire expérimentale a été publiée [29]. Les calculs ont été effectués en symétrie C_1 , les principales distances optimisées sont rassemblées dans le Tableau 5, avec les valeurs expérimentales reportées entre parenthèses pour comparaison. Une vue de la géométrie optimisée est donnée sur la Figure 11b.

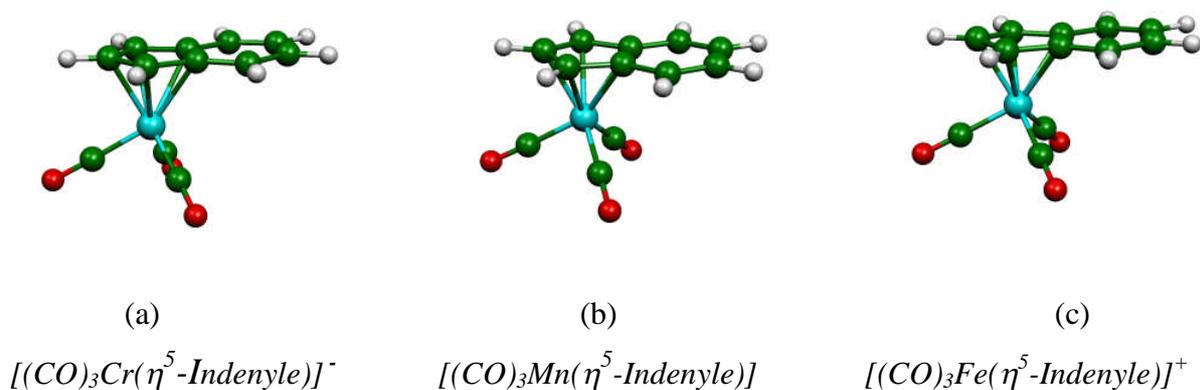


Figure 11 : Géométries optimisées de $[(CO)_3Cr(\eta^5\text{-Indenyle})]^-$ (a), $[(CO)_3Mn(\eta^5\text{-Indenyle})]$ (b) et $[(CO)_3Fe(\eta^5\text{-Indenyle})]^+$ (c), en symétrie (C_1)

Dans tel mode de coordination η^5 ; l'anion indenyle est donneur de 6 électrons. $[(CO)_3Mn(\eta^5\text{-Indenyle})]$ est donc un complexe à 18 électrons de type ML_6 . L'analyse de l'interaction entre fragment selon la méthode développée par Ziegler offre la possibilité d'évaluer les transferts électroniques impliquant les orbitales frontières (OF) du ligand indenyle. Elle montre que toutes ces OF ont donné des électrons au métal, également l'OF π_6^* montre une faible rétrodonation au ligand indenyle (0.07).

Tableau 5 : Principales données calculées pour les complexes $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$

à NTE = 22

Les complexes	$[(CO)_3Cr(\eta^5-Indenyle)]$	$[(CO)_3Mn(\eta^5-Indenyle)]$	$[(CO)_3Fe(\eta^5-Indenyle)]^+$
Groupe de symétrie	$C_1 (S = 0)$	$C_1 (S = 0)$	$C_1 (S = 0)$
NTE	22		
HOMO-LUMO	2.10	2.98	2.62
M-C ₁ (Å)	2.18	2.11	2.08(1.996)
M-C ₂ (Å)	2.17	2.10	2.07(2.183)
M-C ₃ (Å)	2.18	2.12	2.07(2.192)
M-C ₄ (Å)	3.25	3.25	3.28
M-C ₅ (Å)	3.97	4.00	4.04
M-C ₆ (Å)	3.97	4.00	4.04
M-C ₇ (Å)	3.27	3.26	3.29
M-C ₈ (Å)	2.25	2.20	2.20(2.885)
M-C ₉ (Å)	2.24	2.20	2.20(2.869)
M-C ₁₀ (Å) (CM)	1.83	1.76	1.76
M-C11	1.88	1.79	1.79
M-C12	1.88	1.78	1.79
C-C(Indenyle) (Å°)			
C1-C2	1.414	1.42	1.41
C1-C8	1.42	1.43	1.44
C2-C3	1.41	1.41	1.42
C3-C9	1.42	1.43	1.44
C8-C7	1.41	1.412	1.40
C7-C6	1.36	1.37	1.37
C9-C4	1.41	1.41	1.40
C4-C5	1.36	1.36	1.36
C5-C6	1.42	1.41	1.41
C8-C9	1.44	1.43	1.43
C1-C8-C9-C4 (°)	178.9	176.3	179.3
Charges atomiques nettes de Mulliken			
Métal	-0.06	-0.40	-0.48
Indenyle	-0.32	0.24	0.79
CM	-0.62	0.16	0.69
Occupation des OM π de l'indenyle			
$\pi_8^*(5b_1)$	0.00	0.00	0.01
$\pi_7^*(3a_2)$	0.00	0.00	0.00
$\pi_6^*(4b_1)$	0.11	0.07	0.07
$\pi_5 (2a_2)$	1.66	1.45	1.19
$\pi_4 (3b_1)$	1.73	1.55	1.32
$\pi_3 (1a_2)$	1.96	1.95	1.96
$\pi_2 (2b_1)$	1.86	1.82	1.78
$\pi_1 (1b_1)$	2.00	2.00	1.99

L'écart HOMO-LUMO calculé de 2.98 eV, voir le diagramme d'OM de la Figure 13, est suffisamment important pour conférer une stabilité thermodynamique au composé qui a été calculé plus stable dans son état fondamental singulet.

La HOMO (5a), représentée au dessous (Figure 12b), présente un caractère métallique important (56%) et une localisation minoritaire sur le ligand (32% $(CO)_3$ et 13 % indenyle).

Comme on peut le voir sur le Tableau 5, un écart HOMO-LUMO important de $[(CO)_3Cr(\eta^5\text{-Indenyle})]^-$ qui signifie une grande stabilité. Son HOMO (voir la Figure 12a) contrairement à la précédente présente un faible caractère métallique (10%) et une localisation majoritaire sur l'indenyle (83%). L'occupation d'OF π_6^* montre une rétrodonation plus importante que dans le complexe précédent (0.11).

La géométrie optimisée du complexe $[(CO)_3Fe(\eta^5\text{-Indenyle})]^+$ est présentée sur la Figure 11c. Les principales distances optimisées sont regroupées dans le Tableau 5, l'écart HOMO-LUMO calculé de 2.62 eV qui confirme la stabilité thermodynamique de ce complexe calculé dans son état fondamental singulet. La LUMO présente sur la Figure 12c', peut être décrite comme une combinaison antiliante entre les OA métallique d_{xy} et d_{z^2} et une OM résulte d'un mélange entre l'OM π_4 et π_6^* du ligand indenyle, elle présente un caractère métallique important (42%).

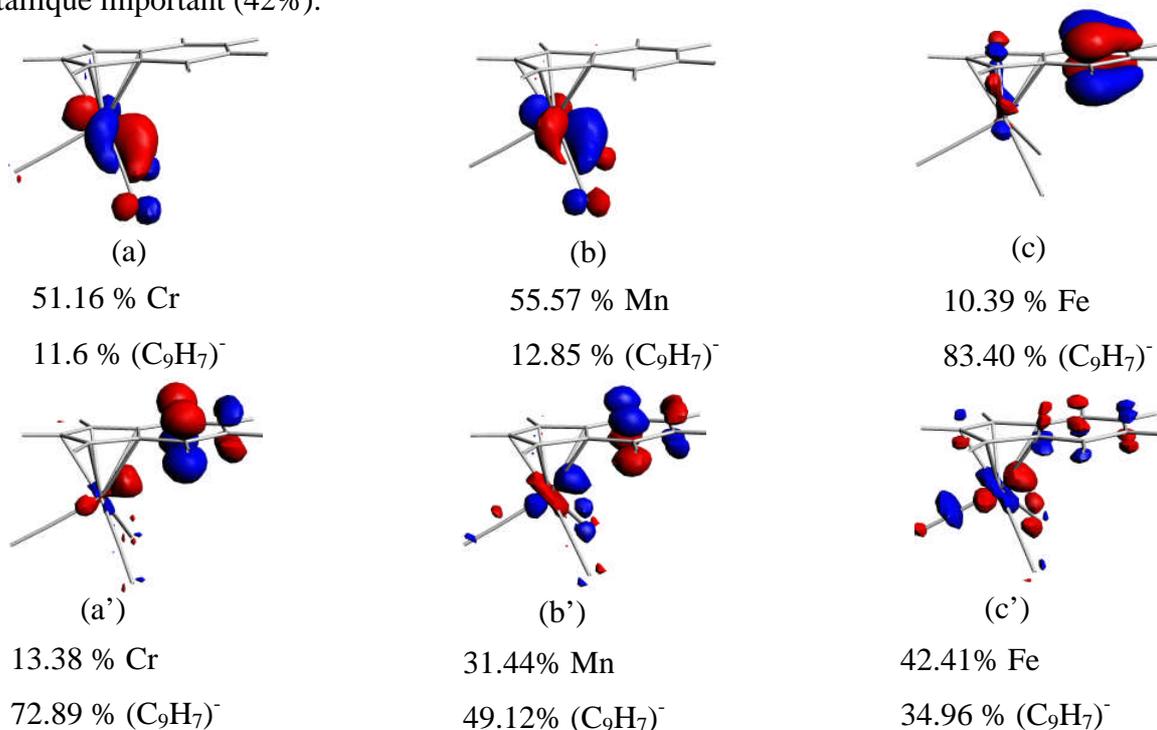


Figure 12 : HOMO (en haut) et LUMO (en bas) des complexes $[(CO)_3Cr(\eta^5\text{-Indenyle})]^-$, $[(CO)_3Mn(\eta^5\text{-Indenyle})]$ et $[(CO)_3Fe(\eta^5\text{-Indenyle})]^+$

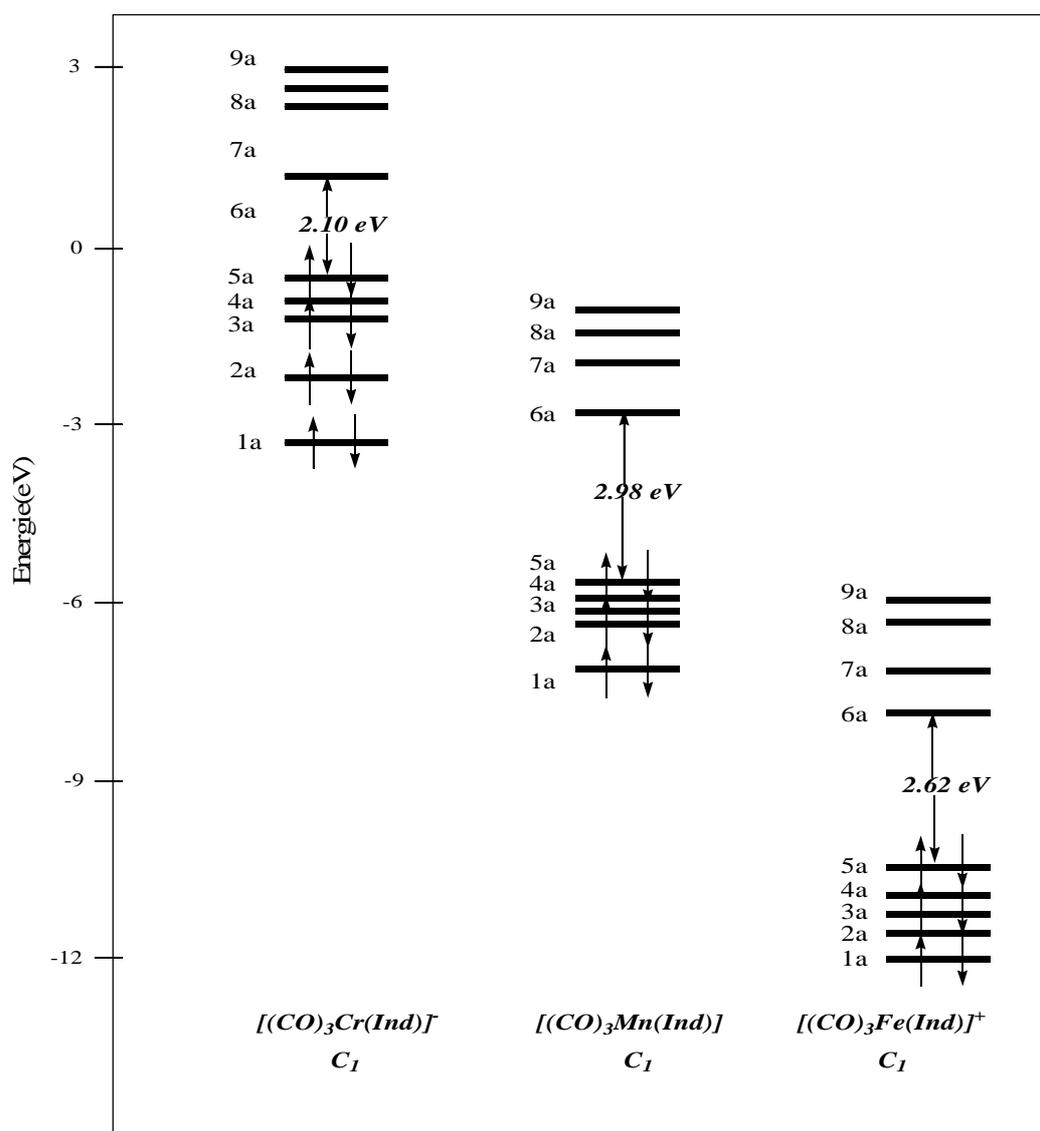


Figure 13 : Diagramme des OM de $(CO)_3MInd$ (NTE :22); ($M = Cr, Mn, Fe$)

b) L'étude des Propriétés photochimiques et photophysiques

Pour mieux comprendre les types d'interactions entre le fragment métallique et le ligand indenyle dans les complexes précédents, il nous a semblés nécessaire d'étudier leurs propriétés optiques.

Les spectres des complexes à NTE = 22 sont représentés ci- dessous (Figure 14), le Tableau 6 regroupe les résultats spectraux de ces complexes, et leurs principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions sont données sur les Figures 15(a, b et c) .

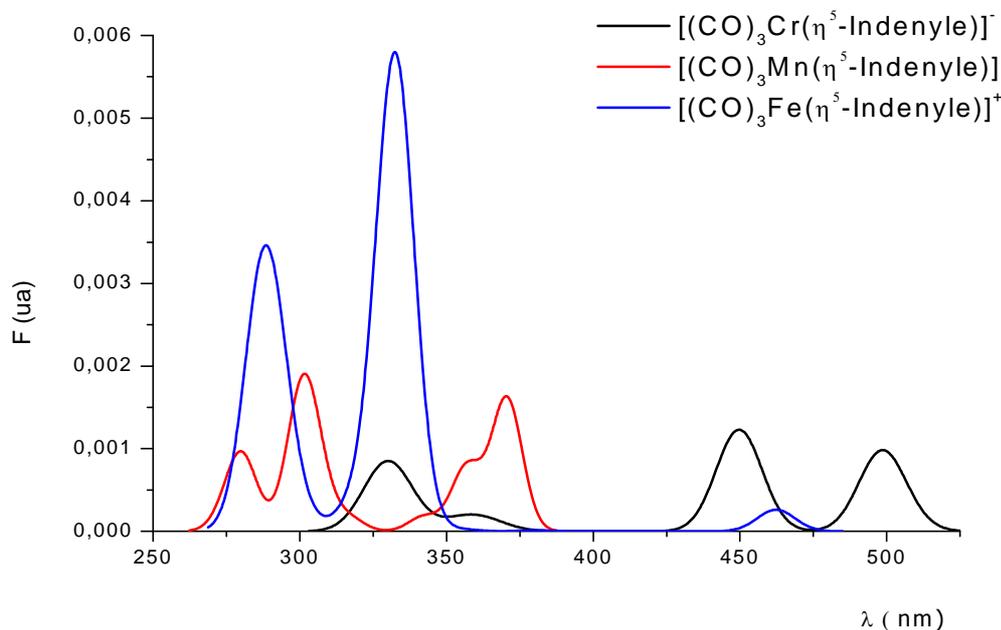


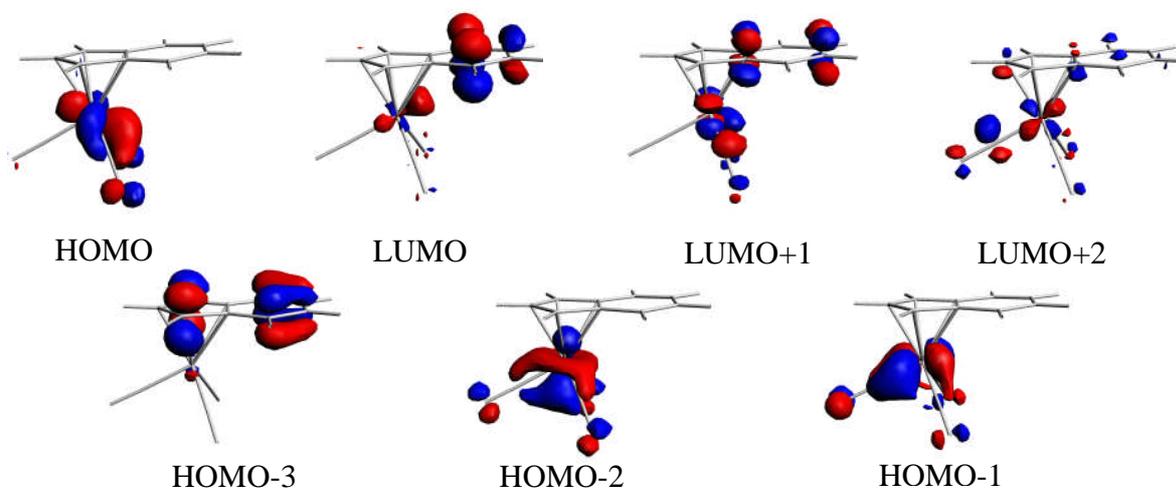
Figure14: Spectre théorique d'absorption UV-visible, des complexes $[(CO)_3Cr(\eta^5-Indenyle)]^-$, $[(CO)_3Mn(\eta^5-Indenyle)]$, et $[(CO)_3Fe(\eta^5-Indenyle)]^+$

Le spectre du composé, $[(CO)_3Cr(\eta^5-Indenyle)]^-$, montre une absorption intense dans l'ultra-violet. Il présente des transferts de charge entre le métal et les ligands (MLCT) surtout l'indenyle (des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$) avec des forces d'oscillateurs élevées $f = (0.01, 0.03, 0.02)$ correspondent aux transitions (HOMO-1 \rightarrow LUMO+2, HOMO-3 \rightarrow LUMO, HOMO \rightarrow LUMO, HOMO-2 \rightarrow LUMO+1, HOMO \rightarrow LUMO+1). Ces résultats sont en accord avec la rétrodonation de Cr (0.11).

Les complexes $[(CO)_3Mn(\eta^5-Indenyle)]$ et $[(CO)_3Fe(\eta^5-Indenyle)]^+$ présentent presque les mêmes transitions avec un décalage des spectres l'un de l'autre voire la Figure 14. La majorité des transitions est des transferts de charge entre le métal et ligand (Ind) MLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$) avec des forces d'oscillateurs presque égales qui sont en accord avec la rétrodonation de ces métaux (0.07). des transferts de charge entre l'indenyle et le fer apparaît sur spectre $[(CO)_3Fe(\eta^5-Indenyle)]^+$ en plus. prouvent la forte donation illustrée sur le Tableau 6.

Tableau 6: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des composés $[(CO)_3Cr(\eta^5-Indenyle)]^-$, $[(CO)_3Mn(\eta^5-Indenyle)]$ et $[(CO)_3Fe(\eta^5-Indenyle)]^+$

λ (nm)	caractère	transitions électroniques et pourcentage de participation des OM	Etat de spin	F(u a)
$[(CO)_3Cr(\eta^5-Indenyle)]^-$				
330	MLCT $[(CO)_3]$ IL [Ind]	36.6; 4a (HOMO-1) \rightarrow 8a (LUMO+2) 32.9; 2a (HOMO-3) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_4	0.01
360	MLCT [Ind]	91.0; 4a (HOMO) \rightarrow 6a (LUMO)	3A_3	0
450	MLCT [Ind]	86.0; 3a (HOMO-2) \rightarrow 7a (LUMO+1)	1A_2	0.03
500	MLCT [Ind]	85.7; 5a (HOMO) \rightarrow 7a (LUMO+1)	1A_1	0.02
$[(CO)_3Mn(\eta^5-Indenyle)]$				
280	MLCT [Ind]	65.1; 5a (HOMO) \rightarrow 8a (LUMO+2)	1A_6	$9 \cdot 10^{-3}$
305	IL [Ind] IL [Ind]	63.1; 3a (HOMO-2) \rightarrow 7a (LUMO+1) 25.4; 1a (HOMO-4) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_5	0.017
342	MLCT [Ind] MLCT [Ind, $(CO)_3$]	95.8; 2a (HOMO-3) \rightarrow 6a (LUMO) 66.5; 4a (HOMO-1) \rightarrow 7a (LUMO+1)	1A_4 3A_3	$3 \cdot 10^{-3}$ 0
358	MLCT [Ind]	91.5.; 5a (HOMO) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_2	0.1
370	MLCT [Ind]	92.0; 5a (HOMO) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_1	0.2
$[(CO)_3Fe(\eta^5-Indenyle)]^+$				
287	MLCT [Ind]	50.3; 3a (HOMO-2) \rightarrow 7a(LUMO+1)	1A_3	0.04
334	MLCT [Ind] LMCT	46.4; 4a (HOMO-1) \rightarrow 7a (LUMO+1) 29.8; 5a (HOMO) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_2	0.1
462	LMCT	97.9; 5a (HOMO) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_1	$5 \cdot 10^{-3}$

**Figure 15a:** Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[(CO)_3Cr(\eta^5-Indenyle)]^-$

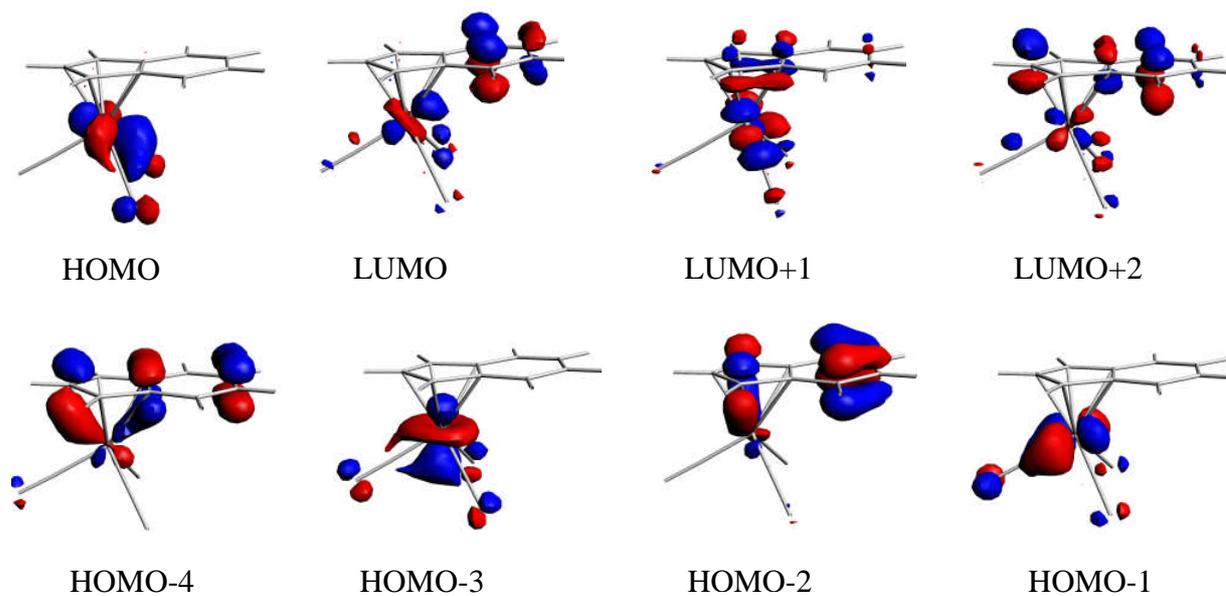


Figure 15b: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[(CO)_3Mn(\eta^5\text{-Indenyle})]$

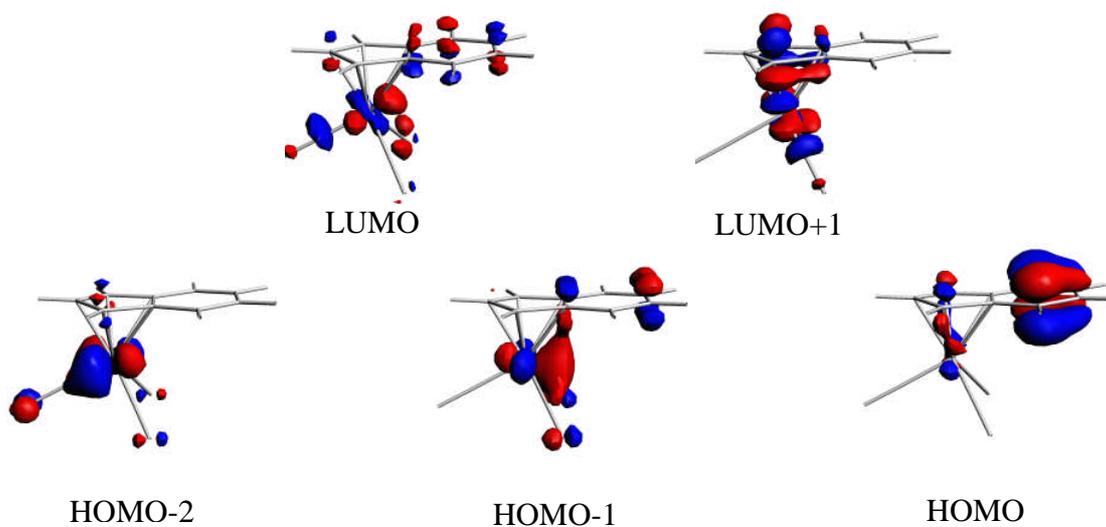


Figure 15c: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[(CO)_3Fe(\eta^5\text{-Indenyle})]^+$

5. Etude de l'entité hypothétique $[(CO)_3M(Indenyle)]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

NTEs = 24, 26 ; M = Fe, Co, Ni,

a). Optimisation de géométrie (étude structurale et orbitale)

Les structures moléculaires des complexes hypothétiques $[(CO)_3M(Indenyle)]$ (M = Fe, Co, Ni) ont été optimisées en symétrie C_1 , elles présentent sur la Figure 16 .les principales données structurales correspondantes sont reportées dans le Tableau 7, les écarts HOMO-LUMO calculés sont conséquent (1.60, 1.50, 1.10 et 1.59) eV pour les complexes $[(CO)_3Fe(\eta^3-Indenyle)]^-$, $[(CO)_3Co(\eta^3-Indenyle)]$, $[(CO)_3Ni(\eta^3-Indenyle)]^+$ et $[(CO)_3Ni(\eta^1-Indenyle)]^-$, respectivement pour pouvoir confirmer que l'état fondamental est un singulet (voir la Figure 18). L'optimisation de géométrie de ces modèles a montré un important excentrage de l'atome métallique en direction du centre de liaison C8-C9.

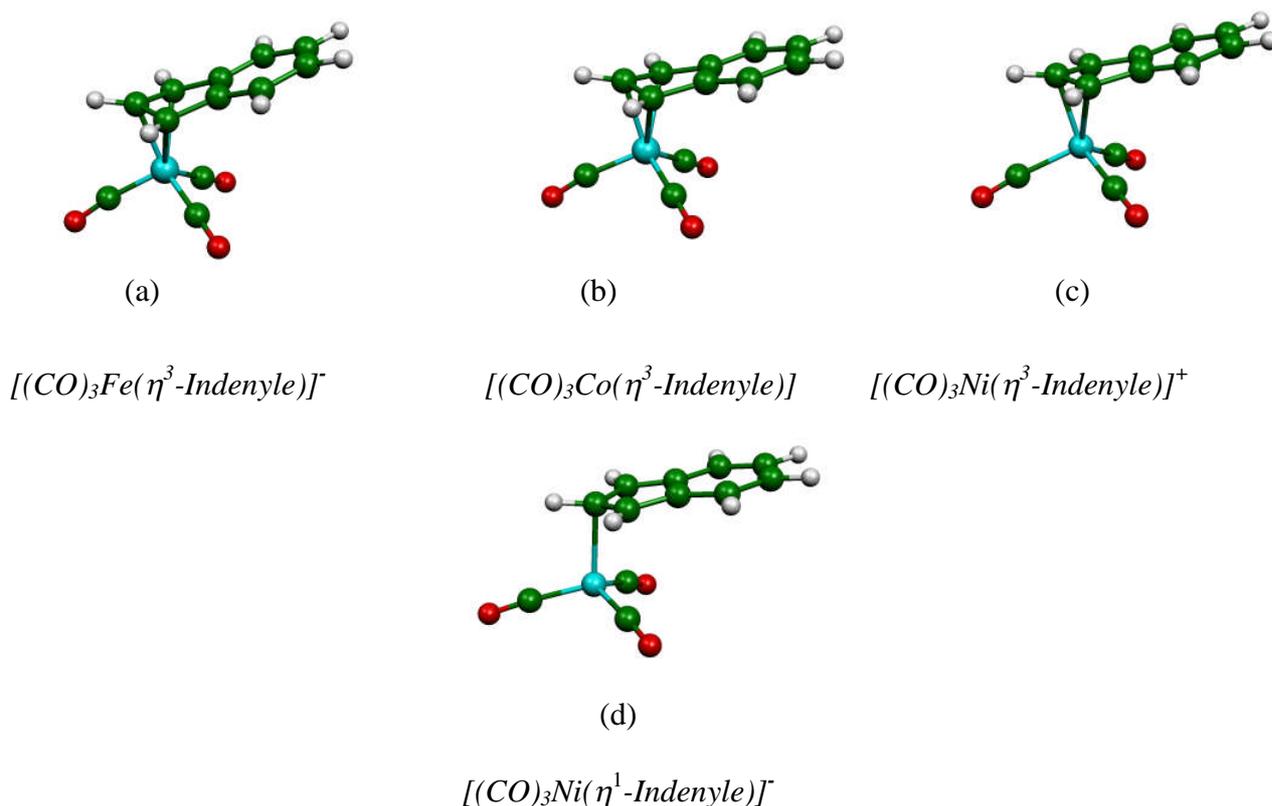


Figure16: Géométries optimisées de $[(CO)_3Fe(\eta^3-Indenyle)]^-$ (a), $[(CO)_3Co(\eta^3-Indenyle)]$ (b), $[(CO)_3Ni(\eta^3-Indenyle)]^+$ (c) et $[(CO)_3Ni(\eta^1-Indenyle)]^-$ (d) en symétrie C_1

Tableau 7 : Principales données calculées pour les complexes $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]^q$ aux NTE = 24, 26

<i>Les complexes</i>	$[(CO)_3Fe(\eta^3\text{-Indenyle})]$	$[(CO)_3Co(\eta^3\text{-Indenyle})]$	$[(CO)_3Ni(\eta^3\text{-Indenyle})]^+$	$(CO)_3Ni(\eta^1\text{-Indenyle})^-$
Groupe de symétrie	$C_1 (S = 0)$	$C_1 (S = 0)$	$C_1 (S = 0)$	$C_1 (S = 0)$
<i>NTE</i>	24			26
HOMO-LUMO (eV)	1.60	1.50	1.10	1.59
M-C ₁ (Å)	2.16	2.17	2.25	2.82
M-C ₂ (Å)	1.98	2.00	2.04	2.22
M-C ₃ (Å)	2.16	2.16	2.26	2.82
M-C ₄ (Å)	4.03	3.97	4.00	4.70
M-C ₅ (Å)	4.94	4.87	4.88	5.60
M-C ₆ (Å)	4.94	4.87	4.88	5.60
M-C ₇ (Å)	4.03	3.97	3.99	4.70
M-C ₈ (Å)	2.84	2.81	2.85	3.55
M-C ₉ (Å)	2.84	2.81	2.84	3.55
M-C ₁₀ (Å) (CM)	1.76	1.80	1.89	1.77
M-C11	1.74	1.75	1.82	1.80
M-C12	1.74	1.75	1.81	1.80
C-C(Indenyle) (Å•)				
C1-C2	1.42	1.41	1.41	1.42
C1-C8	1.46	1.46	1.46	1.40
C2-C3	1.42	1.41	1.41	1.42
C3-C9	1.46	1.46	1.46	1.40
C8-C7	1.38	1.37	1.37	1.40
C7-C6	1.40	1.40	1.41	1.37

C9-C4	1.38	1.37	1.37	1.40
C4-C5	1.40	1.40	1.40	1.37
C5-C6	1.38	1.38	1.38	1.41
C8-C9	1.42	1.41	1.41	1.45
C1-C8-C9-C4 (°)	178.8 (158.1)	159.5	178.3	179.1
Charges atomiques nettes de Mulliken				
Métal	-0.30	-0.44	-0.40	-0.30
Indenyle	-0.34	0.19	0.70	-0.57
CM	-0.35	0.25	0.70	-0.15
Occupation des OM π de l'indenyle				
$\pi_8^*(5b_1)$	0.00	0.00	0.00	0.00
$\pi_7^*(3a_2)$	0.00	0.12	0.07	0.01
$\pi_6^*(4b_1)$	0.27	0.94	0.60	0.03
$\pi_5(2a_2)$	1.26	1.86	1.83	1.93
$\pi_4(3b_1)$	1.87	1.99	1.97	1.76
$\pi_3(1a_2)$	1.99	1.87	1.86	1.99
$\pi_2(2b_1)$	1.90	1.99	1.98	2.00
$\pi_1(1b_1)$	1.99	1.99	1.99	1.93

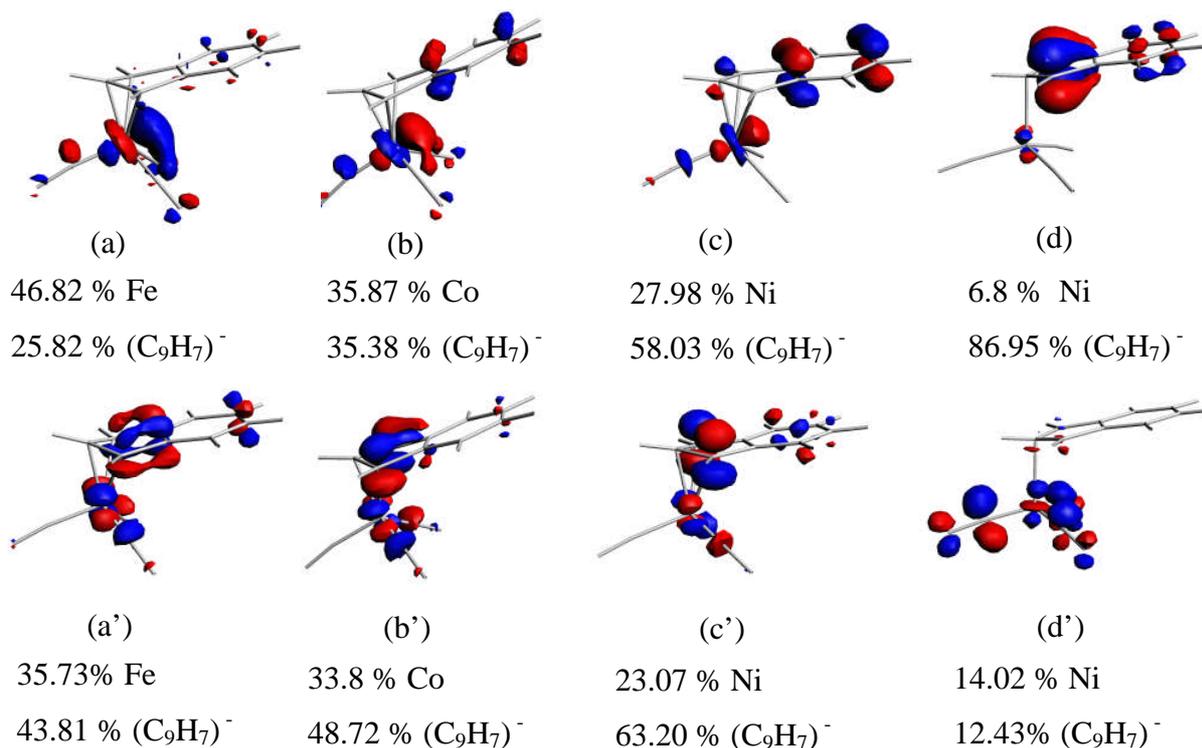


Figure 17 : HOMO (en haut) et LUMO (en bas) des complexes $[(CO)_3Fe(\eta^3\text{-Indenyle})]$, $[(CO)_3Co(\eta^3\text{-Indenyle})]$, $[(CO)_3Ni(\eta^3\text{-Indenyle})]^+$ et $[(CO)_3Ni(\eta^1\text{-Indenyle})]^-$

On remarque que le mode de coordination dans cette série d'espèces carbonylées, des métaux aux NTE=24, 26 est de type η^3 , on est donc en présence des complexes à 18 électrons.

Dans le cas de $[(CO)_3Ni(\eta^1\text{-Indenyle})]^-$, on est en présence d'un métal d¹⁰Ni(I) en mode de coordination de type ML₄ tétraédrique, lié de façon η^1 au ligand indenyle. Les calculs des fréquences des modes normaux de vibration pour ce complexe n'ont donné aucune valeur imaginaire, donc le minimum énergétique est bien de symétrie C₁.

Enfin, on suggère que des composés avec le même compte électronique peuvent être isolés dorénavant. (Notons que les HOMO et les LUMO de ses séries sont illustrées sur la Figure 17

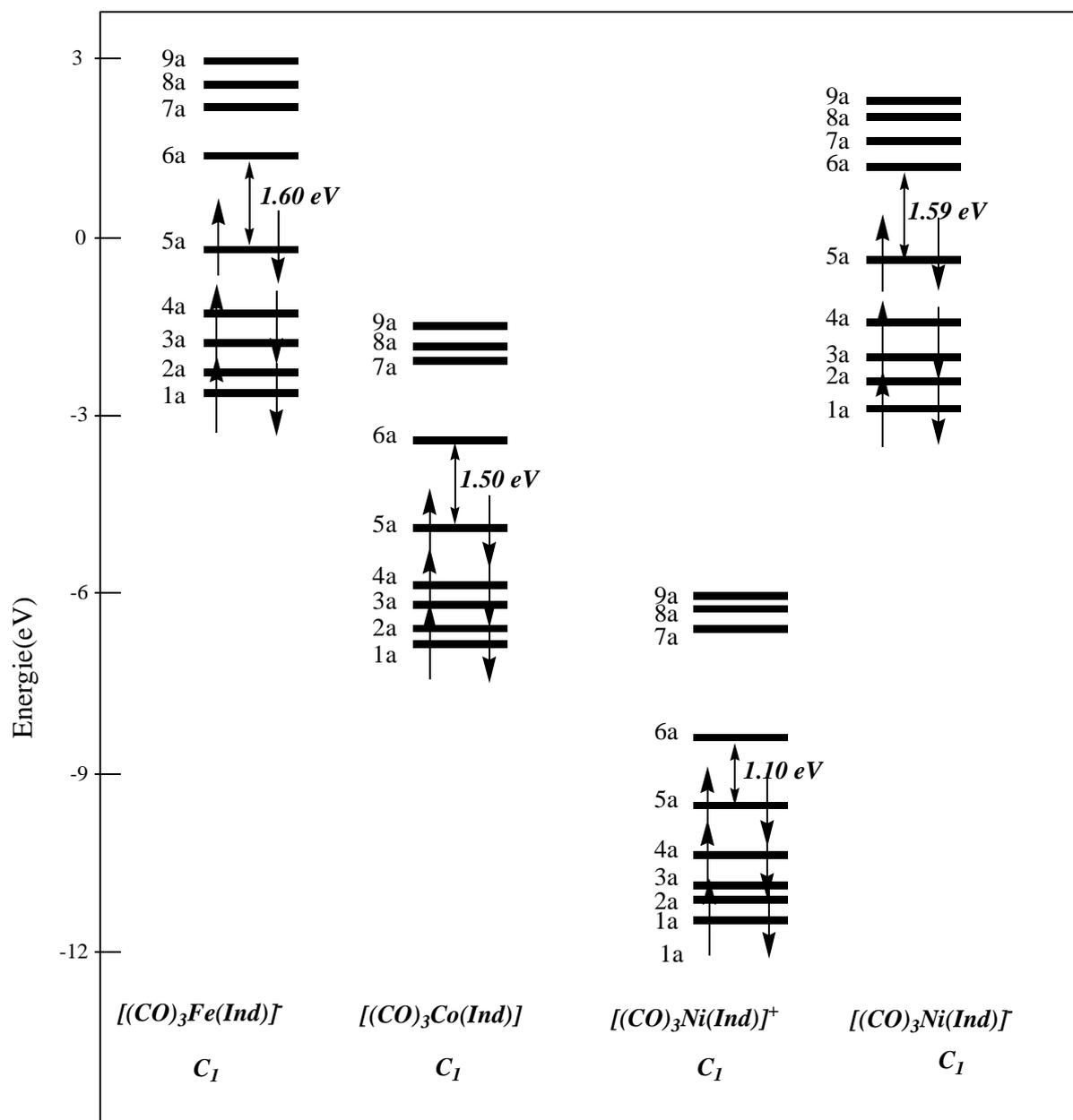


Figure 18 : Diagramme des OM de $(CO)_3MInd$ (NTEs :24,26) ; ($M = Fe, Co, Ni$)

b). L'étude des Propriétés photochimiques et photophysiques

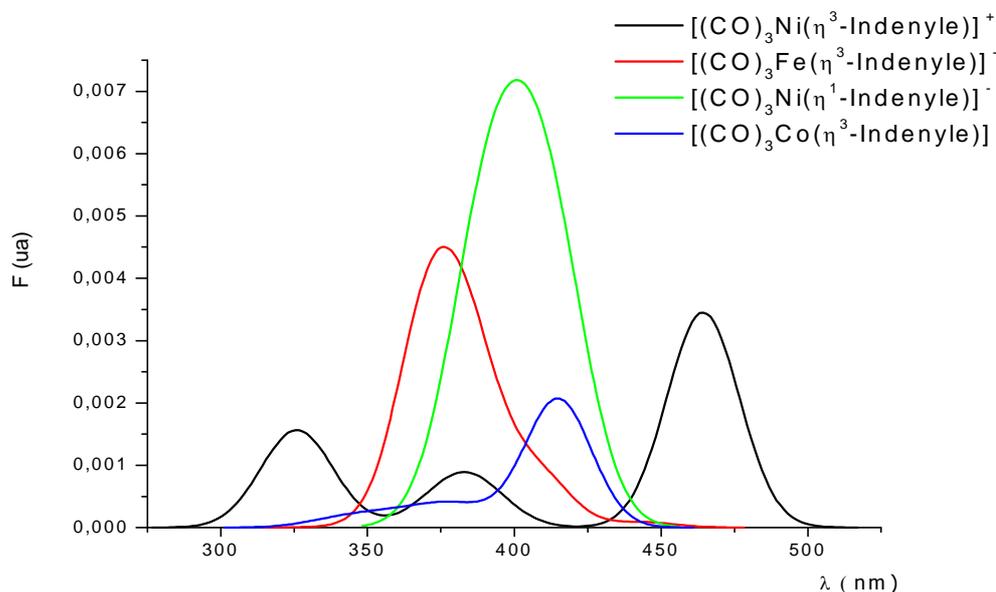


Figure 19 : Spectre théorique d'absorption UV-visible, des complexes $[(CO)_3Fe(\eta^3\text{-Indenyle})]^-$

$[(CO)_3Ni(\eta^3\text{-Indenyle})]^+$, $[(CO)_3Co(\eta^3\text{-Indenyle})]$ et $[(CO)_3Ni(\eta^1\text{-Indenyle})]^-$

Le spectre théorique d'absorption dans le visible et le proche ultraviolet des deux séries (NTE = 24, 26) est représenté ci-dessus sur la Figure 19, Le Tableau 8 regroupe les résultats des calculs des états excités et les Figures 19 (a, b, c et d) regroupent les principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre. On commence notre étude par le complexe $[(CO)_3Fe(\eta^3\text{-Indenyle})]^-$, qu'il a un seul pic large et intense regroupe deux états singulet de transfert de charge de même nature entre le métal et le groupe carbonyle (MLCT) ($\pi \rightarrow \pi^*$) à 375 nm avec des forces d'oscillateurs élevées, $f = (0.054, 0.065)$ correspondantes aux (HOMO \rightarrow LUMO+3/LUMO+2) respectivement.

Le spectre théorique d'absorption du complexe $[(CO)_3Co(\eta^3\text{-Indenyle})]$ présente trois pics, les deux premiers sont faibles à 350 nm, 375 nm de même nature de transition (LLCT) entre les deux ligands avec des forces d'oscillateurs faibles $f = (6.10^{-4}, 9.10^{-4})$ correspond aux HOMO \rightarrow LUMO+3/LUMO+2. A 415 nm apparaît un pic avec une force d'oscillateur élevée de transfert de charge au sein du ligand indenyle (IL) correspond au HOMO-1 \rightarrow LUMO.

Tableau 8 : Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des complexes $[(CO)_3Fe(\eta^3\text{-Indenyle})]^-$, $[(CO)_3Ni(\eta^3\text{-Indenyle})]^+$, $[(CO)_3Co(\eta^3\text{-Indenyle})]$ et $[(CO)_3Ni(\eta^1\text{-Indenyle})]^-$

$\lambda(\text{nm})$	caractère	transitions électroniques et pourcentage de participation des OM	Etat de spin	F (u a)
$[(CO)_3Fe(\eta^3\text{-Indenyle})]^-$				
375	MLCT $[(CO)_3]$	37.4; 5a (HOMO) \rightarrow 9a LUMO+3)	1A_2	0.054
	MLCT $[(CO)_3]$	34.9; 5a (HOMO) \rightarrow 8a (LUMO+2)	1A_1	0.065
$[(CO)_3Co(\eta^3\text{-Indenyle})]$				
350	LLCT[Ind \rightarrow (CO) ₃]	50.9; 5a (HOMO) \rightarrow 10a(LUMO+4)	1A_3	6.10^{-4}
	MLCT [Ind]	19.9; 1a (HOMO-4) \rightarrow 6a (LUMO)		
375	LLCT $[(CO)_3]$	72.6; 5a (HOMO) \rightarrow 8a(LUMO+2)	1A_2	9.10^{-4}
415	IL [Ind]	77.8; 4a (HOMO-1) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_1	0.06
$[(CO)_3Ni(\eta^3\text{-Indenyle})]^+$				
325	LLCT [Ind \rightarrow (CO) ₃]	81.3; 5a (HOMO) \rightarrow 10a (LUMO+4)	1A_5	0.03
380	LLCT [Ind \rightarrow (CO) ₃]	55.3; 5a (HOMO) \rightarrow 8a (LUMO+2)	1A_4	5.10^{-3}
	LLCT [Ind \rightarrow (CO) ₃]	81.5; 5a (HOMO) \rightarrow 7a (LUMO+1)		
470	MLCT [Ind]	41.0; 2a (HOMO-3) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_3	0.1
	IL [Ind]	88.9; 4a (HOMO-1) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_2	4.10^{-3}
	MLCT [Ind]	99.9; 2a (HOMO-3) \rightarrow 6a (LUMO)	3A_1	0
$[(CO)_3Ni(\eta^1\text{-Indenyle})]^-$				
403	LLCT[Ind \rightarrow (CO) ₃]	52.5; 4a (HOMO-1) \rightarrow 9a LUMO+3)	1A_2	0.15
	LLCT[Ind \rightarrow (CO) ₃]	29.4; 4a (HOMO-1) \rightarrow 6a (LUMO)	1A_1	0.033

Comme on peut le voir sur la Figure 19, le spectre du composé $[(CO)_3Ni(\eta^3\text{-Indenyle})]^+$ regroupe trois pics distincts, les deux premiers à 325 nm, 380 nm, ont les mêmes natures ; veut dire des transitions singulets entre les deux ligands (LLCT) avec des forces d'oscillateurs $f = (0.03, 5.10^{-3})$ correspond aux HOMO \rightarrow LUMO+4/LUMO+2/LUMO+1.

On note qu'à 470 nm apparaît un troisième pic large regroupe trois transitions deux entre le métal et l'indenyle (MLCT) correspond à la transition HOMO-3 \rightarrow LUMO, et un autre présente un transfert de charge au sein de ligand indenyle (IL).

Le complexe $[(CO)_3Ni(\eta^1\text{-Indenyle})]^-$ quant à lui présente une seule bande large et très intense comprend deux états singulets de même nature de transfert de charge entre les deux

ligands (l'indenyle et les carbonyles) à 403 nm avec des forces d'oscillateurs élevées $f = (0.15, 0.033)$

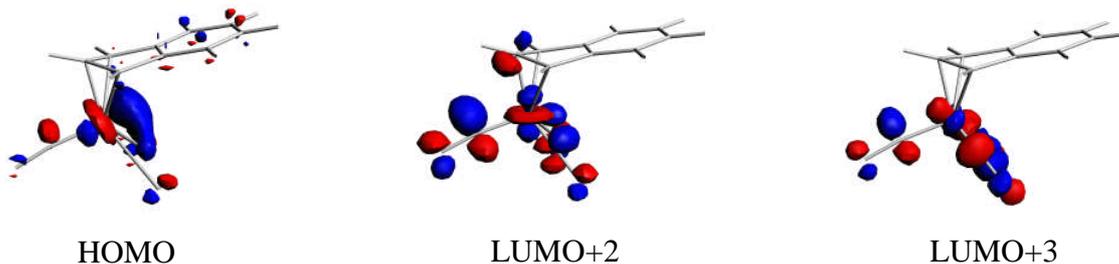


Figure 19a: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[(CO)_3Fe(\eta^3\text{-Indenyle})]^-$

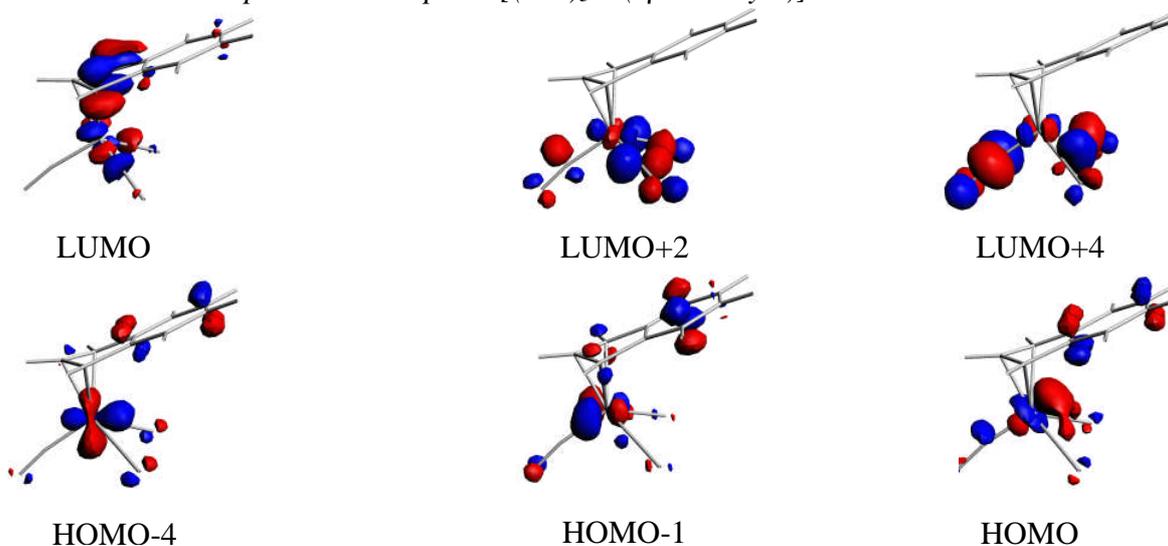


Figure 19b: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[(CO)_3Co(\eta^3\text{-Indenyle})]$

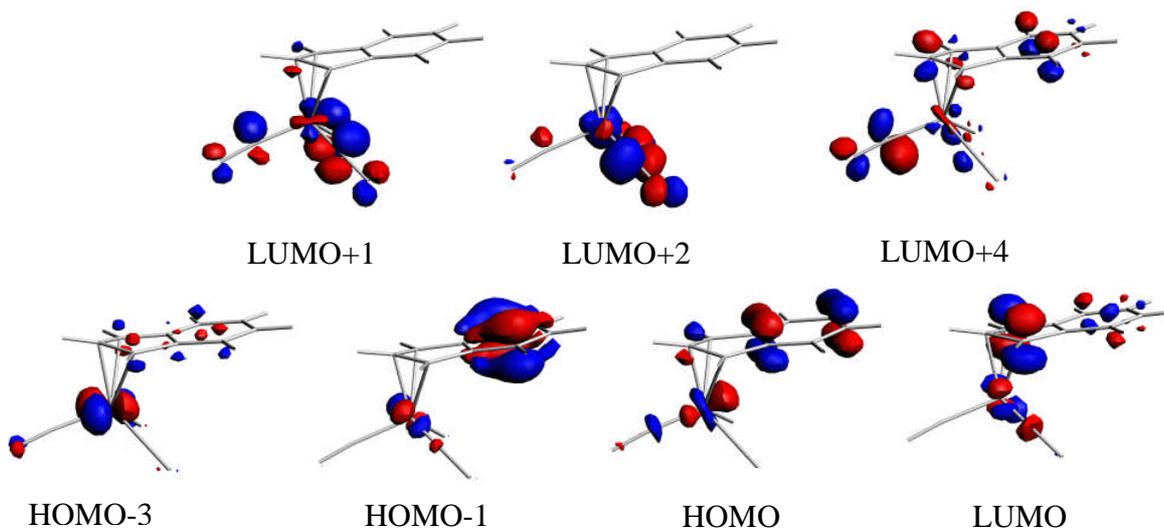


Figure 19c: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[(CO)_3Ni(\eta^3\text{-Indenyle})]^+$

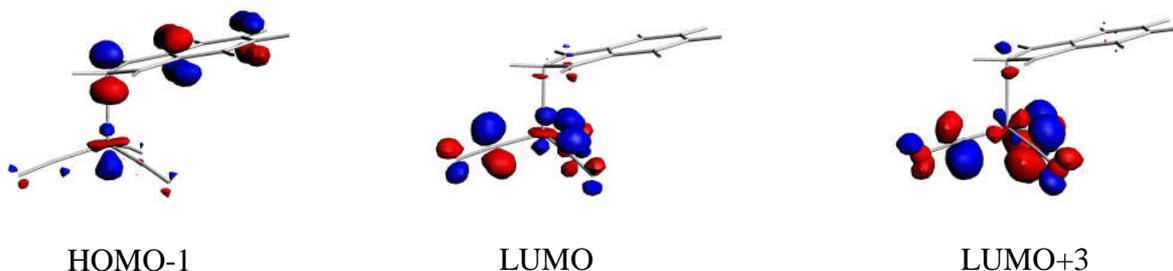


Figure 19d: principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[(CO)_3Ni(\eta^1-Indenyle)]^-$

6. Conclusion

1- L'application de la méthode DFT utilisant la fonctionnelle LDA sur la série des complexes $[(CO)_3M(\eta^{3-9}-Indenyle)]^q$ ($q = -1, 0, 1$), ($M : Sc (Y), Ti, (Zr), V, Cr(Mo), Fe, Co, Ni$) ont été optimisés en symétrie C_s et C_1 montre que ;

-En général l'ajout d'électrons supplémentaires à un complexe à 18 électrons conduit à la décoordination partielle ou totale du ligand de façon à ne pas dépasser le compte idéal de 18 électrons.

- L'indenyle adopte une coordination de type η^{1-9} selon l'état de métal utilisé

- Ces complexes peuvent subir un processus d'oxydoréduction sans que leurs géométries en soit trop affectée, avec toutefois, une liaison M-Indenyle plus labile.

2- Les calculs en méthode TD-DFT utilisant la fonctionnelles LB94 sur ces complexes montrent des transitions est de type MLCT (indenyle/ $(CO)_3$) ($\pi \rightarrow \pi^*$), LLCT, IL.

Chapitre IV

Étude théorique des complexes

$[M(\text{Indenyle})_2]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

Étude de l'entité hypothétique $[(M(\text{Indenyle})_2)^q]$ ($q = -1, 0, +1$)

($M = d^3$ à d^{10}): Y, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes contentés d'optimiser quelques structures de composés réels ou hypothétiques de la série $[M(\text{Indenyle})_2]$. Notre travail y compris une étude générale en méthode de Huckel étendue (qualitative) ainsi l'étude quantitative.

Il est possible de construire un diagramme d'OM simplifié d'un complexe en sandwich de type $[M(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$, de symétrie idéalisée C_{2v} , à partir d'un raisonnement basé sur la symétrie et sur la théorie des orbitales frontières, de la même façon que celui établi pour les complexes précédents (chapitre II). Ce diagramme est représenté sur la Figure 1.

Comme il est schématisé sur la Figure 1, en symétrie C_{2v} les combinaisons des OM π occupées des ligands $(C_9H_7)_2^{-2}$ correspondent aux représentations irréductibles suivantes: a1, b1, b2, a2 alors que on a 5 OA de valence métallique de bloc d correspondent aux représentations suivantes: a1, b1, b2, a2. L'interaction entre les 5 OF occupées des ligands avec les 5 OA métalliques conduit à la formation de 5 combinaisons liantes, deux OF métalliques de symétrie a1 restent non liantes, de même qu'une OA identique.

Brintzinger et Kaminsky ont rapporté la première fois la polymérisation des oléfines en 1985[30]. Depuis cette époque, une quantité d'effort a été consacrée à la synthèse de précurseurs de catalyseur de métallocène que l'objet exposé a améliorés la réactivité et stéréospécificité [31]. Plusieurs de ces études sont basés sur le système de cycle d'indényle. La plupart des ansa metallocenes en incorporant une partie d'indényle être jeté un pont à la position C_1 de cycle d'indényle pour convenance synthétique et pour des soucis de stéréospécificité. Jusqu'ici, il n'y a pas eu aucun rapport concernant les caractéristiques de polymérisation des ansa métallocènes jeté un pont sur une unité simple de carbone à la position 2.

Il y a eu plusieurs études précédentes dans le secteur de complexes du métallocène 2-indényle. Halterman et Ramsey [32], avec Elliset et autres [33], ont préparé l'indényle et metallocenes de tetrahydroindényle avec jeter un pont sur 2-position de la partie d'indényle, comme catalyseurs d'époxydation. Nantz et autres. [34], ont rapporté la synthèse d'une série d'éthylène bis (2- complexes de titanocene d'indényle) qui ont été également examinés comme

catalyseurs d'époxydation. Baker et autres [35], ont récemment rapporté la synthèse d'une série de [1-(9-fluorenyl)-2-(2-complexes de dichlorure de naphthalene) zirconium (indényle)]. Très récemment, Schaverien et autres.[36], Ont préparé une famille de chiral ethylenebridged bis(2-indenyle) zirconocenes, et ont les montrés leurs activité pour la polymérisation de l'éthylène et propylène.

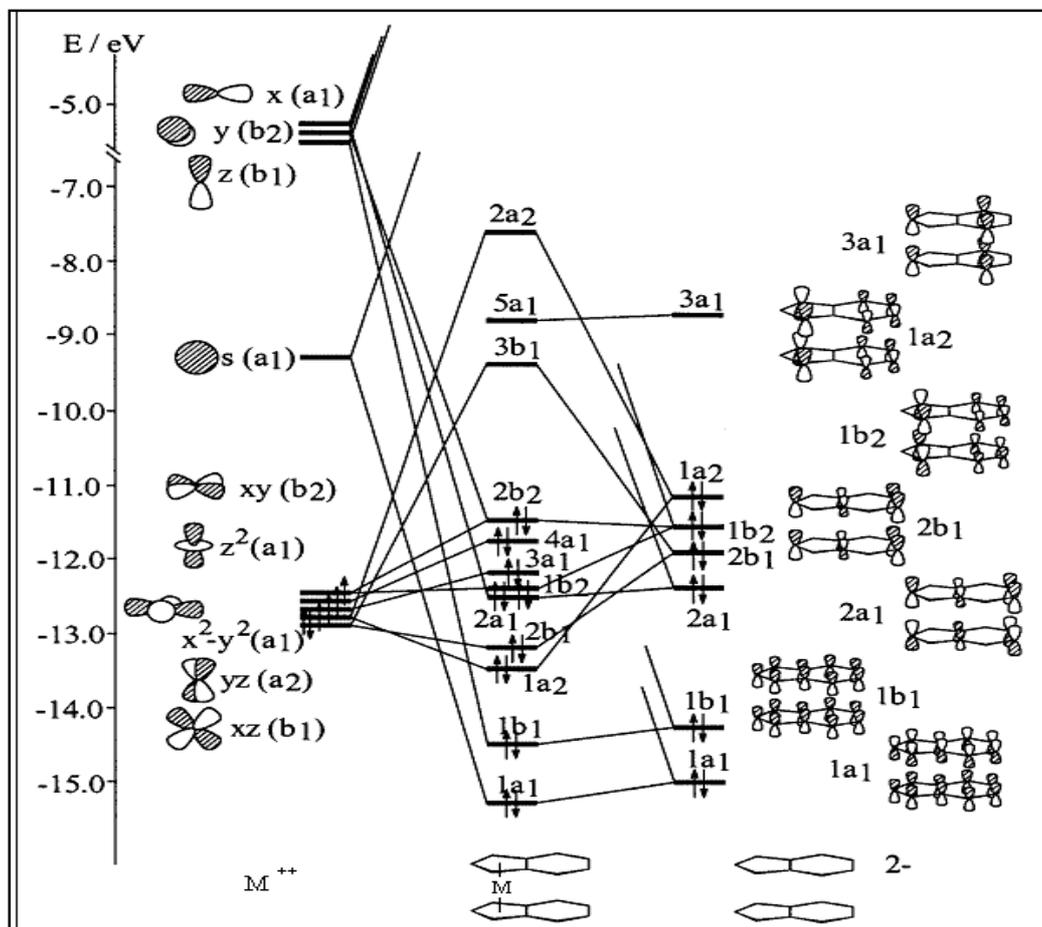
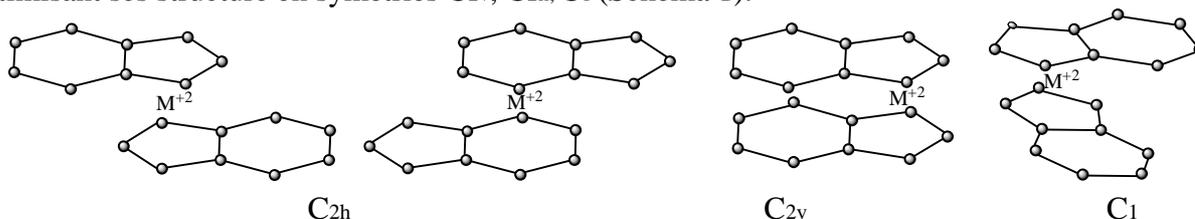


Figure 1 : Diagramme d'OM qualitatif d'un complexe $M(\text{Indenyle})_2$ ($M = d^6$)

Dans ce chapitre et comme les précédents nous réalisons des calculs en méthode DFT sur cette série des complexes dont on a effectué une étude conformationnelle en optimisant ses structure en symétries C_{2v} , C_{2h} , C_1 (Schéma 1).



(Schéma 1).

2. Etude de l'entité hypothétique $[M(\text{Indenyle})_2]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

NTE = 22, M : Y, Zr, V

Il est utile de mentionner qu'aucun calcul postérieur n'a été effectuée sur ce type de complexes .nous avons alors voulu pallier à ce manque en réalisent des calculs en méthode DFT sur ces complexes, réels soient ils ou hypothétiques.

a).Optimisation de géométrie (étude structurale et orbitalaire)

Nous commencerons notre analyse par le composé $\text{Zr}(\eta^6\text{-Indenyle})_2$ dont on a effectué une étude conformationnelle en optimisant sa structure en symétries C_{2v} , C_{2h} , C_1 (Schéma 1), les calculs ont montré que la conformation C_{2v} est la plus stable, la différence d'énergie relative entre les trois conformations est important (2.9 eV) par rapport à C_{2h} et (2.30eV) pour C_1 Ces résultats est en bon accord avec l'expérience puisque le complexe cristallise en symétrie C_{2v} . [37]. Seuls les résultats relatifs à la conformation C_{2v} sont reportés dans le Tableau 1, sa structure optimisée en symétrie C_{2v} est montrée sur la Figure 2a.

L'écart HOMO-LUMO calculé de 1.91 eV, voir le diagramme d'OM de la Figure 3, est suffisamment important pour conférer une stabilité thermodynamique au compose qui été calculé plus stable dans son état fondamental singulet .le mode de coordination pour ce complexe est de type η^6 , donc ce dernier est un modèle stable à 16 électrons, Même raisonnement pour l'yttrium par contre le vanadium est stable à son état triplet la seule géométrie trouvée est présentée sur la Figure 2c ,son mode de coordination est η^5 donc il ne vérifie pas la règle de 18 é .

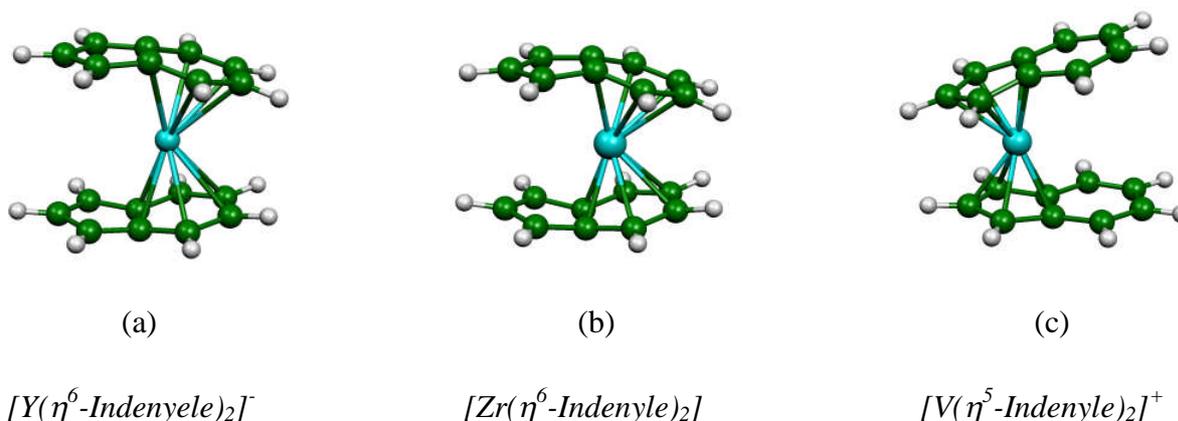


Figure 2 : Géométries optimisées de $[Y(\eta^6\text{-Indenyle})_2]^-$ (a), $[Zr(\eta^6\text{-Indenyle})_2]$ (b) et $[V(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^+$ (c) en symétrie C_{2v}

Tableau 1 : Principales données calculées pour les complexes $[M(\text{Indenyle})_2]^q$ à NTE = 22

<i>Les complexes</i>	$[Y(\eta^6\text{-Indenyle})_2]^-$	$[Zr(\eta^6\text{-Indenyle})_2]$	$[V(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^+$
<i>Groupe de symétrie</i>	$C_{2v} (S = 0)$	$C_{2v} (S = 0)$	$C_{2v} (S = 1)$
NTE	22		
<i>HOMO-LUMO (eV)</i>	1.22	1.91	-
M-C ₁ (Å)	3.23	3.02	2.22
M-C ₂ (Å)	3.59	3.35	2.25
M-C ₃ (Å)	3.23	3.02	2.22
M-C ₄ (Å)	2.60	2.47	3.13
M-C ₅ (Å)	2.65	2.51	3.81
M-C ₆ (Å)	2.65	2.51	3.81
M-C ₇ (Å)	2.60	2.47	3.13
M-C ₈ (Å)	2.53	2.39	2.25
M-C ₉ (Å)	2.53	2.39	2.25
M-C ₁₀ (Å) [(ind) ₂]	3.23	3.02	2.222
M-C ₁₁ (Å)	3.59	3.35	2.251
M-C ₁₂ (Å)	3.23	3.02	2.22
M-C ₁₃ (Å)	2.60	2.47	3.13
M-C ₁₄ (Å)	2.65	2.513	3.81
M-C ₁₅ (Å)	2.65	2.51	3.81
M-C ₁₆ (Å)	2.60	2.47	3.13
M-C ₁₇ (Å)	2.53	2.39	2.25
M-C ₁₈ (Å)	2.53	2.39	2.25
C-C(Indenyle) (Å°)			
C1-C2	1.40	1.4	1.41
C1-C8	1.41	1.41	1.43
C2-C3	1.40	1.40	1.41
C3-C9	1.41	1.41	1.43
C8-C7	1.43	1.43	1.40
C7-C6	1.40	1.39	1.38
C9-C4	1.43	1.43	1.40
C4-C5	1.40	1.39	1.38
C5-C6	1.41	1.42	1.40
C8-C9	1.44	1.45	1.44
C1-C8-C9-C4 (°)	164.9	158.55	171.4
Charges atomiques nettes de Mulliken [densité de spin]			
<i>Métal</i>	1.06	0.82	0.25 [2.12]
<i>(Indenyle)₂</i>	-2.06	-0.82	0.74 [-0.13]

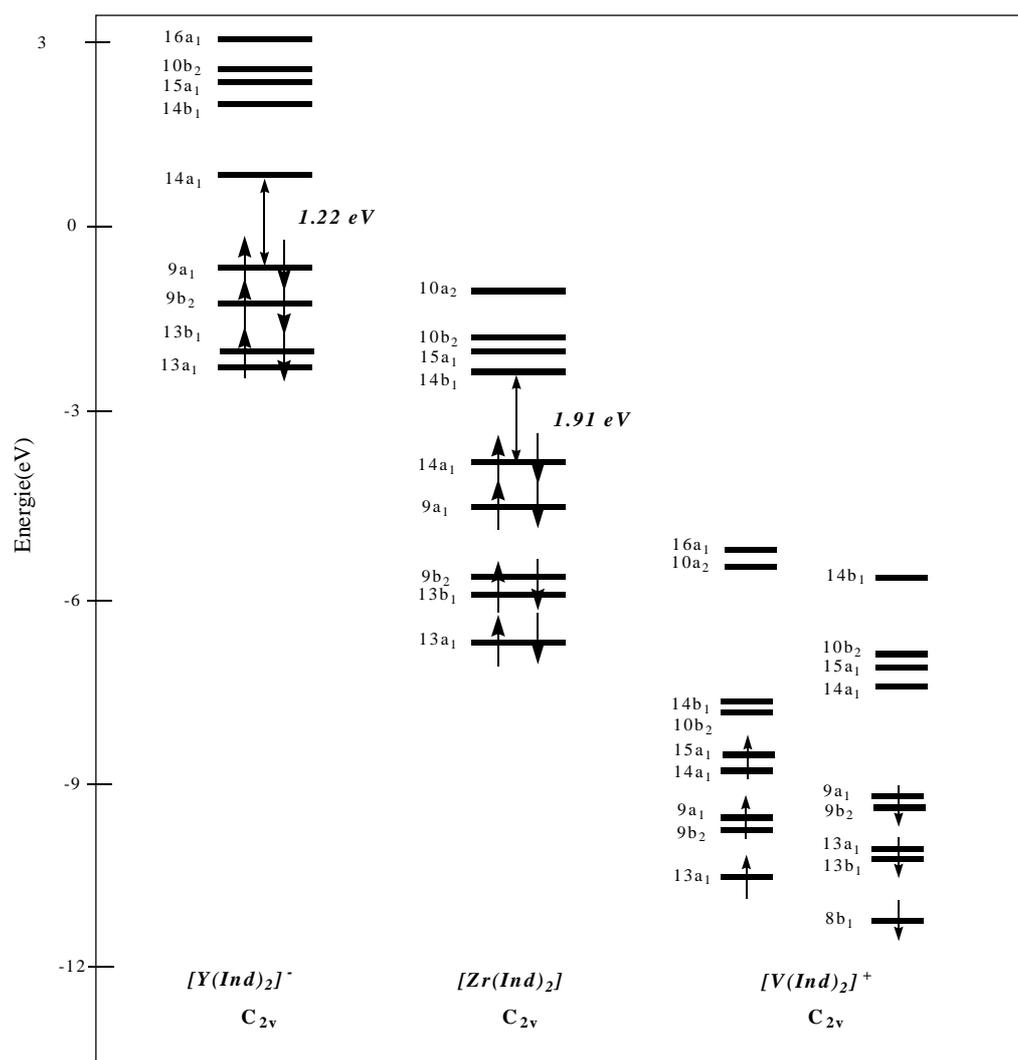


Figure3 : Diagramme des OM des complexes $M(\text{Indenyle})_2$ à NTE :22 ; (M = Y, Zr, V)

b). Etude des Propriétés photochimiques et photophysiques

Le spectre théorique d'absorption dans le visible et le proche ultraviolet des deux complexes $[Zr(\eta^6\text{-Indenyle})_2]$ et $[Y(\eta^6\text{-Indenyle})_2]^-$, est représenté sur la Figure 5. Le Tableau 2 regroupe les résultats des calculs des états excités.

Ces deux complexes absorbent presque dans le même domaine de longueurs d'onde (220 nm à 400 nm). Seules les intensités des raies changent d'un complexe à l'autre. Le composé $[Y(\eta^6\text{-Indenyle})_2]^-$, présente une première bande à 262 nm à force d'oscillateur forte ($f = 0.23$) correspond à un état singulet excité entre le ligand indenyle et le métal (LMCT) et aussi intra-ligand IL de la HOMO-1 vers la LUMO+1.

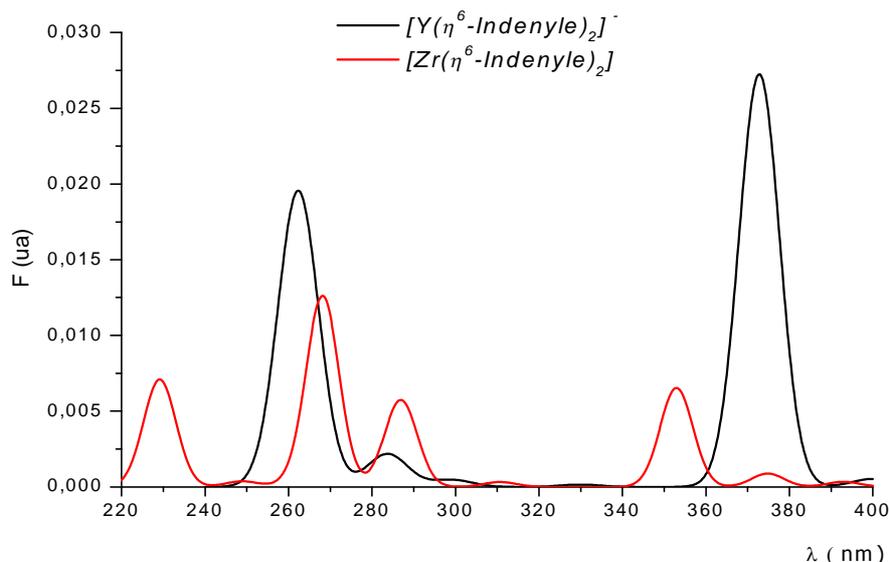


Figure 4 : Spectre théorique d'absorption UV-visible, des complexes $[Y(\eta^6\text{-Indenyle})_2]^-$ et $[Zr(\eta^6\text{-Indenyle})_2]$,

La deuxième bande apparaît à 285 nm à ($f = 0.02$) est la moins intense comprend une transition singulet entre le métal et le ligand (MLCT) correspond à la transition HOMO→LUMO+7 .A 373 nm vient une dernier pic très intense à force d'oscillateur forte ($f = 0.33$) correspond à un état singulet excité entre le métal et le ligand (MLCT) de l'orbitale HOMO vers l'OM LUMO

Pour le complexe $[Zr(\eta^6\text{-Indenyle})_2]$, on note que les trois premiers états existés singlets à 230 nm, 267 nm et 284 nm, avec des forces d'oscillateur significatives ($f = 0.07, 0.12, 0.06$) aux transferts de charge entre les indenyles et le métal (LMCT) correspondent transitions [(HOMO-1→LUMO+6); (HOMO→LUMO+4) (HOMO-1→LUMO)] respectivement . Un quatrième pic intense situe à 353 nm avec une force d'oscillateur remarquable ($f = 0.06$) comprend des transferts charge entre le métal et les indenyles (MLCT), les Figures 4(a et b) regroupent les principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre des complexes précédents.

Enfin, on ne peut pas trouver des transition pour le complexe $[V(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$, car la TD-DFT ne traite pas les états excités

Tableau 2: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des complexes $[Y(\eta^6\text{-Indenyle})_2]^-$ et $[Zr(\eta^6\text{-Indenyle})_2]$

$\lambda(\text{nm})$	Caractère	transitions électroniques et pourcentage de participation des OM	Etat de spin	F (u a)
$[Y(\eta^6\text{-Indenyle})_2]^-$				
262	LMCT+IL	80.8 ; $9a_1$ (HOMO-1) \rightarrow $10b_1$ (LUMO+1)	1A_3	0.23
285	MLCT	94.9 ; $14a_1$ (HOMO) \rightarrow $10b_2$ (LUMO+7)	1A_2	0.02
373	MLCT	90.6 ; $14a_1$ (HOMO) \rightarrow $14b_1$ (LUMO)	1A_1	0.33
$[Zr(\eta^6\text{-Indenyle})_2]$				
230	LMCT	56.4 ; $9a_2$ (HOMO-1) \rightarrow $11b_1$ (LUMO+6)	1A_5	0.07
267	MC +LMCT	66.8 ; $14a_1$ (HOMO) \rightarrow $15b_1$ (LUMO+4)	1A_4	0.12
284	LMCT	68.6 ; $9a_2$ (HOMO-1) \rightarrow $10b_1$ (LUMO)		0.06
310	IL	98.5 ; $9a_2$ (HOMO-1) \rightarrow $11b_2$ (LUMO+1)	1A_3	3.10^{-3}
353	MLCT	88.7 ; $14a_1$ (HOMO) \rightarrow $14b_1$ (LUMO+1)	1A_2	0.06
375	MLCT+MC	99.0 ; $14a_1$ (HOMO) \rightarrow $15a_1$ (LUMO+2)	1A_1	9.10^{-3}

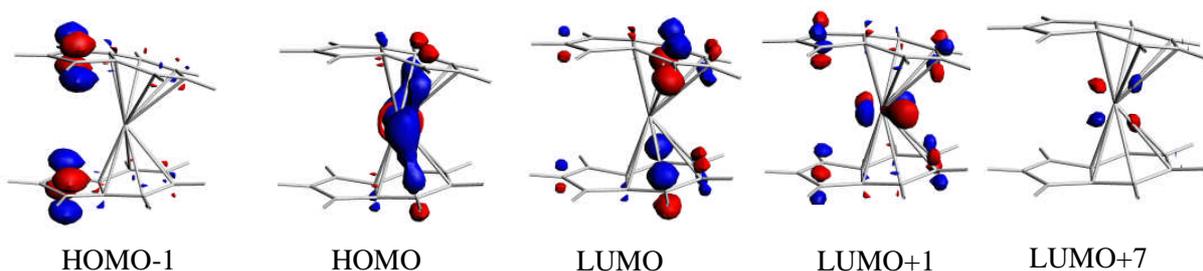


Figure 4a: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[Y(\eta^6\text{-Indenyle})_2]^-$

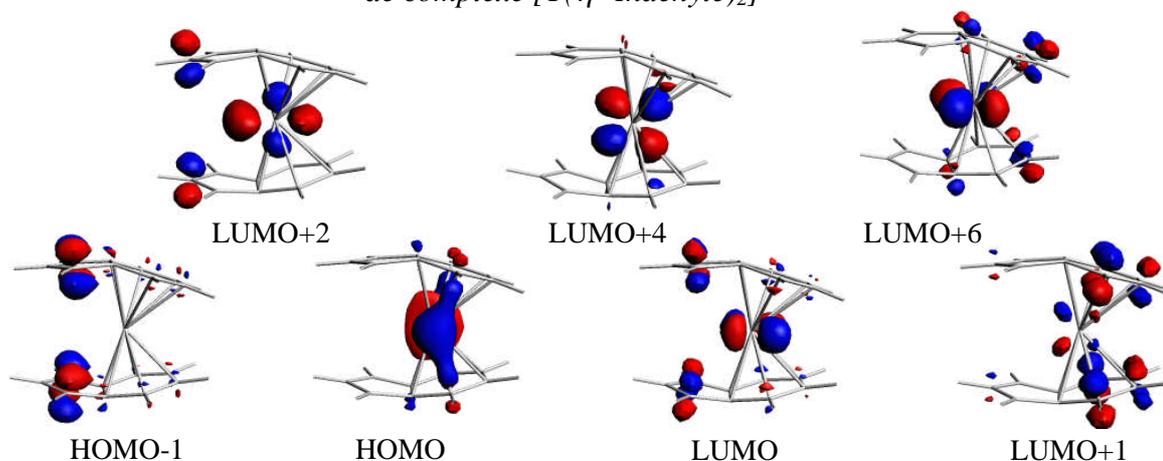


Figure 4b: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[Zr(\eta^6\text{-Indenyle})_2]$

3. Etude de l'entité hypothétique $[M(\text{Indenyle})_2]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

NTE = 24, (M : V, Cr, Mn)

a) Optimisation de géométrie (étude structurale et orbitaire)

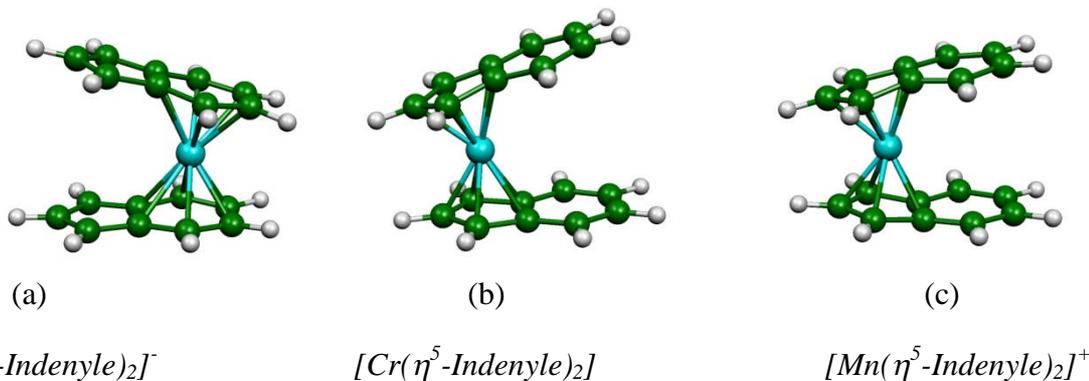


Figure 5 : Géométries optimisées de $[V(\eta^6\text{-Indenyle})_2]^-$ (a), $[Cr(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$ (b) et $[Mn(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^+$ (c), en symétrie (C_{2v})

Le composé bis (Indenyle) chromium est un dimère $(\text{Ind}_2\text{Cr})_2$ [41], mais la perméthylation produit le monomère en bas spin ($S = 1$), $\text{Ind}^*_2\text{Cr}[\text{Ind}^* = \text{C}_9(\text{CH}_3)_7]$ avec une géométrie décalée.[39]. Ce dernier a été étudié avec les méthodes DFT. Tentatives pour optimiser sa structure sous la symétrie C_{2h} , mais la géométrie a convergé sous la symétrie C_{2v} [40]. Les structures des complexes $[M(\eta^5, \eta^6\text{-Ind})_2]$ (NTE = 24), (M = V, Cr, Mn), ont été optimisées en symétrie C_{2v} , C_{2h} , C_1 , elles sont montrées sur la Figure 5 (a, b, et c) est leurs principales distances calculées sont reportées dans le Tableau 3.

Ces complexes adoptent plutôt la symétrie C_{2v} avec des différences d'énergie négligeables entre les isomères. L'état fondamentale a été calculé plus stable pour triplet, voir le diagramme énergétique de ces complexes sur la Figures 6. L'optimisation de géométrie à l'état singulet n'ayant pas convergée et n'a donné qu'un état excité. Le mode de coordination des complexes $[Cr(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$ et $[Mn(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$ est de type η^5 donc sont des complexes à 16 électrons pseudo octaédrique, alors que le composé $[V(\eta^6\text{-Indenyle})_2]$ a un mode de coordination de type η^6 donc ce dernier est un complexe octaédrique à 18 électrons.

Tableau 3 : Principales données calculées pour les complexes $[M(\text{Indenyle})_2]^q$ à NTE = 24

<i>Les complexes</i>	$[V(\eta^6\text{-Indenyle})_2]^-$	$[Cr(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$	$[Mn(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$
<i>Groupe de symétrie</i>	$C_{2v} (S = 1)$	$C_{2v} (S = 0)$	$C_{2v} (S = 1)$
<i>NTE</i>	24		
<i>HOMO-LUMO (eV)</i>	-	1.50	-
M-C ₁ (Å)	3.44	2.12	2.09
M-C ₂ (Å)	3.95	2.09	2.07
M-C ₃ (Å)	3.44	2.12	2.09
M-C ₄ (Å)	2.22	3.21	3.16
M-C ₅ (Å)	2.18	3.93	3.85
M-C ₆ (Å)	2.18	3.93	3.85
M-C ₇ (Å)	2.22	3.21	3.16
M-C ₈ (Å)	2.34	2.23	2.18
M-C ₉ (Å)	2.34	2.224	2.18
M-C ₁₀ (Å) [(Ind) ₂]	3.44	2.12	2.09
M-C ₁₁ (Å)	3.95	2.09	2.07
M-C ₁₂ (Å)	3.44	2.12	2.09
M-C ₁₃ (Å)	2.22	3.21	3.16
M-C ₁₄ (Å)	2.18	3.93	3.85
M-C ₁₅ (Å)	2.18	3.93	3.85
M-C ₁₆ (Å)	2.22	3.21	3.16
M-C ₁₇ (Å)	2.34	2.22	2.18
M-C ₁₈ (Å)	2.34	2.22	2.18
<i>C-C(Indenyle) (Å °)</i>			
C1-C2	1.40	1.43	1.43
C1-C8	1.41	1.43	1.43
C2-C3	1.40	1.43	1.43
C3-C9	1.41	1.43	1.43
C8-C7	1.42	1.41	1.41
C7-C6	1.41	1.37	1.37
C9-C4	1.42	1.41	1.41
C4-C5	1.41	1.37	1.37
C5-C6	1.42	1.41	1.41
C8-C9	1.46	1.44	1.44
C1-C8-C9-C4 (°)	177.4	174.4	173.2
<i>Charges atomiques nettes de Mulliken [densité de spin]</i>			
Métal	0.18 [1.80]	0.24 [2.13]	0.07 [2.12]
(Indenyle) ₂	-1.28 [0.20]	-0.24 [-0.13]	0.93 [-0.12]

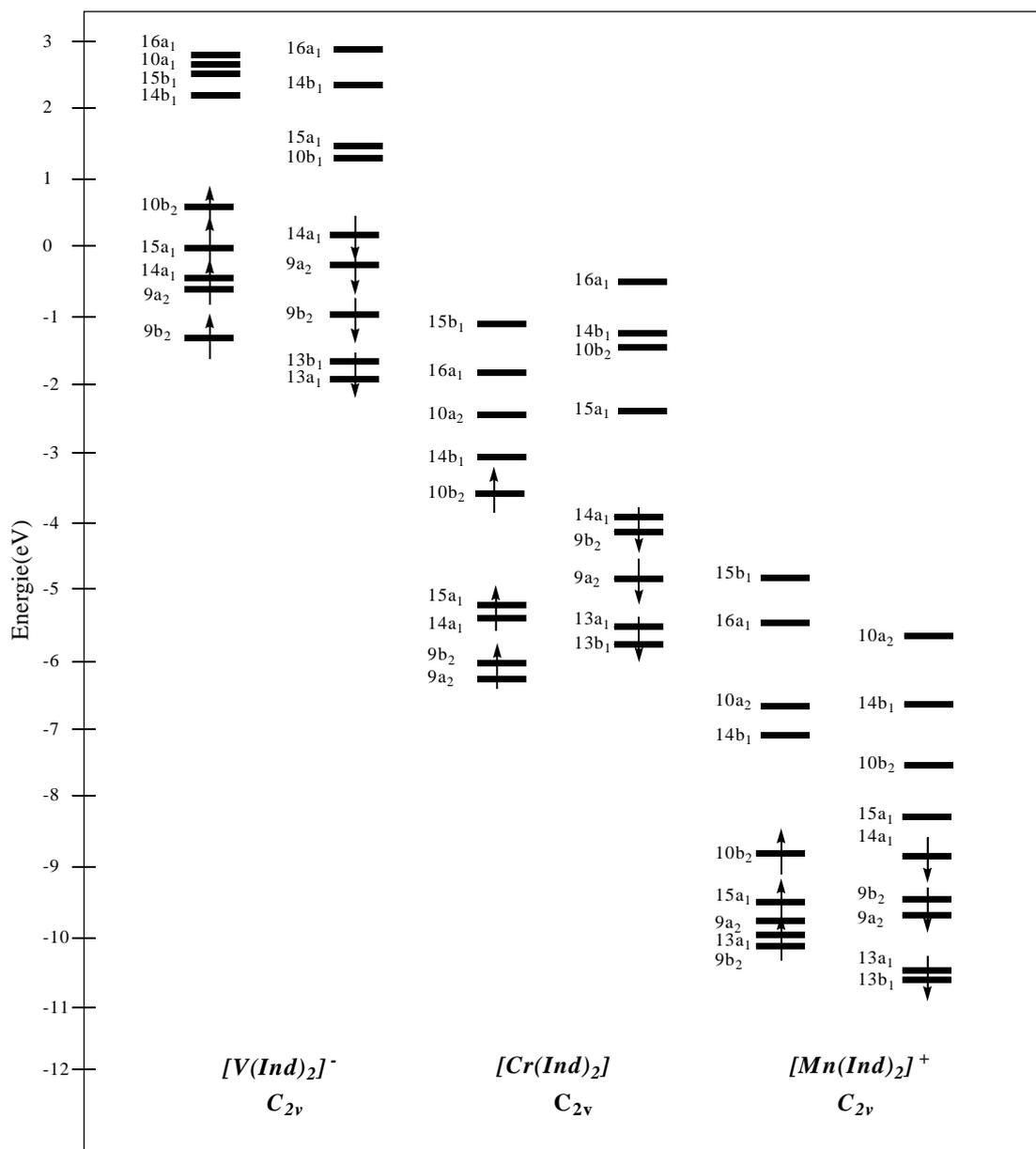
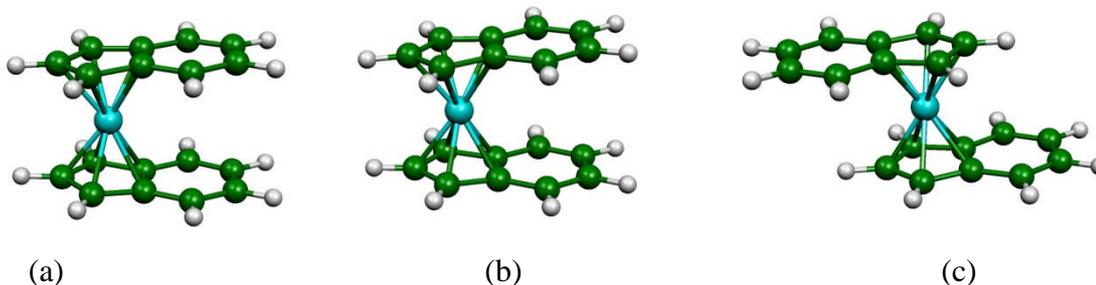


Figure 6: Diagramme des OM des complexes $M(\text{Indenyle})_2$ à NTE :24 ; ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$)

4. Etude de l'entité hypothétique $[M(\text{Indenyle})_2]^q$ ($q=-1, 0, +1$)

NTE = 26, (M : Mn, Fe, Co)

a). Optimisation de géométrie (étude structurale et orbitale)



$[Mn(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^-$ (C_{2v})

$[Fe(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$ (C_{2v})

$[Co(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^+$ (C_{2h})

Figure 7 : Géométries optimisées de $[Mn(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^-$ (a) (C_{2v}), $[Fe(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$ (b) (C_{2v}) et $[Co(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^+$ (c) (C_{2h})

Les complexes $[M(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$ (NTE = 26), (M = Mn, Fe, Co) ont été optimisées en symétrie C_{2v} , C_{2h} , C_1 . Les deux complexes $[Mn(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^-$ $[Fe(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$ adoptent la symétrie C_{2v} , mais le composé $[Co(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^+$ préfère la symétrie C_{2h} , avec des différences d'énergie entre les isomères qui sont montrées sur la Figure 7 (a, b et c).

L'écart HOMO-LUMO est important comme il est montré au Tableau 4, pour pouvoir dire que l'état fondamental de chacun des composés est singulet. Les HOMO, sont représentées sur la Figure 8 sont localisées majoritairement sur l'atome métallique (60 % Mn, 73 % Fe, 55 % Co), les principales distances optimisées sont regroupées dans le Tableau 4, les valeurs expérimentales du complexe apportées sont données entre parenthèses pour comparaison. On remarque qu'il y a un bon accord entre les structures expérimentales et théoriques [41].

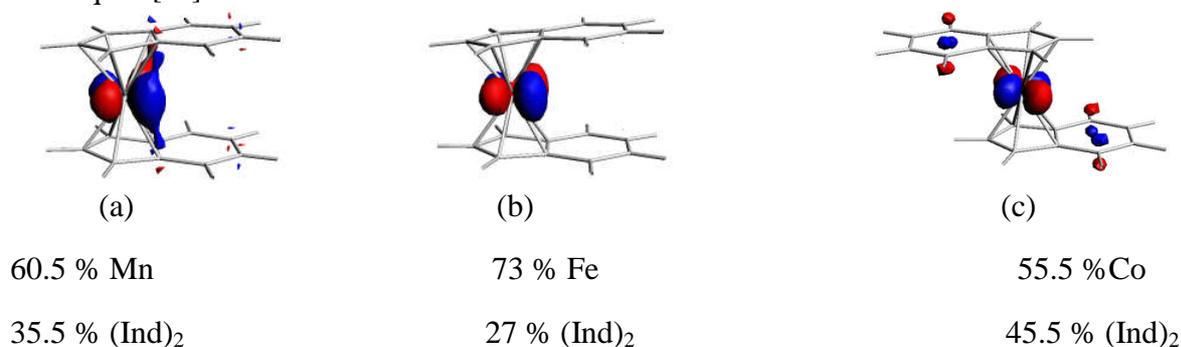


Figure 8 : HOMOs de $[Mn(\text{Ind})_2]^-$ (a), $[Fe(\text{Ind})_2]$ (b) et de $[Co(\text{Ind})_2]^+$ (c)

Tableau 4 : Principales données calculées pour les complexes $[M(\text{Indenyle})_2]^q$ à NTE = 26

Les complexes	$[Mn(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^-$	$[Fe(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$	$[Co(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^+$
Groupe de symétrie	$C_{2v} (S = 0)$	$C_{2v} (S = 0)$	$C_{2v} (S = 0)$
NTE	26		
HOMO-LUMO	1.1	1.50	1.68
M-C ₁ (Å)	2.05	2.03 (2.03)	2.03
M-C ₂ (Å)	2.04	2.03 (2.05)	2.02
M-C ₃ (Å)	2.05	2.03 (2.05)	2.03
M-C ₄ (Å)	3.12	3.13	3.15
M-C ₅ (Å)	3.85	3.85	3.88
M-C ₆ (Å)	3.85	3.85	3.88
M-C ₇ (Å)	3.12	3.13	3.15
M-C ₈ (Å)	2.10	2.08 (2.118)	2.09
M-C ₉ (Å)	2.10	2.08 (2.118)	2.09
M-C ₁₀ (Å) [(ind) ₂]	2.05	2.028 (2.052)	2.03
M-C ₁₁ (Å)	2.04	2.03 (2.036)	2.02
M-C ₁₂ (Å)	2.05	2.03(2.052)	2.03
M-C ₁₃ (Å)	3.12	3.13	3.15
M-C ₁₄ (Å)	3.85	3.85	3.88
M-C ₁₅ (Å)	3.85	3.85	3.88
M-C ₁₆ (Å)	3.12	3.13	3.15
M-C ₁₇ (Å)	2.10	2.08 (2.122)	2.09
M-C ₁₈ (Å)	2.10	2.08 (2.122)	2.09
C-C(Indenyle) (Å°)			
C1-C2	1.43	1.42	1.42
C1-C8	1.43	1.43	1.43
C2-C3	1.43	1.42	1.42
C3-C9	1.43	1.43	1.43
C8-C7	1.41	1.41	1.41
C7-C6	1.37	1.37	1.36
C9-C4	1.41	1.41	1.41
C4-C5	1.37	1.37	1.36
C5-C6	1.42	1.42	1.42
C8-C9	1.45	1.45	1.4
C1-C8-C9-C4(°)	177.3	177.3	179.0
Charges atomiques nettes de Mulliken			
Métal	0.11	0.02	-0.11
(Indenyle) ₂	-1.04	-0.02	1.11

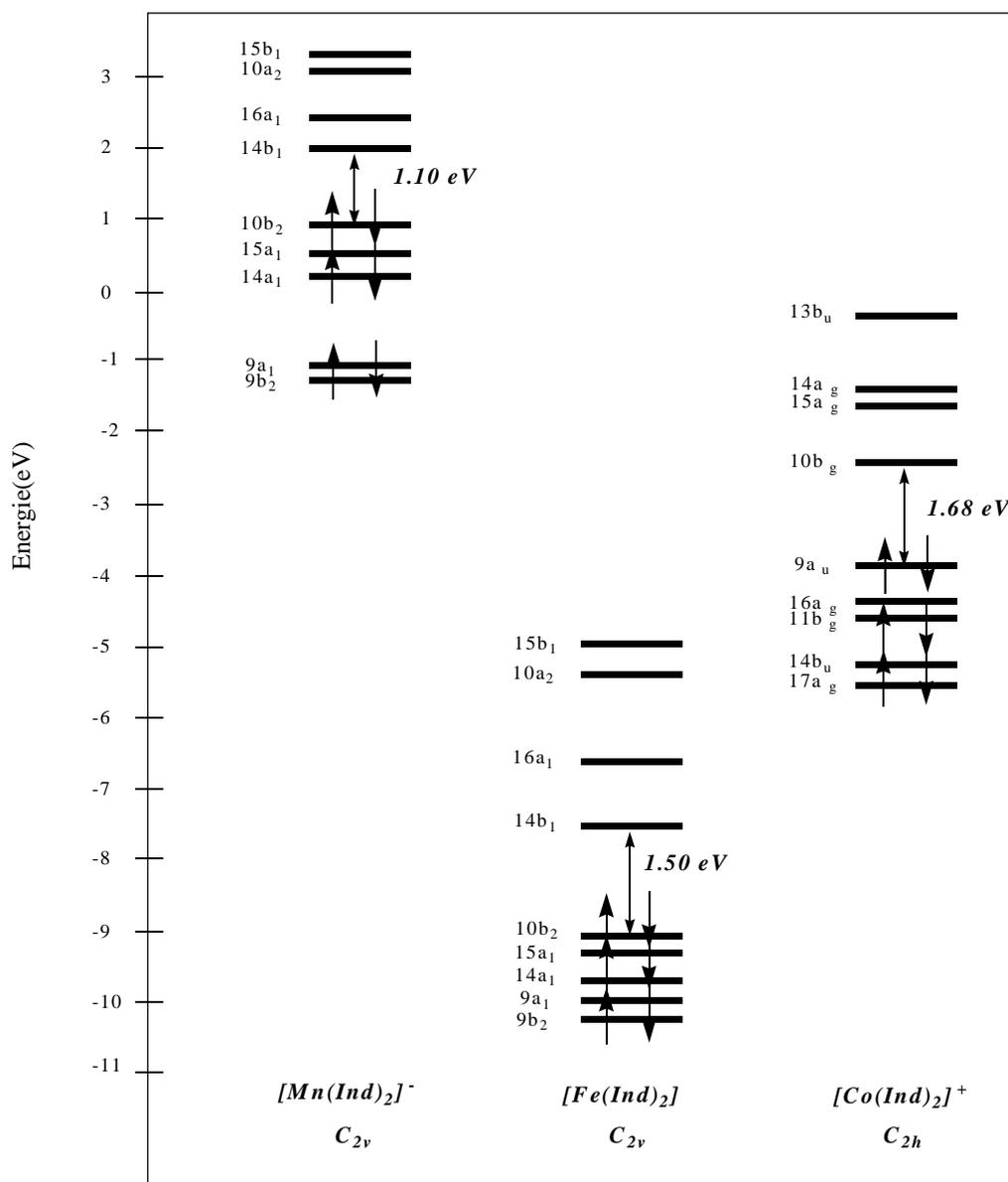


Figure 9: Diagramme des OM des complexes $M(\text{Indenyle})_2$ à NTE :26 ; ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$)

Le mode de coordination pour ces complexes est $\eta^2 + \eta^3$ [38], Ind_2Fe est une espèce à 18 électrons, analogue à le ferrocène, et donc aucunes déformations ne sont prévues. Le fait que les cinq distances de Fer ne sont pas exactement semblables peut être expliqué sur la base des différentes contributions des cinq atomes de carbone dans le cycle coordonné aux orbitales de l'indenyle qui sont appropriées à la liaison. Le diagramme des OM qualitatif (Figure 9), montre les interactions principales entre le fer et les deux cycles d'indenyle, qui sont essentiellement donations de ligand au métal.[42].

b). Etude des Propriétés photochimiques et photophysiques

Les transitions électroniques résultant de l'absorption de la lumière visible ou UV des complexes à NTE = 26 sont illustrées sur la Figure 10, Ces trois complexes n'absorbent pas dans le même domaine de longueurs d'onde. Afin de comprendre ce phénomène, nous avons essayé d'analyser l'allure des spectres en fonction de la structure des composés correspondants.

On commence notre étude par le complexe $[\text{Mn}(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^-$ qui présente une majorité des transitions entre le métal et les indenyles (MLCT) et aussi d'autres centré sur le métal (MC) mai avec des forces d'oscillateur faibles sauf à 280 nm ($f = 0.33$) correspond à la transition HOMO→LUMO+8 (voir le Tableau 5)

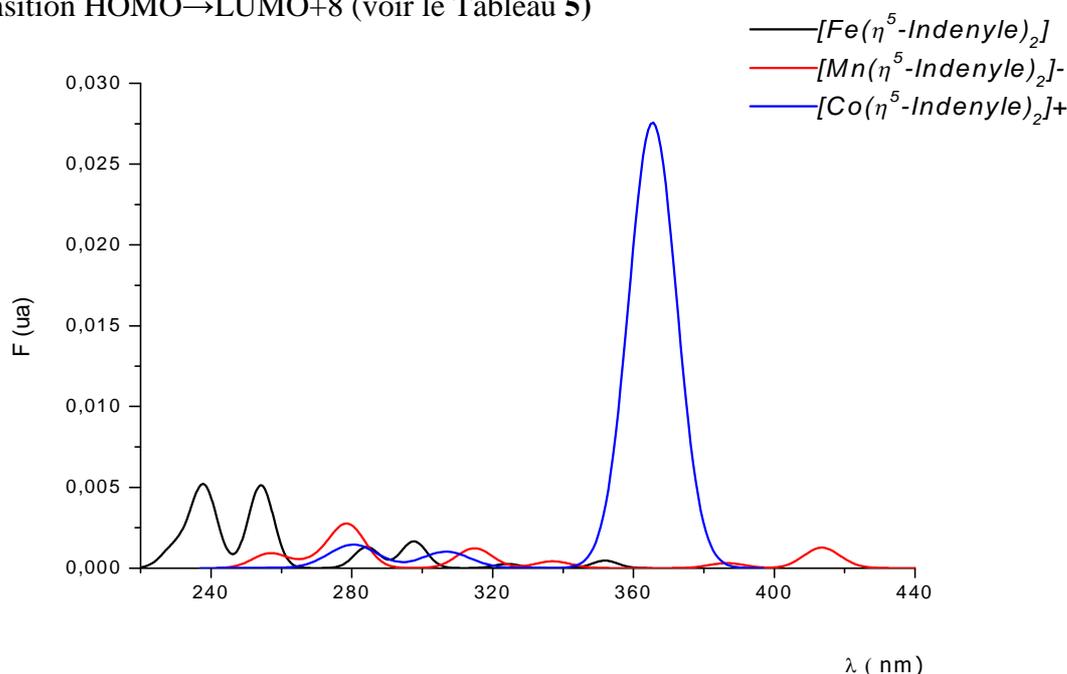


Figure 10: Spectre théorique d'absorption UV-visible, des complexes $[\text{Mn}(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^-$, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$ et $[\text{Co}(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^+$

Le complexe $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$ présente des transitions du métal vers les deux indenyles (MLCT) avec des forces d'oscillateur faibles voir le Tableau 5

Pour le complexe $[\text{Co}(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^+$ apparait une bande étroite à 370 nm correspond à des transferts des charges de ligand vers le cobalt avec une forces d'oscillateur forte ($f = 0.47$) de l'orbitale HOMO-3 vers l'OM LUMO.

Tableau 5: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des complexes $[\text{Mn}(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^-$, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$ et $[\text{Co}(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^+$

λ (nm)	Caractère	transitions électroniques et pourcentage de participation des OM	Etat de spin	F (u a)
$[\text{Mn}(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^-$				
258	MLCT+MC	70.0; 14a ₁ (HOMO-2) → 15b ₁ (LUMO+6)	¹ A ₈	0.01
270	MLCT+MC	71.0; 15a ₁ (HOMO-1) → 15b ₁ (LUMO+6)	¹ A ₇	5.10 ⁻³
280	MLCT	84.4; 10b ₂ (HOMO) → 11a ₁ (LUMO+8)	¹ A ₆	0.33
315	MC	85.6; 10b ₂ (HOMO) → 10a ₂ (LUMO+3)	¹ A ₅	0.01
338	MLCT	66.7; 14b ₁ (HOMO-2) → 16a ₁ (LUMO+1)	¹ A ₄	5.10 ⁻³
388	MLCT	37.3; 15a ₁ (HOMO-1) → 16a ₁ (LUMO+1)	¹ A ₃	4.10 ⁻³
415	MLCT+MC	96.6; 14a ₁ (HOMO-2) → 14b ₁ (LUMO)	¹ A ₂	0.01
455	MLCT	97.2; 15a ₁ (HOMO-1) → 14ab ₁ (LUMO)	¹ A ₁	2.10 ⁻³
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-Indenyle})_2]$				
230	MLCT	73.3; 8b ₂ (HOMO-8) → 10a ₁ (LUMO)	¹ A ₇	0.1
235	LMCT	36.4; 14b ₁ (HOMO) → 15b ₁ (LUMO+3)	¹ A ₆	0.03
239	IL	25.0; 15a ₁ (HOMO-2) → 16a ₁ (LUMO+1)		0.02
255	LMCT	89.4; 10b ₂ (HOMO-1) → 16a ₁ (LUMO+1)	¹ A ₅	0.05
285	IL	52.9; 14b ₁ (HOMO) → 16a ₁ (LUMO+1)	¹ A ₄	0.01
298	MLCT	40.9; 10b ₂ (HOMO-1) → 10a ₁ (LUMO)	¹ A ₃	0.02
325	MLCT	51.6; 10b ₂ (HOMO-1) → 10a ₁ (LUMO)	¹ A ₂	2.10 ⁻³
352	MLCT	93.0; 14a ₁ (HOMO-2) → 14b ₁ (LUMO)	¹ A ₁	4.10 ⁻³
$[\text{Co}(\eta^5\text{-Indenyle})_2]^+$				
275	IL	46.7; 9a _u (HOMO) → 17a _g (LUMO+3)	¹ A ₃	0.02
310	MLCT	61.5; 10b _g (HOMO-1) → 14a _u (LUMO+1)	¹ A ₂	8.10 ⁻³
370	LMCT	52.9; 13b _u (HOMO-3) → 16a _g (LUMO)	¹ A ₁	0.47

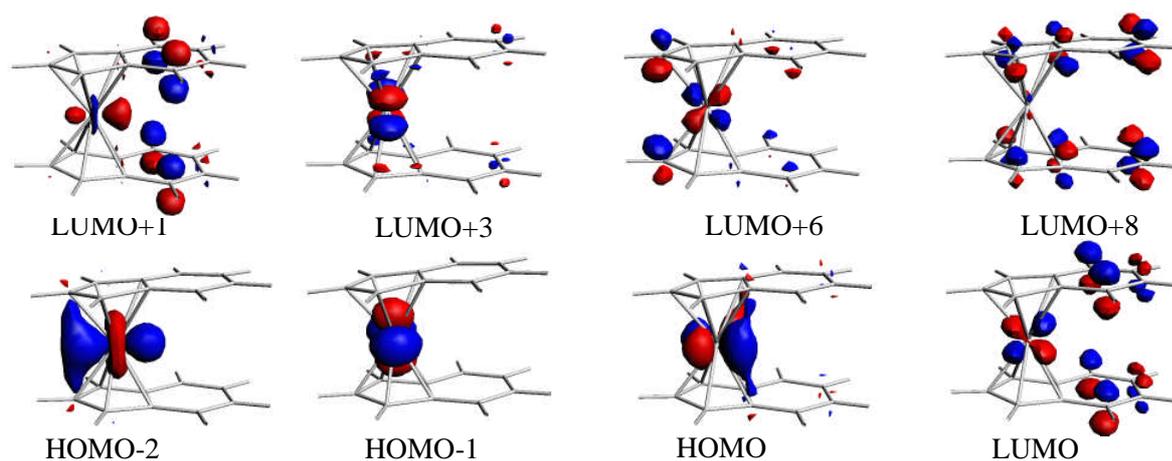


Figure 10a: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre

de complexe $[\text{Mn}(\eta^5 \text{Indenyle})_2]$

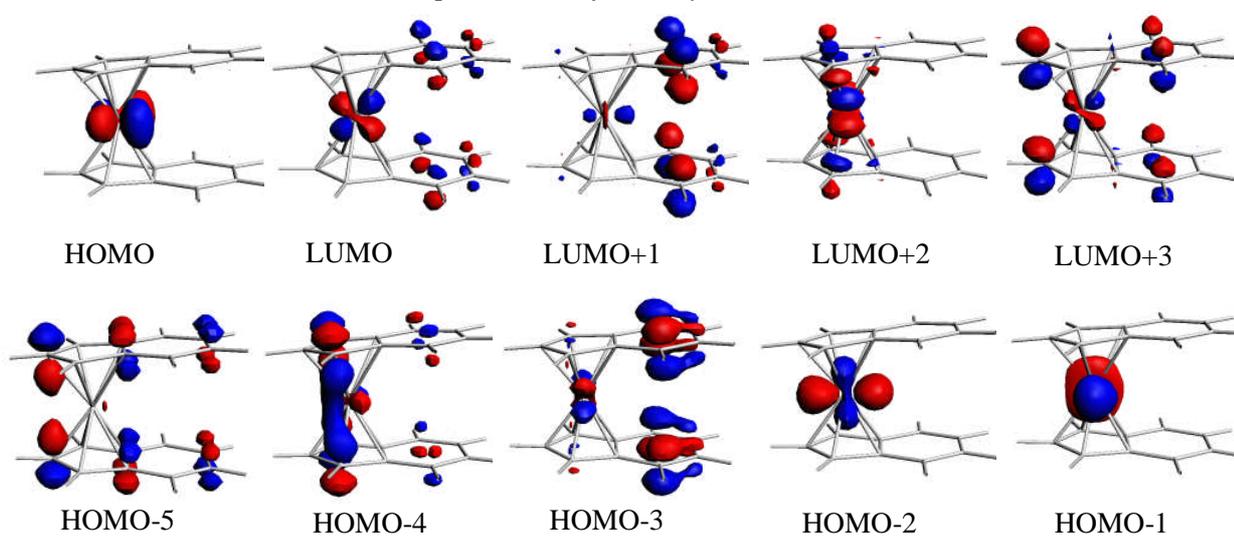


Figure 10b: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre

de complexe $[\text{Fe}(\eta^5 \text{Indenyle})_2]$

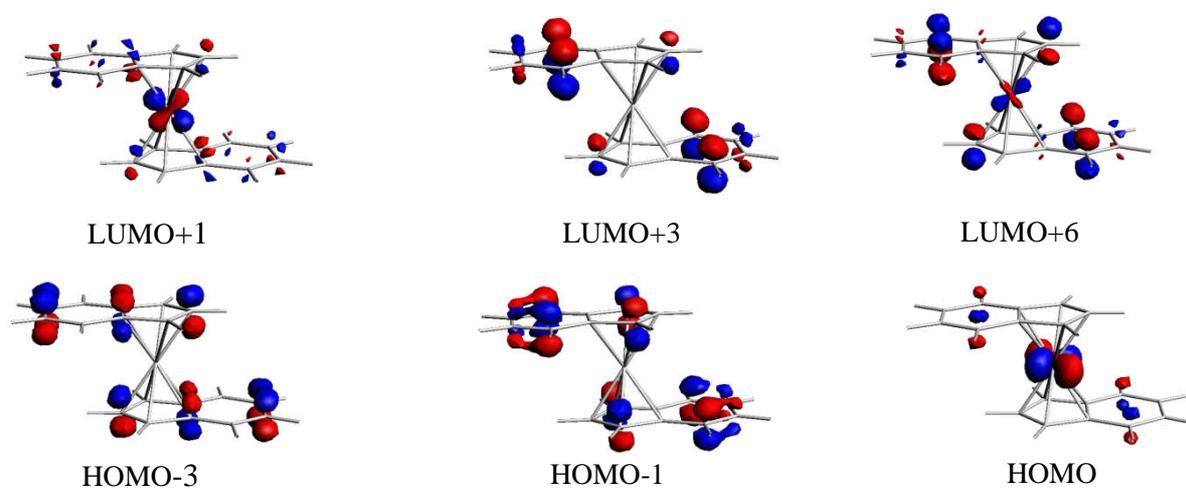


Figure 10c: Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre

de complexe $[\text{Co}(\eta^5 \text{Indenyle})_2]^+$

5. Etude de l'entité hypothétique $[M(\text{Indenyle})_2]^q$ ($q = -1, 0, +1$)

NTE = 28; (M = Co, Ni)

a). Optimisation de géométrie (étude structurale et orbitaire)

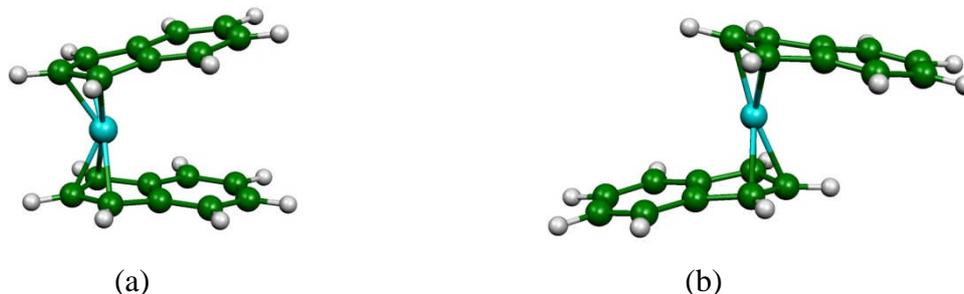


Figure 11 : Géométries optimisées de $[\text{Co}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]^-$ (a), (C_{2v}) et

$[\text{Ni}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]$ (b), (C_{2h})

Le modèle Ni (Indenyle)₂, contrairement aux autres complexes a été calculé plus stables dans la symétrie C_{2h} , avec une petite différence entre les conformations, l'écart HOMO-LUMO est de 1.29 eV, valeur qui nous permet largement de conclure que l'état fondamental est un singulet. Les principales distances sont reportées dans le Tableau 6. Les structures moléculaires optimisées sont montrées sur la Figure 11.

La structure de rayon X du complexes Ind_2Ni montre un arrangement décalé [43], en opposition aux dérivés de Fe et de Co. Les cycles d'indenyle sont également plus tordus. Le mode de coordination est plus près de η^3 que $\eta^2 + \eta^3$, depuis deux distances de Ni -C dans chaque ligand approche 2.1 Å. La HOMO du composé (Ind_2Ni) voir (la Figure. 12) mène également à la compréhension de la préférence pour l'arrangement décalée de ligand Les mélanges d'orbitale $de\ xz$ en métal avec z^2 de façon à réduire au minimum le caractère antiliant de Ni-C. Le pliage d'indenyle aide à soulager ce caractère antiliant par la contribution à l'indenyle. Distance accrue entre le Ni et les atomes de carbone de la jonction (C8, C9). Cette géométrie peut être comparée à d'autres, supposant que dans le complexe Ind_2Ni chaque ligand indenyle a reçu Les distances de Ni- C sont tout relativement longues, qui est n'étonnant pas vu le caractère antiliant de les deux HOMOs séparément occupées, les deux distances à C8 et C9 étant sensiblement plus longs que l'autre trois (qui sont beaucoup plus longs que dans Ind_2Co). Sur l'autre main, l'indenyle est presque parfaitement planaire, et le mode de coordination des η^3

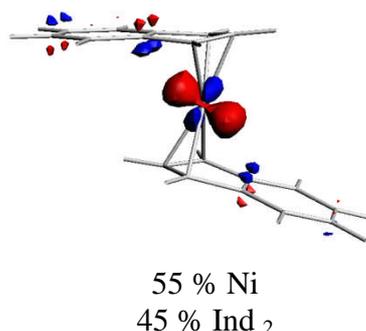


Figure 12 : HOMO du complexe $[\text{Ni}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]$

L'écart HOMO–LUMO calculé de 1.29 eV, est suffisamment important pour conférer une stabilité thermodynamique au composé qui a été plus stable dans sa symétrie C_{2h} . Les principales distances optimisées sont reportées dans le Tableau 6, les valeurs expérimentales du complexe apparentées sont données entre parenthèses pour comparaison. On remarque qu'il y a un bon accord entre les structures expérimentales et théoriques [44].

Les structures des complexes Ind_2M ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) montrent une coordination progressivement plus tordue de ligand indenyle, car on va du Fe, à la Co, et au Ni. Les électrons supplémentaires occupent un orbital antiliant qui devient moins antiliant quand l'indenyle glisse et plis, se déplaçant vers une coordination η^3 , mais la réalisation d'elle dans cette triade, en tant que là ne sont pas assez d'électrons (deux électrons par ligand). Avec deux électrons avec la même rotation dans l'orbital antiliant selon son comportement paramagnétique. Ce comportement alternatif reflète les différentes capacités de liaison des deux ligands en modes η^5 , et η^3 . Les arrangements éclipsés et décalés des ligands diffèrent d'un complexe à l'autre, l'arrangement décalé étant décidément préféré pour le métal de nickel.

Tableau 6 : Principales données calculées pour les complexes $[M(\text{Indenyle})_2]^q$ à NTE = 28

<i>Les complexes</i>	$[\text{Co}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]^+$	$[\text{Ni}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]$
<i>Groupe de symétrie</i>	$C_{2v} (S = 0)$	$C_{2h} (S = 0)$
<i>NTE</i>	28	
<i>HOMO-LUMO (eV)</i>	1.11	1.29
M-C ₁ (Å)	2.05 (2.072)	2.06 (2.056)
M-C ₂ (Å)	1.96 (2.070)	1.99 (1.973)
M-C ₃ (Å)	2.05 (2.072)	2.06 (2.026)
M-C ₄ (Å)	3.48	3.52
M-C ₅ (Å)	4.30	4.34
M-C ₆ (Å)	4.30	4.34
M-C ₇ (Å)	3.48	3.52
M-C ₈ (Å)	2.39 (2.235)	2.43 (2.445)
M-C ₉ (Å)	2.39 (2.235)	2.43 (2.461)
M-C ₁₀ (Å) [(ind) ₂]	2.05 (2.072)	2.06 (2.093)
M-C ₁₁ (Å)	1.96(2.070)	1.99 (2.006)
M-C ₁₂ (Å)	2.05 (2.072)	2.06 (2.095)
M-C ₁₃ (Å)	3.48	3.52
M-C ₁₄ (Å)	4.30	4.34
M-C ₁₅ (Å)	4.30	4.34
M-C ₁₆ (Å)	3.48	3.52
M-C ₁₇ (Å)	2.39 (2.236)	2.43 (2.496)
M-C ₁₈ (Å)	2.39 (2.236)	2.43 (2.497)
C-C(Indenyle) (Å°)		
C1-C2	1.43	1.42
C1-C8	1.44	1.45
C2-C3	1.43	1.42
C3-C9	1.44	1.45
C8-C7	1.39	1.39
C7-C6	1.39	1.389
C9-C4	1.39	1.387
C4-C5	1.39	1.389
C5-C6	1.39	1.39
C8-C9	1.43	1.42
C1-C8-C9-C4(°)	170.4	177.0
Charges atomiques nettes de Mulliken		
Métal	0.08	0.06
(Indenyle) ₂	-1.08	-0.06

b). Etude des Propriétés photochimiques et photophysiques

Le spectre théorique d'absorption des complexes à NTE = 28 est présenté sur la Figure 13. Les composés $[\text{Co}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]^-$ et $[\text{Ni}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]$ présentent deux bandes intenses superposables à 268 nm avec des forces d'oscillateur significatives ($f = 0.3, 0.96$) respectivement correspondent à des transferts des charges entre les métaux et les ligands (MLCT) les deuxième pics situent à 320 nm pour le complexe $[\text{Ni}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]$, et à 368 nm pour le composé $[\text{Co}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]^-$, les deux bandes correspondent comme les précédentes à des transferts des charges entre le métal et les deux ligands indenyles avec des forces d'oscillateur faibles ($f = 0.09, 0.1$) respectivement .

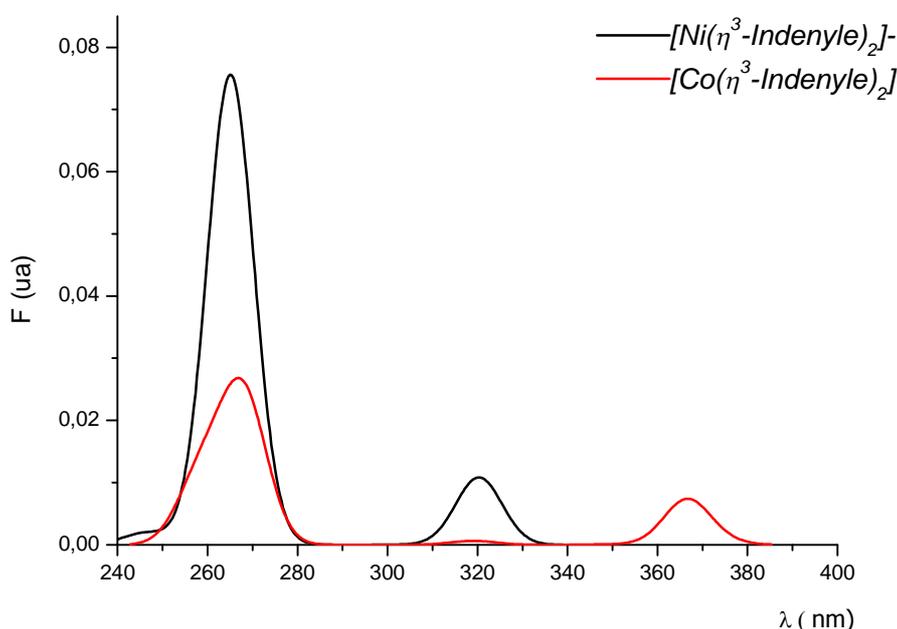


Figure 13 : Spectre théorique d'absorption UV-visible, des complexes $[\text{Co}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]^-$, $[\text{Ni}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]$

Notons que les Figures 14a et 14b regroupent les principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de ces complexes et le Tableau 7 présente les résultats des calculs des états excités

Tableau 7: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des complexes $[\text{Co}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]^-$ et $[\text{Ni}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]$

$\lambda(\text{nm})$	Caractère	transitions électroniques et pourcentage de participation des OM	Etat de spin	F (u a)
$[\text{Co}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]^-$				
258	MLCT	62.1; (HOMO-4) \rightarrow (LUMO)	$^1\text{A}_2$	0.3
265	MLCT	66.7; (HOMO) \rightarrow (LUMO+1)	$^1\text{A}_1$	0.09
$[\text{Ni}(\eta^3\text{-Indenyle})_2]$				
222	MLCT	61.2; (HOMO) \rightarrow (LUMO+1)	^1A	0.96
235	MLCT + MC	(HOMO-1) \rightarrow (LUMO+1)	^3A	0.13
	MLCT	67.8; (HOMO-1) \rightarrow (LUMO)		

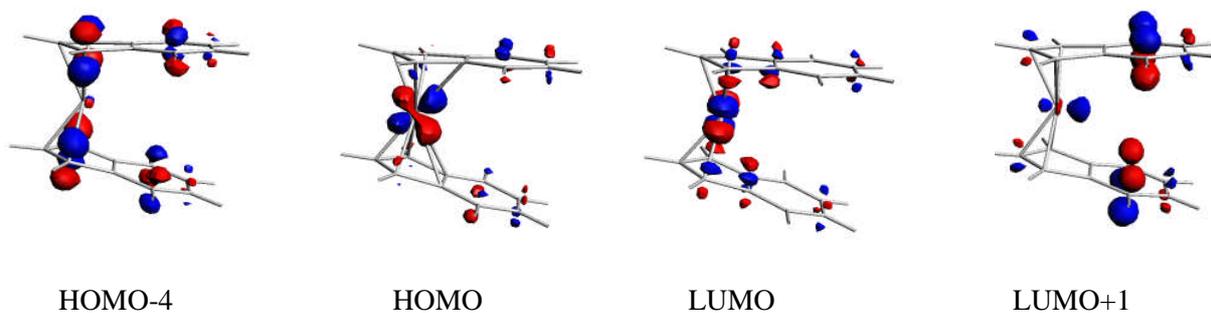


Figure : Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[\text{Co}(\eta^3\text{ Indenyle})_2]$

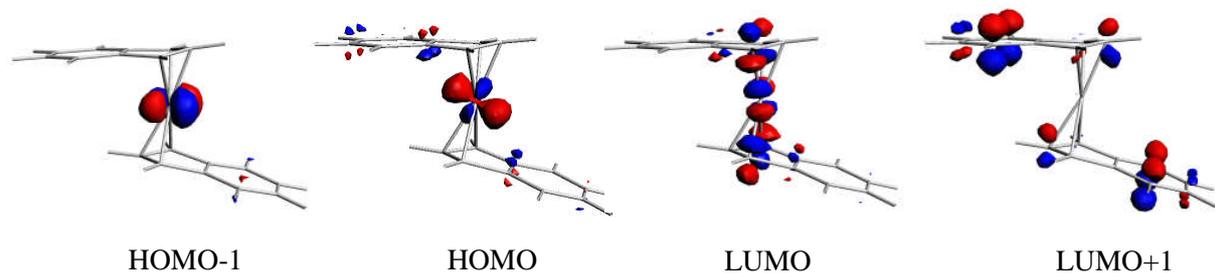


Figure : Principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre de complexe $[\text{Ni}(\eta^3\text{ Indenyle})_2]$

6. Conclusion

1- L'application de la méthode DFT utilisant la fonctionnelle LDA sur la série des complexes $[M(\eta^{3-3}/\eta^{5-5}/\eta^{6-6}\text{-Indenyle})_2]^q$ ($q=-1, 0, 1$), ($M : \text{Y, Zr, V, Cr, Fe, Co, Ni}$) été optimisé en symétries C_{2v} , C_{2h} , et C_1 montre que ;

- En général l'ajout d'électrons supplémentaires à un complexe à 22 électrons conduit à la décoordination partielle ou totale de ligands de façon à ne pas dépasser le compte idéal de 18 électrons.

- L'indenyle adopte une coordination de type η^3, η^5 et η^6 selon l'état du métal utilisé

2- Les calculs en méthode TD-DFT sur ces complexes montre que la majorité des transitions est de type MLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$).

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'ensemble des calculs les plus élaborés ont été réalisés en deux méthodes (la fonctionnelle de la densité (DFT), et la TD-DFT à l'aide du logiciel ADF. Il nous a paru utile et important de consacrer une bonne partie (Annexe 2) pour expliquer les principes théoriques de cette méthode.

Le deuxième chapitre a porté sur l'étude des complexes du ligand indenyle, (CpMInd), une majorité des composés «réels» ou hypothétiques dont nous avons étudié la structure électronique respecte les règles de stabilité que nous avons rappelées dans le premier chapitre. Il n'en reste pas moins que les structures qu'ils adoptent ne sont pas toujours à priori prévisibles ou compréhensibles et seules des études poussées de leur structure électronique peuvent élucider les relations structure/nombre d'électrons existant et les propriétés photochimique et photophysique au sein de leurs familles. Si la règle de stabilité fondamentale dite « principe de la couche fermée» est souvent satisfaite Dans le cas des composés mononucléaires le compte électronique à couche fermée le plus favorisé est celui avec un EVM de 18 et 16. Et on trouve ici selon les calculs en méthode TD-DFT sur ces complexes que la majorités des transitions est de type MLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$) sauf le cas de [CpSc(η^9 -Ind)]⁻ qui présente des transitions LMCT .

Dans le troisième et quatrième chapitre nous nous sommes intéressé à des familles de complexes métalliques à ligand aromatique, (CO₃MInd et MInd₂) qui sont largement étudiés pour leurs propriétés de transfert de charge.

L'étude de stabilité pour les métaux de transitions et le mode de coordination grace à la relation entre la structure et le compte électronique des complexes. Les géométries optimisées calculées correspondent à des états stationnaires déterminés à l'aide des fréquences de vibration.

L'étude spectraux pour ces complexes montre une majorité des transitions entres les métaux et le ligand indenyle MLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$), LLCT, IL.

Annexes

Annexe 1

Principales données calculées pour les complexes $[\text{CpM}(\text{Indenyle})]_q^a$ à NTE = 16

<i>Les complexes</i>	$[\text{CpSc}(\eta^7\text{-Ind})]^+$	$[\text{CpTi}(\eta^8\text{-Ind})]^{2+}$	$[\text{CpV}(\eta^8\text{-Ind})]^{3+}$
<i>Groupe de symétrie</i>	C₁(S = 0)	C₁(S = 0)	C₁(S=0)
NTE		16	
HOMO-LUMO (eV)	2.32	1.54	0.98
M-C ₁ (Å)	2.56	2.70	2.38
M-C ₂ (Å)	2.70	2.96	2.51
M-C ₃ (Å)	2.54	2.70	2.38
M-C ₄ (Å)	2.59	2.33	2.43
M-C ₅ (Å)	2.73	2.50	2.46
M-C ₆ (Å)	2.74	2.50	2.46
M-C ₇ (Å)	2.60	2.35	2.44
M-C ₈ (Å)	2.26	2.25	2.08
M-C ₉ (Å)	2.25	2.24	2.08
M-C₁₀(Å) (Cp)	2.41	2.53	2.22
M-C ₁₁	2.42	2.50	2.28
M-C ₁₂	2.42	2.47	2.30
M-C ₁₃	2.42	2.48	2.28
M-C ₁₄	2.41	2.52	2.25
C-C(Indenyle) (A°)	-----	-----	-----
C1-C2	1.40	1.40	1.41
C1-C8	1.42	1.42	1.43
C2-C3	1.40	1.40	1.41
C3-C9	1.42	1.42	1.43
C8-C7	1.40	1.46	1.39
C7-C6	1.38	1.42	1.43
C9-C4	1.41	1.46	1.41
C4-C5	1.38	1.43	1.39
C5-C6	1.42	1.39	1.49
C8-C9	1.46	1.43	1.47
C1-C8-C9-C4 (°)	153.3	144.8	147.9

Détails des calculs

Les calculs en méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais « Density Functional Theory » [44]), ont été réalisés avec le programme ADF (Amsterdam Density Functional [45]) sous les versions 2.3 et 2000.02² la fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, de l'anglais Local Density Approximation) utilisée est celle proposée par Vosko, Willet, Nusair. [46] les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Becke88 [47] et Perdew86 [48] (BP). Les éléments des matrices de Fock F et de recouvrement S ont été calculés par une procédure d'intégration numérique développée par Te Velde et coll [49] (c, d) Pour tous les composés à structure électronique à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé.

La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler [50]. À quasi-totalité des complexes d'indenyle ont été caractérisés comme des minimums sur l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentées par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des « cœurs gelés » (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes [51]. Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF. L'ensemble des travaux regroupés dans cette thèse a été effectué en utilisant la base IV. Le Tableau 1 détaille pour chaque atome utilisé la signification de cette base, c'est-à-dire le nombre de fonctions Slateriennes par orbitales de cœurs, par orbitales de valence et lorsqu'il y en a, par orbitales de polarisation.

Annexe 2

Tableau 1: Détails des bases utilisées pour les calculs DFT.

Elément	Base	Orbitales de cœur ^a	Orbitales de valence	Nombre de fonction de Slater par orbitale	Orbitales de polarisation ^b
H	IV	-	1s ²	3	2p
C	IV	1s ²	2s ² 2p ²	33	3d
O	IV	1s ²	2s ² 2p ⁴		-
Sc	IV3p ⁶	3d ¹ 4s ² 4p ⁰		-
Ti	IV3p ⁶	3d ² 4s ² 4p ⁰		-
V	IV3p ⁶	3d ³ 4s ² 4p ⁰		-
Cr	IV3p ⁶	3d ⁴ 4s ² 4p ⁰		-
Mn	IV3p ⁶	3d ⁵ 4s ² 4p ⁰		-
Fe	IV3p ⁶	3d ⁶ 4s ² 4p ⁰	331	-
Co	IV3p ⁶	3d ⁷ 4s ² 4p ⁰	331	-
Zr	IV	4p ⁶	4d ² 5s ² 5p ⁰	331	-
Nb	IV	4p ⁶	4d ³ 5s ² 5p ⁰	331	-
Mo	IV(ZORA)	4p ⁶	4d ⁴ 5s ² 5p ⁰	331	-

^aDans le logiciel ADF; ^bune fonction de Slater par orbitale

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Roundhill, D. M.; *Photochemistry and photophysics of metal complexes*, Plenum: New York, **1994**.
- [2] Volger, A.; Kunkely, H.; Photoreactivity of metal-to-ligand charge transfer excited states. *Coord. Chem. Rev.* **1998**,177, 81–96.
- [3] Vlcek, A. Jr.; Mechanistic roles of metal-to-ligand charge-transfer excited states in organometallic photochemistry. *Coord. Chem. Rev.* **1998**,177, 219–256.
- [4] Vlcek, A. Jr.; The life and times of excited states of organometallic and coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 933–977.
- [5] Sidgwick, N. V.; *Trans. Faraday Soc.* **1923**, 19, 469.
- [6] Tolman, C. A.; *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 337.
- [7] Jean, Y. ; Volatron, F. ; *Les Orbitales Moléculaires en Chimie*, McGraw-Hill: Paris **1991**.
- [8] Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. Roy. Soc.* **1937**, A161, 220.
- [9] Sidgwick, N. V.; Powell, H. E. ; *Proc. Roy. Soc.* **1940**, A176, 153.
- [10] Albright, T. A.; Burdett, J. K. ; Whangbo, M. H. *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, **1985**.
- [11] Wolfsberg, M.; Helmholz, L. J. *Chem. Phys.* **1952**, 20, 837.
- [12] Ammeter, J. H.; Burgi, H. B.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**,100, 3686.
- [13] Whangbo, M. H.; Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 5498.
- [14] Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functionnal Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press: Oxford, **1989**.
- [15] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [16] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1113.
- [17] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [18] Ziegler, T. *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 651.
- [19] Vogler. A.; Osman , A. H.; Kunkely, H. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2337-2340
- [20] Kunkely, H.; A,Vogler. *Inorg.Chem.***1988**, 27, 504-50

- [21] Jamorski, C. ; Casida, M. E. ; Salahub, D. R. Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density-functional response theory: N₂ as a case study. *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104 ,5134–5147.
- [22] Casida, M. E. ; Gutierrez, F. ; Guan, J. ; Gadea, F.-X. ; Salahub, D. ; Daudey, J.-P. Charge-transfer correction for improved time dependent local density approximation excited-state potential energy curves: Analysis within the two-level model with illustration for H₂ and LiH. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113 ,7062–7071.
- [23] Gritsenko, O. ; Baerends, E. J. ; Asymptotic correction of the exchange-correlation kernel of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excitations. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121 ,655–660.
- [24] Rerek, M.E. ; Ji, L.-N. ; Basolo, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1208.
- [25] Rerek, M.E. ; Ji, L.-N. ; Basolo, F. *Organometallics*. **1984**, 3,740.
- [26] Decken, A. ; Britten, J.F. ; Mc Glinchey, M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 ,7275.
- [27] Herzog et al, M.N. *Journal of Organometallic Chemistry* .**2002** , 654, 29- 30. Cho, E.S.; al. *Inorganica Chimica Acta*. **2004**, 357, 302.
- [28] Goncalves I.S. et al.; *Journal of Organometallic Chemistry* .**2002**, 648,270–279.
- [29] Goncalves, I.S. et al.; *Journal of Organometallic Chemistry* .**2005**,690,1718-1725.
- [30] Crabtree, R. H. ; *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, New York, **2001**, p. 129.
- [31] Negishi, E. I.; T. Takahashi,; *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 124.
- [32] a) Fryzuk, M. D.; *Chem. Rec.* **2003**, 3, 2 ;
b) Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200, 379.
- [33] Rosenthal, U.; Pellny, P.-M.; Kirchbauer, F. G.; Burkalov, V. V.; *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 119.
- [34] Brintzinger, H. H.; Bercaw, J. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6182.
- [35] a) Berry, D. H.; Procopio, L. J.; Carroll, P.; *J. Organometallics* **1988**, 7,570;
b) Hanna, T. E.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14688.
- [36] Hitchcock, P. B.; Kerton, F. G.; Lawless, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**,120, 10264.
- [37] Lukesov, L.; Horacek, M.; Stepnicka, P.; Fejfarov, K.; Gyepes, R.; Cisorov, I.; Kubista, J.; Mach, K.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 134.

- [38] Hor_cek, M.; Kupfer, V.; Thewalt, U.; Stepnicka, P.; Pol_sek, M.; Mach,K.; *Organometallics* **1999**, 18, 3572.
- [39] Rerek, M.E.; Ji, L.-N.; Basolo, F.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983** 1208
- [40] a) Simanko, V.N.; Sapunov, R.; Schmid, K.; Kirchner, Wherland, S.; *Organometallics* **1998** 17, 2391
b) Zhou, Z.; Jablonski,; Brisdon, C. J.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, 461, 215.
c) Brown, D.A.; Fitzpatrick, N.J.; Glass, W.K.; Ahmed, H.A.; Cunningham, D.; McArdle, P.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, 455, 157.
d) Georg A.; Kreiter, C.G.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 651.
- [41] a) Decken, A.; Britten, J.F.; McGlinchey, M.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993** 115 7275.
b) Decken, A.; Rigby, S.S.; Girard, L.; Bain, A.D.; McGlinchey, M.J.; *Organometallics.* **1997** 16 1308;
c) Green, J.C.; Parkin, R.P.; Yang, G. X.; Haaland, A.; Scherer, W.; Tapifolsky, M. J.; *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3219 .
- [42] a) Hoffmann, R.; *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397.
b) Hoffmann, R. Lipscomb, W.N.; *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2179.
- [43] Westcott, S.A.; Kakkar, A.K.; Stringer, G.; Taylor, N.J.; Marder, T.B.; *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 777.
- [44] Veiros, L.F.; *Journal of Organometallic Chemistry.* **1999**,587,221–232.
- [45] a) Baerends, E.J. ; Ellis, D.E. ; Ros, P. *Chem.Phys.***1973**, 2, 41.
b) Baerends, E.J. ; Ros P. ;*Int. J.Quantum Chem.* **1978**, S12, 169.
c) Boerrigter, P. M. ; te Velde, G. ; Baerends, E J. ; *Int. J. Quantum Chem.* 1988, 33, 87
d) Velde, T. E.; Baerends, G.; E.J.;*J. Comput. Phys.***1992**, 99, 84.
- [46] Baerends E. J. et al. *Amsterdam Density Functional (ADF) program, version 2.3*, Vrij Université, Amsterdam: Pays Bas, **1997**.
- [47] Vosko, S.D. Wilk, L. ; Nusair, M.; *Can.J. Chem.* **1990**, 58, 1200.
- [48] a) Becke, A.D. ; *J.Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524.
b) Becke, A. D.; *Phys. Rev. A.* **1988**, 38, 3098.
- [49] a) Perdew,J. P. ; *Phys. Rev. B* **1986**,33, 8882.
b) Perdew, J. P.; *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 406.
- [50] Verluiss, L. ; Ziegler, T. ; *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.

Bibliographie

- [51] Casida, M.; *Recent Advances in Density Functional Methods* ; Chong, D. P.; Eds.;
World Scientific : Singapour, **1995**,1,155.

Résumé :

Les calculs quantiques principalement basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se sont montrés d'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 mémoire portent sur l'étude théorique de trois types de composés monométalliques aux ligands aromatiques CpM(Indényle), (CO)₃M(Indényle) et M(Indényle)₂, M (d³ à d¹⁰), pour voir la relation entre les propriétés photochimiques photophysiques et la structure et le compte électronique.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier rappelle les règles de stabilité des métaux de transition (règle des 18 électrons), ainsi que les méthodes de calculs de chimie quantique utilisées dans notre travail. Chacun des trois autres chapitres restants sont réservés pour étudier une série des complexes réels et hypothétiques de type CpM(Indényle), (CO)₃M(Indényle) et M(Indényle)₂, M (d³ à d¹⁰) (respectivement pour différents métaux dans différents degrés d'oxydation).

Les recherches effectuées sur ces complexes en méthode DFT montrent que la chimie structurale de cette famille est encore plus riche que ce que l'on constate au vu des données expérimentales, avec des modes de coordination de l'Indényle variant de η^1 à η^9 , alors que la TD-DFT montre que la majorité des transitions qui existent est de type MLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$) dans le domaine UV-visible.

Mots clés : HOMO-LUMO, DFT, TD-DFT, Indényle, UV/vis

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 memory focus on the theoretical study of three types of compounds monometallic to the aromatic ligands CpM(Indényl), (CO)₃M(Indényl) and M(Indényl)₂, M (d³ with d¹⁰), to see the relation between the photophysic photochemical properties and the structure and the electronic account.

This manuscript is divided into four chapters. The first points out the rules of stability of metals of transition (rule of the 18 electrons), as well as the methods of calculation of quantum chemistry used in our work. Each of the three other remaining chapters are reserved to study a series of the real and hypothetical complexes of type CpM(Indényl), (CO)₃M(Indényl) and M(Indényl)₂, M (d³ - d¹⁰) (respectively for various metals in various oxidation steps). The research carried out on these complexes by the DFT shows that the structural chemistry of this family is even richer than than one notes within sight of the experimental data, with modes of coordination of the Indényl varying η^1 to η^9 . Whereas the TD-DFT shows that the majority of the transitions which exist is of type MLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$) in the UV-visible field.

Keywords: DFT, TD-DFT, HOMO-LUMO, Indényl, UV/vis

ملخص:

تعتمد الحسابات الكمية على نظرية وظيفة الكثافة DFT فهي وسيلة لا غنى عنها لفهم التنظيم البنيوي وتحليل الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمركبات العضوية المعدنية ، أجرينا في هذا البحث دراسة نظرية لثلاث سلاسل من المركبات أحادية المعدن ذات الصيغة $M(\text{Indenyle})_2$, $M(\text{Indenyle})(\text{CO})_3$, $M(\text{Indenyle})\text{Cp}$ مع $(d^3 - d^{10})$

وذلك لمعرفة العلاقة بين الخصائص الضوئية والكيميائية والفيزيائية والبنية وعدد الالكترونات ، وهذه المذكورة مقسمة إلى أربع محاور في المحور الأول قمنا باستذكار قواعد استقرار المعادن الانتقالية بينما تطرقنا في المحاور المتبقية لدراسة سلسلة من المعقدات الموجودة أو النظرية من الشكل :

$M(\text{Indenyle})_2$, $M(\text{Indenyle})(\text{CO})_3$, $M(\text{Indenyle})\text{Cp}$ على الترتيب

الأبحاث التي أجريت على هذه المعقدات بطريقة DFT دلت على أن البنية الكيميائية لهذه العناصر غنية أكثر مما هو عليه في المعطيات التجريبية مع اختلاف صيغ الربط التي تتغير من 1 إلى 9.

في حين أن طريقة TD-DFT دلت على أن اغلب الانتقالات الموجودة بهذه المركبات هي من المعدن إلى المخلب $MLCT (\pi \rightarrow \pi^*)$ في الطيف المرئي وفوق البنفسجي.

مفتاح الكلمات : نظرية وظيفة الكثافة، نظرية وظيفة الكثافة المتعلقة بالزمن، اومو- ليمو ، اندنيل ، الطيف المرئي وفوق البنفسجي