

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI  
DE CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

N° de série :

**THÈSE**

Présentée par

**Ababsa Saida**

Pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences

**Mention** : Chimie

**Option** : chimie théorique

**Intitulé**

**Etude théorique en méthode de la fonctionnelle de la  
densité des composés mixtes aluminium-bore et carboranes**

**Soutenue le : 50/11 /2015 devant le Jury d'Examen composé de :**

Mr S.E Bouaoud	Professeur	U. d'Oum el-Bouaghi	Président
Mr J-Y. Saillard	Professeur	U. de Rennes1	Examineur
Mr J.F. Halet	Directeur de recherche	U. de Rennes1	Examineur
Mr H. Merazig	Professeur	U. de Constantine	Examineur
Mr L. Belkhiri	Professeur	U. de Constantine	Examineur
Mr B. Zouchoune	Professeur	U. d'Oum el-Bouaghi	Directeur de thèse

## *REMERCIEMENTS*

---

*Dans un premier temps je remercie grandement Mr le Professeur Bachir. ZOUCOUNE, mon directeur de thèse, qui a été mon encadreur depuis le magistère et avec qui j'ai beaucoup appris, son expérience et ses grandes compétences scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail, Mr B. ZOUCOUNE est un homme généreux et soucieux de l'avenir de ses étudiants, d'une gentillesse que personne ne peut égaler, qu'il trouve mon respect et ma profonde gratitude.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur Salah Eddine. Bouaoud, professeur à l'université d'Oum El-Bouaghi, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.*

*Je suis très honorée que Messieurs : Jean-Yves. Saillard et Jean-François. Halet professeurs à l'université de Rennes1, ont accepté d'examiner mon travail et de faire le déplacement en l'Algérie pour participer au jury. Merci du fond du cœur, merci encore une fois Mr Jean-Yves. Saillard pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, pour votre humanité extrême, aide, gentillesse et écoute.*

*Je remercie Messieurs : Lotfi. Belkhiri et Hocine. Merazig professeurs à l'université des frères-Mentouri de Constantine qui ont été mes enseignants pendant la graduation, et qui ont contribué à ma formation dont je récolte ses fruits maintenant, Merci aussi pour l'honneur qu'ils m'ont accordé en acceptant de juger ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes dont j'ai croisé le chemin, amis, collègues, étudiants et qui m'ont prodigué leur aimable soutien. Je ne veux oublier personne et je suis certaine que chacun se reconnaîtra.*

*Enfin, je pense à ma famille pour laquelle j'ai, sans doute, manqué de disponibilité. Je remercie chacun pour sa compréhension et son affection particulièrement ma chère mère pour son soutien après le décès de mon père à qui je dédie ce travail à sa mémoire.*

---

Liste des abréviations utilisées	
Introduction générale.....	1
Références .....	3
Chapitre I-A	Théorie de la fonctionnelle de la densité
1. Equation de Schrodinger .....	5
2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	5
2.2. Approximation Hartree-Fock (HF).....	6
2.3. Approximation Post-Hartree-Fock (HF) .....	9
3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	9
3.1. Densité électronique .....	10
3.2. Fondements de la théorie.....	10
3.2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	11
3.2.2. Équation de Kohn et Sham .....	11
3.2.2. Approximations en DFT .....	12
3.3.1. Approximation de la densité local (LDA).....	12
3.3.2. Approximation de la densité local du spin (LSDA) .....	12
3.3.3. Méthodes de la correction de gradient GGA .....	13
4.1. Dénomination des bases d'orbitales atomiques.....	14
4.2. Type de Bases.....	15
4.2.1. Base minimale .....	15
4.2.2. Base étendue ou à valence découplée (Split valence SV) .....	15
4.2.2.1. Fonctions de polarisation (symbolisées par des " * " dans le nom de la base) ....	15
4.2.2.2. Fonctions diffuses (symbolisées par des "+" dans le nom de la base) .....	15
15	
5. Choix de la Base .....	16
Références .....	17
Chapitre I-B	Des boranes aux hétéroboranes
1. Historique sur les boranes.....	20
2. Géométrie des clusters boranes .....	20
2.1. Les clusters closo $B_nH_n^{2-}$ .....	21
2.2. Les clusters nido $B_nH_{n+4}$ .....	21

2.3. Les clusters arachno $B_nH_{n+6}$ et hypo $B_nH_{n+8}$ .....	21
3.1. La théorie des paires électroniques de squelette de polyèdres PSEP .....	22
3.2. Extension de la théorie PSEP aux clusters mixtes et organométalliques .....	23
4. Placement des hétéroatomes dans les clusters-closo .....	23
4.1. Règle qualitative du placement d'un hétéroatome de Williams .....	23
4.2. Règle de préférence de charge d'Ott-Gimarc .....	24
5.1. Les carboranes .....	24
5.2. Aluminaboranes .....	25
Références .....	26
Chapitre II	Structure électronique et stabilité des clusters $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$ et $C_mB_{n-m}H_n^{m-2}$ [n=6, 10,12 et m =1,2]
1. Introduction .....	29
2. Géométries optimisées et stabilité des isomères .....	30
2.1. Clusters à six sommets .....	30
2.1.1 Cluster $B_6H_6^{2-}$ .....	30
2.1.2 Clusters mono- substitués $AlB_5H_6^{2-}$ et $CB_5H_6^-$ .....	31
2.1.3 Clusters di-substitués $Al_2B_4H_6^{2-}$ et $C_2B_4H_6$ .....	34
2.2. Clusters à dix sommets .....	37
2.2.1 Cluster $B_{10}H_{10}^{2-}$ .....	37
2.2.2 Clusters mono- substitués $AlB_9H_{10}^{2-}$ et $CB_9H_{10}^-$ .....	37
2.2.3 Clusters di-substitués $Al_2B_8H_{10}^{2-}$ et $C_2B_8H_{10}$ .....	40
2.3 Clusters à douze sommets .....	45
2.3.1 Cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$ .....	45
2.3.2 Clusters mono- substitués $AlB_{11}H_{12}^{2-}$ et $CB_{11}H_{12}^-$ .....	45
2.3.3 Clusters di-substitués $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$ et $C_2B_{10}H_{12}$ .....	48
3. Orbitales Moléculaires et Analyse des liaisons .....	50
5. Conclusion .....	55
Références .....	56
Chapitre III	Structure Électronique et Stabilité Relative des Clusters Closo et Nido-hétéroborane des éléments Ga, Ge et As à 10- et 12 sommets
1. Introduction .....	60

## Sommaire

---

2. Résultats et discussions .....	60
2.1. Mono- hétéroboranes $\text{GaB}_9\text{H}_{10}^{2-}$ , $\text{GeB}_9\text{H}_{10}^-$ et $\text{AsB}_9\text{H}_{10}$ .....	60
2.2. Di-hétéroboranes $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , $\text{Ge}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ et $\text{As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2+}$ .....	62
2.2.1. Di-hétéroboranes $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ .....	62
2.2.2. Di-hétéroboranes $\text{Ge}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ .....	65
2.2.3. Di-hétéroboranes $\text{As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2+}$ .....	67
2.3.1. Mono- hétéroboranes $\text{GaB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$ , $\text{GeB}_{11}\text{H}_{12}^-$ et $\text{AsB}_{11}\text{H}_{12}$ .....	70
2.3.2. Di- hétéroboranes $\text{Ga}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ , $\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ et $\text{As}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2+}$ .....	71
3. Stabilité chimique et réactivité .....	74
4. Conclusion .....	77
Références .....	78

### Chapitre IV                      Effet de la substitution sur la cage des clusters $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$ et 1,2- $\text{Al}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$

1. Introduction .....	81
2. Etude de la structure du cluster $\text{AlCH}_3\text{B}_{11}\text{H}_{11}^{2-}$ .....	81
3. Effet électronique de la substitution sur la cage du cluster $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$ .....	82
3.1. Analyse des charges atomiques .....	82
3.2. Analyse des distances de liaisons .....	83
3.3. Analyse orbitale.....	85
4.1. Effet électronique de la substitution sur la cage du cluster $\text{Al}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ .....	87
4.2. Analyse orbitale.....	89
5. Conclusion .....	89
Références .....	91

### Chapitre V                      Effet des fragments métalliques $\text{CoCp}$ et $\text{M}(\text{PH}_3)_2$ : $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ et $\text{Ni}$ sur les clusters Arsaboranes

1. Introduction .....	93
2. Etude de la structure du cluster $(\text{PH}_3)_2\text{-PtAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ .....	94
3. Etude de la structure du cluster $(\text{PH}_3)_2\text{-PdAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ .....	96
4. Etude de la structure du cluster $(\text{PH}_3)_2\text{-NiAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ .....	97
5. Analyse des OMF .....	98
6. Etude de la structure du cluster $\text{CoCpAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ .....	100
7. Analyse des OMF .....	101

## Sommaire

---

8. Conclusion.....	102
Références .....	103
Conclusion generale .....	105
Annexe.....	108
Resume	

## *Liste des abréviations utilisées*

<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>B3LYP</b>	Becke's Three Parameter - Lee, Yang and Parr
<b>OA</b>	Orbitale Atomique
<b>OM</b>	Orbitale Moléculaire
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>PSEP</b>	polyhedral Skeletal Electron Pair Theory
<b>PES</b>	Paires d'électrons de Squelette
<b>NBO</b>	Natural Bond Orbital
<b>OMF</b>	Orbitale Moléculaire Frontière
<b>VIP</b>	Vertical Ionization Potentials
<b>AIP</b>	Adiabatic Ionization Potentials
<b>STO</b>	Slater Type Orbitals
<b>GTO</b>	Gaussian Type Orbitals

# Introduction générale



## Introduction générale

L'étude des hydrides de bore est une science classique dans la chimie inorganique, la substitution de l'atome de bore, dans la cage du cluster borane, par un ou plusieurs éléments du groupe principal, en se basant sur le principe de l'analogie isolobale des fragments, conduit à une grande variété d'hétéroboranes [1-3], ces derniers dont les arrangements sont basés sur la topologie des deltaèdres, sont considérés comme des clusters dans le sens défini par F. Cotton [4,5].

Les calculs de géométries de ces composés permettent la bonne compréhension des différentes géométries possibles trouvées entre l'atome de bore et ces hétéroatomes. La caractérisation des différentes géométries de squelettes présentés par un cluster donné constitue une donnée importante pouvant servir à expliquer, en particulier la stabilité du cluster étudié qui dépend de plusieurs facteurs, dont : la taille, l'électronégativité et la position de l'hétéroatome dans le deltaèdre [6].

Le principe de la règle de stabilisation de charge topologique indique que l'ordre de stabilité est obtenu pour une géométrie donnée, dans laquelle les atomes les plus électronégatifs se situent dans des sites où la charge négative est plus grande. Notons que, Gimarc et Ott [7] ont développé la règle, dite règle de la stabilisation de charge topologique dont le concept a été introduit en 1950 par Longuet-Higgins, Rector et Platt [8]. Cette règle peut être employée pour prévoir l'ordre de stabilité des hétéroboranes.

Les règles de rationalisation des géométries des carboranes, développées dans les années 1960 par Williams et collaborateurs [9-11] dont le principe stipule que l'atome de carbone préfère se situer dans des emplacements où il fait moins de coordination, rendant ainsi les répulsions minimales entre les atomes de carbone. Les atomes de carbones occupent donc les positions les plus éloignées possibles.

Ce travail qui traite de la structure électronique de clusters boranes, hétéroboranes et métal-hétéroboranes constitue une contribution quantique à l'étude de la stabilité des clusters closo et nido, par la mise en œuvre des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP [14,15] et les bases 6-311++G(d,p), LANL2DZ à l'aide du programme Gaussian 98 [16]. A cet effet nous exposons dans la première partie du premier chapitre, la méthode sur laquelle ce travail a été basé, dans la deuxième nous représentons les clusters boranes et la théorie PSEP qui permet d'expliquer la relation entre l'arrangement structurale et leurs comptes d'électrons, nous avons ainsi présenté des notions fondamentales sur les clusters mixtes : carboranes et aluminaboranes.

Dans le deuxième chapitre, nous nous sommes intéressés à une étude comparative de l'incorporation des atomes d'Al et de C dans la cage des clusters closo-boranes  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 6, 10$  et  $12$ ), conformément à la pauvreté et la richesse des atomes en densité électronique pour donner lieu aux clusters  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{2-m}$  ( $m = 1$  et  $2$ ) dont l'optimisation de la géométrie a été effectuée selon les différentes positions des hétéroatomes.

Le troisième chapitre traite l'effet de la mono et la di-substitution d'un atome de Bore dans les clusters  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) avec les atomes de : galium, germanium et arsenic, donnant lieu à des composés avec le même nombre ( $n + 1$ ) d'électrons de squelette.

Dans le quatrième chapitre nous nous sommes intéressés aux effets électrophiliques sur les clusters aluminaboranes où un atome d'hydrogène fixé sur l'atome d'aluminium de la cage du cluster  $AlB_{11}H_{12}^{2-}$  ainsi que sur l'espèce  $1,2-Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$ , qui est considéré comme l'isomère le plus stable parmi ses congénères, est substitué par des substituants électrophiles.

Le cinquième chapitre est réservé à l'étude de la structure chimique des métalahéteroboranes à 12 sommets ou un BH au sommet dans le cluster  $As_2B_9H_9$ , pour des positions adjacentes et éloignées des atomes d'arsenic est substitué avec un fragment métallique  $Pt(PH_3)_2$ ,  $Ni(PH_3)_2$ ,  $Pd(PH_3)_2$  et  $CoCp$ , utilisons la base LANL2DZ qui s'est avérée appropriée pour ces métaux.

## Références

- [1] J. K. Burdett, O. Einsenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 11939-11945.
- [2] G. L. Wood, E. N. Duesler, C. K. Narula, R. T. Paine, H. Nóth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 496.
- [3] W. Haubold, W. Keller, G. Sawitzki, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 925.
- [4] (a) Cotton, *Quart. Rev., chem. Soc.*, 20 (1966) 389; (b) F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.*, John Wiley and Sons, New Yorks, 5<sup>ème</sup> Ed. (1988) 1052.
- [5] F.A. Cotton, *Chemical Application of Group Theory*, John Wiley and Sons, New Yorks, 3<sup>ème</sup> Ed. (1990) 230.
- [6] P. V. R. Schleyer, G. Subramanian, A. Dransfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 9988-9989.
- [7] B. M. Gimarc, J. J. Ott, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4303.
- [8] H. C. Longuet-Higgins, C. W. Rector, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 1174.
- [9] R. E. Williams, F. J. Gerhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3531.
- [10] R. E. Williams, „Carboranes“ In *Progress in Boron Chemistry*, R. J. Brotherton, H. Steinberg, Eds., Pergamon, Oxford, Vol. 2 (1970).
- [11] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 18 (1976) 67.
- [14] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38 (1988) 3098; (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 8554; (c) H. L. Schnider and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 9624.
- [15] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.*, B37 (1988) 785.
- [16] M.J. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, M.P. Gill, *Gaussian98. Revision A.6*. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, (1998).

# Chapitre I-A

*Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)*

Dans ce chapitre, nous allons présenter les fondements théoriques des calculs de chimie quantique que nous avons utilisés au cours de notre travail et dans lequel on donne un bref aperçu concernant la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que les bases de fonctions gaussiennes. Cela nécessite avant tout quelques rappels concernant l'équation de Schrödinger.

## 1. Equation de Schrödinger (1926)

Pour déterminer l'énergie d'un système contenant M noyaux et N électrons il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1.1)$$

$\hat{H}$  étant l'opérateur hamiltonien. Les coordonnées  $\vec{r}_i$  regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron  $i$ , les coordonnées  $\vec{R}_j$  celles du noyau  $k$ .  $\hat{H}$  peut se décomposer ainsi :

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_k}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (1.2)$$

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons  $\hat{T}_e$  et celle des noyaux  $\hat{T}_n$ . Les termes restant désignent les énergies potentielles et qui se répartissent en trois sommations : un premier attractif dû à l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons  $\hat{V}_{ne}$ , deux autres répulsifs résultant des interactions coulombiennes entre, l'un de type électron-électron  $\hat{V}_{ee}$ , l'autre attaché aux interactions noyau-noyau  $\hat{V}_{nn}$ . Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation (1.2) dans le cas des systèmes polyélectroniques à n corps, un certain nombre de simplifications seront donc possible [1] :

### 2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, La fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.3)$$

L'hamiltonien de l'équation (1.2) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n$$

$$\hat{H}_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_k}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.4)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec  $\hat{H}_e$  sont des fonctions d'onde électroniques  $\Psi_e$  et des énergies électroniques  $E_e$ . Comme pour l'hamiltonien, l'énergie totale se répartira en deux, l'énergie électronique et l'énergie nucléaire.

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables.

## 2.2. Approximation Hartree-Fock (HF)

Cette approximation est très fréquemment utilisée, dans la mesure où elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio*. Une solution exacte de l'équation (1.1) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes polyélectroniques. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation, celle de Hartree, considère la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (monoélectroniques), désignées par le terme « orbitale ». La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme :  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2)\dots\Psi_N(x_N)$  [2]. La fonction d'onde  $\Psi$  est appelée « produit de Hartree ». La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen. D'où le nom de cette approximation : principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock applique cette simplification aux électrons d'une molécule. Elle s'écrit sous la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + ev(\mathbf{r}) + e_j(\mathbf{r}) - \hat{k}(x) \right] \psi_i(x) = \varepsilon_i \psi_i(x) \quad (1.5)$$

Dans cette équation, on trouve successivement le terme d'énergie cinétique, les termes d'interaction coulombienne électron-noyau  $v(\mathbf{r})$  et de répulsion coulombienne électron-électron  $j(\mathbf{r})$ , enfin le terme d'échange  $\hat{k}(x)$  [3,4].

Il est à noter que la fonction d'onde  $\psi$  change de signe au cours de la permutation de deux électrons  $i$  et  $k$  :

$$\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = -\Psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots)$$

$\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots)$  est une combinaison linéaire de fonctions monoélectroniques où les électrons, considérés comme des fermions, obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Une approximation consiste à utiliser un déterminant dit de Slater [5]. Ce dernier est constitué de fonctions monoélectroniques nommées spin-orbitales pour les systèmes à couches fermées où les électrons sont tous appariés. Une fonction biélectronique écrite sous la forme

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{[\Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2) - \Psi_1(x_2)\Psi_2(x_1)]}{\sqrt{2}}$$

génèrera une fonction générale à N particules de la forme :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{\det[\Psi_i(x_k)]}{\sqrt{N!}}$$

Ce déterminant de Slater conduit à une fonction d'onde multiélectronique et antisymétrique, respectant le principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde entre les électrons de même spin est illustrée par un espace entourant l'électron dans la distribution de spins parallèles qualifié de trou d'échange appelé aussi « trou de Fermi ». Ce trou est représenté par une sphère de densité électronique constante et équivalente à la charge d'un électron. Il suit l'électron dans ses déplacements et, par conséquent, tient compte de l'échange : c'est là toute la différence entre la méthode HF et celle de Hartree.

L'équation (I.5) sera résolue d'une manière auto-cohérente (SCF pour « *Self Consistent Field* »). Ainsi, la résolution de l'équation HF appliquée à une  $\Psi^0$  fonction de départ donne une nouvelle fonction  $\Psi^1$  et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente à l'ordre n, lorsque  $\Psi^n \equiv \Psi^{n-1}$  [6,7]. Après convergence, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales : d'où le nom de cette méthode. Celle-ci est également variationnelle, dans la mesure où elle permet d'affirmer que pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle autre fonction sera toujours supérieure à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte  $\Psi_0$  :  $E(\Psi) \geq E_0(\Psi)$ .

L'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle

$E_{tot} = E_{cin} + E_{ne} + E_{coul} - E_x$  avec :

$$E_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(r) \nabla^2 \Psi_i(r) dr \quad (1.6)$$

$$E_{ne} = \int v(r) \rho(r) dr \quad (1.7)$$

$$E_{Coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r'-r|} dr' dr \quad (1.8)$$

$$E_x = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k}^N \iint \frac{\Psi_i^*(r)\Psi_k^*(r')\Psi_i(r')\Psi_k(r)}{|r'-r|} dr' dr \quad (1.9)$$

$E_{ne}$  représente l'énergie potentielle classique d'une densité de charge  $\rho(r)$  dans un potentiel externe  $v_{ext}(r)$ .  $E_{coul}$  à son tour est une énergie potentielle due à la répulsion électronique entre deux électrons occupant les positions  $r$  et  $r'$ . La dernière contribution à l'énergie potentielle est un terme d'échange  $E_x$  inexistant en mécanique classique.

Dans cette méthode, la « self-interaction » désignant l'interaction de l'électron avec lui-même s'annule du fait de son inclusion dans le potentiel  $j(r)$  et dans l'opérateur d'échange  $\hat{k}$ . Les méthodes HF considèrent que l'électron est dans un champ moyen des  $N$  électrons [8,9].

L'échange entre deux électrons de même spin est bien décrit par une séparation spatiale (répulsion coulombienne). De plus, deux électrons voisins peuvent être de spins opposés (up  $\uparrow$  et down  $\downarrow$ ). La méthode Hartree-Fock ne schématise pas la répulsion entre ces deux, par conséquent, il s'agit de la même interprétation pour les paires d'électrons de même spin et de spin différents. L'énergie se trouve généralement supérieure à la valeur exacte. De ce fait, l'énergie de corrélation  $E_{corr}$ , représentant la différence entre l'énergie exacte  $E_{exacte}$  et celle d'HF  $E_{HF}$ , est une quantité négative :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (1.10)$$

$E_{corr}$  sera considérée comme une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF. Comme il y a un trou d'échange excluant les électrons de même spin dans la même région d'espace, un autre trou peut aussi exister pour les électrons de spins opposées, et vu l'application du principe d'exclusion de Pauli, le trou de corrélation (« trou de Coulomb ») sera plus petit que celui d'échange.

Les équations HF ne sont pas toujours faciles à résoudre. Aussi exprime-t-on les orbitales moléculaires OM comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions monoélectroniques ( $\chi_\mu$ ). D'où le qualificatif de cette approximation : LCAO pour « Linear Combination of Atomic Orbitals ». A partir de l'équation des orbitales moléculaires :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_\mu \quad i=1, 2, \dots, k, \quad (1.11)$$

il s'agira de déterminer les coefficients  $C_{\mu i}$ . Le déterminant de Slater, solution de l'équation à  $N$  électrons, est construit à partir des  $N/2$  orbitales de plus basses énergies.

La méthode HF peut être restreinte, RHF pour (« Restricted Hartree-Fock ») et concernera les systèmes à couches fermées, et contraignant les spin-orbitales appariés de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, UHF (pour «



Unrestricted Hartree-Fock ») [10,11] s'appliquera aux systèmes dits à couches ouvertes. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales  $\alpha$  et  $\beta$ . Les orbitales n'étant plus totalement occupées, le nombre des intégrales à calculer est doublé et demande plus de temps de calcul. Dans la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des électrons. L'électron se trouve sans interaction avec l'électron voisin, ce qui est un inconvénient de cette méthode. D'autres méthodes viennent remédier à ce problème de manque de corrélation.

### 2.3. Approximation "Post-Hartree-Fock" (HF)

Cette approximation propose des effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elle fait appel à des fonctions d'ondes corrélées, solution du problème à N électrons sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

Les méthodes Post-HF se répartissent par ordre croissant en ressources informatiques : d'abord la théorie de perturbation de Møller-Plesset au second ordre (MP2) ; puis viennent les méthodes MP3 et MP4 plus sophistiquées.

Ces méthodes ne sont pas adaptées aux grands systèmes moléculaires. Une solution tenant compte de la corrélation pour de tels composés, et qui permet de résoudre le système en fonction de sa densité monoélectronique, est apportée par la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [3,4,9,12].

## 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe des méthodes Post Hartree-Fock, ces dernières sont lourdes et inapplicables pour les grands systèmes. Au cours des trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT est arrivée pour compléter les méthodes HF et Post HF, et s'est révélée comme particulièrement performante. Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

- D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.
- Elle peut-être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents, ioniques.
- L'aspect monoélectronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde.

Dans le cas des méthodes Hartree-Fock, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde  $\Psi$ , alors que dans le cas de la DFT, l'énergie sera une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  du système. Avant de passer aux fondements de la DFT, il nous faut d'abord définir ce qu'est la densité électronique  $\rho$ .

### 3.1. Densité électronique

Dans les sections précédentes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables. Or, en tant que particule isolée, l'électron ne peut pas être localisé : nous parlerons plutôt de sa probabilité de présence dans un élément de volume  $dr$ , définissant ainsi la densité électronique  $\rho$ . En fait, les électrons sont considérés dans leur ensemble (nuage électronique) et la densité électronique localisera les régions de l'espace où les électrons sont les plus probables. Cette probabilité de présence sera définie comme étant l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde.

Il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales ( $x, y, z$ ). Cette quantité s'annule à l'infini ; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons  $N$  :

$$\begin{aligned}\rho(r \rightarrow \infty) &= 0, \\ \int \rho(r) dr &= N.\end{aligned}$$

Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée par diffraction X neutronique. De ce fait, la densité électronique est riche d'informations : « La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires » (E. Bright Wilson, 1965).

Vu l'importance de la densité électronique, plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basée sur cette quantité ont été proposées. Citons l'approche de Thomas-Fermi, consistant à exprimer toutes les contributions à l'énergie électronique totale en termes de densité électronique [13,14]. Le système inhomogène est subdivisé en volume élémentaires  $d^3r$ , dans lesquels les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante : un tel gaz est appelé jellium.

### 3.2. Fondements de la théorie

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé à l'origine par Thomas [15] et Fermi [16] selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent

être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [17].

Hohenberg et Kohn, 1964 [17], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(R)]$  associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [18] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

### 3.2.1. Théorème de Hohenberg et kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ont montré que les propriétés, et en particulier l'énergie, de l'état fondamental non dégénéré d'un système d'électrons, sont entièrement déterminées par la densité électronique de ce système [19,20], la dépendance de l'énergie par rapport à la densité n'est toutefois pas connue, mais la valeur exacte de la densité correspond au minimum de l'énergie du système. L'énergie est donc une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental  $\rho_0$  :

$$E = E(\rho_0)$$

### 3.2.2. Équation de Kohn et Sham

On peut adopter une approche probabiliste de la densité électronique et définir une fonction d'onde poly-électronique  $\Psi$  telle que  $\rho(r) = \Psi^*(r)\Psi(r)$ . On fait ensuite l'approximation que  $\Psi$  peut se décomposer en produits de fonctions d'ondes mono électroniques  $\phi_i$ . Kohn et Sham ont montré que l'énergie électronique du système obéit à l'équation :

$$E_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i(\vec{r}_1) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \sum_A \int \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_x[\rho] \quad (1.12)$$

De cette équation, il a été déduit un ensemble d'équations dont les solutions sont les états quantiques mono électroniques  $\phi_i$

Les deux premiers termes décrivent les énergies cinétiques et l'attraction coulombienne electron-noyau respectivement et les deux derniers à la contribution d'énergie coulombienne électron-électron, d'échange et de corrélation.

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_x[\rho] \right] \phi_i(\vec{r}_1) = \sum_i \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_1)$$

Où  $V_x[\rho(r)] = \frac{\partial}{\partial \rho(r)} [\rho(r)] \epsilon_{xc}[\rho(r)]$  est le potentiel d'échange.

De telles équations permettent un traitement itératif auto cohérent (SCF) à partir d'une base d'orbitales moléculaires de départ exprimées par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Il existe différentes approches pour calculer l'énergie d'Exchange et de corrélation :

### 3.3. Approximations en DFT

#### 3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette méthode basé sur l'hypothèse du gaz d'électron homogène (à chaque point  $\vec{r} + d\vec{r}$  la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes), l'énergie d'échange et corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{lda}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (1.13)$$

Où  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  est l'énergie d'Exchange et de corrélation.

Cette méthode est utilisée par le programme gaussian avec le mot clé: LDA ou VWN [21] (combinaison de l'énergie d'Exchange calculé par Slater, et l'énergie de corrélation par (S.J.Vosko, L. Wilk et M.Nusair).

#### 3.3.2. Approximation de la densité locale du spin

Dans le cas des systèmes ouverts l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend seulement de la densité locale d'électron mais aussi de la densité locale du spin polarisés. Cette généralisation de la LDA et nommée l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [9]; la densité de charge est alors décomposée en deux parties : la densité du spin haut  $\rho \uparrow(r)$  et la densité du spin bas  $\rho \downarrow(r)$ . L'énergie d'Exchange et de corrélation est donc donnée comme étant une fonctionnelle de deux densités du spin d'électron :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{XC}^{unif}[\rho \uparrow(r) + \rho \downarrow(r)] \quad (1.14)$$

Cette méthode est utilisée en gaussian avec le mot clé : LSDA ou SVWN

### 3.3.3 Méthodes de la correction de gradient GGA (En anglais Generalized Gradient Approximation)

Dans le cas des systèmes réels ou la densité n'est pas uniforme, l'approximation de la densité locale n'est que localement valable. On introduit les corrections de gradient GGA[23] permettent de présenter les régions de grandes fluctuations-le gradient étant un vecteur qui indique le sens ou augmente l'énergie, c'est donc une variation de l'énergie en fonction des coordonnées ( $\partial E / \partial r$ ), si le gradient est positif, alors l'énergie augmente avec r, si le gradient est négatif, l'énergie diminue avec r, on essaie alors d'avoir une descente rapide pour arriver aux minimum de l'énergie d'échange s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int_{XC}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (1.15)$$

Les fonctions d'échanges qui sont utilisés dans le programme gaussian sont :

Becke 88(B)

Perdew-Wang (PW91)

Modified Perdew-Wang by Barone and adamo (MPW)

Gill96 (G96)

Et les fonctions de corrélations sont :

LYP par Lee, Yang et Par (LYP)

Perdew-Wang (pw91)

Perdew86 (P86)

Becke96 (B96)

Le nom de chaque fonction réfère à l'auteur et l'année de publication, celui entre parenthèse indique le mot clé en programme gaussian. La combinaison des fonctions d'Exchange et de corrélation est aussi possible, la méthode la plus fréquente est B3LYP (fonction d'Exchange de Becke 1988 et la corrélation par Lee, Yang et Parr. D'autres méthodes utilisant la fonctionnelle GGA : BP86 (l'Exchange par Becke 1988 et la corrélation par Perdew 86) et PW91 développée en 1991 par les mêmes auteurs.

#### 4.1 Dénomination des bases d'orbitales atomiques

Dans ce paragraphe, nous allons décrire deux types de fonctions de base, ou orbitales atomiques les plus utilisées:

- Les orbitales de type Slater ou STO [24],
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO [25],

Les orbitales de type Slater s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\chi^{\text{STO}}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (1.16)$$

$N$  étant le facteur de normalisation,  $n$ ,  $l$  et  $m$  sont les nombres quantiques,  $\zeta$  et  $Y_{lm}$  sont les fonctions harmoniques usuelles décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec  $r$  de type exponentiel.

Pour les orbitales de type gaussienne, chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position  $R_A$ . Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitales atomiques (OA) correspondant aux solutions des équations HF pour les atomes isolés.

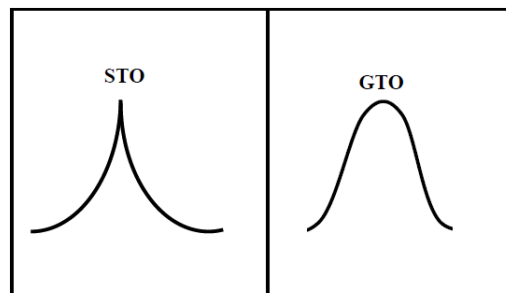
$$\chi(r - R_A) = P(r - R_A) \sum_P d_{P\mu} \mathcal{G}_P(\alpha_{P\mu}, |r - R_A|) \quad (1.17)$$

avec  $\mathcal{G}_P$  et  $P(r)$  définis par :

$$\mathcal{G}_P(\alpha, r) = e^{-\alpha r^2},$$

$$P(r) = cx^n y^m z^l$$

Les gaussiennes de type  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc. ... ne sont que les solutions du polynôme de degré 0, 1, 2, etc. ... La partie angulaire  $P(r)$  de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. La partie radiale de la fonction est une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, notées  $\mathcal{G}_P$ . Selon que les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO, les coefficients  $d_{P\mu}$  et les exposants  $\alpha_{P\mu}$  de la contraction, ainsi que ceux du polynôme sont fixés, ils définiront la base du travail.



**Figure I. :** Comparaison entre une STO et une GTO.

## 4.2. Type de bases

Nous pouvons définir les bases suivantes selon les fonctions harmoniques :  $\zeta$

### 4.2.1. Base minimale

- SZ simple zêta, chaque orbitale est une représentation par une fonction ex : 5 fonctions pour les atomes de Li : 1s ; 2s ; 2p<sub>x</sub> ; 2p<sub>y</sub> et 2p<sub>z</sub>.
- DZ, TZ, QZ double zêta , triple zêta , quadruple zêta, chaque fonction de la base minimale est remplacée par 2 fonction (Dz) ; 3 fonction (TZ) ; 4 fonction (QZ).

### 4.2.2. Base étendue ou à valence découplée (Split valence SV) [26]

Chaque orbitale atomique de valence est représentée par 2 fonctions de base (ou plus) tandis que les orbitales de cœur sont représentées par 1 seule fonction (à ce titre la valence est double zêta).

#### 4.2.2.1. Fonctions de polarisation (symbolisées par des "\*" dans le nom de la base)

Il s'agit simplement de fonctions présentent une valeur plus élevée pour le nombre quantique 1 par rapport aux orbitales occupées, elles sont introduites pour rendre compte de la distorsion des orbitales lors de la formation des liaisons chimiques. Elles sont généralement rajoutées sous forme de gaussiennes non contractées. En pratique 6 ou 5 orbitales de types d sont ajoutées aux atomes autres que l'hydrogène ou l'hélium (première \* dans le nom de la base), 3 orbitales de type p sont additionnés pour l'hydrogène ou l'hélium (deuxième \* dans le nom de la base).

#### 4.2.2.2. Fonctions diffuses (symbolisées par des "+" dans le nom de la base)

Ces gaussiennes ont de très petits exposant et leur décroissance en fonction de la distance aux noyaux est lente. Habituellement les fonctions diffuses sont de type s et p même si l'on peut trouver des fonctions de polarisation diffuses. Elles sont nécessaires afin de donner une description correcte des anions et des liaisons faibles (interaction de van der-wals par exemple) et sont fréquemment utilisées par le calcul des propriétés telles que les moments dipolaires ou la polarisabilité, Ainsi ces orbitales atomiques supplémentaires accroissent la plasticité du nuage électronique [26] et permettent d'optimiser les fonctions d'onde. Mais elle n'ont finalement que peu de rapports avec les véritables fonctions propres des atomes isolés et on préfère parfois le terme d'orbitale monocentrique à celui d'orbitale atomique .

## 5. Choix de la base

Le choix de la base de calcul est très important dans la modélisation de plusieurs molécule, les bases étendues alourdissent les calculs car elles augmentent le nombre des intégrales : soit  $N$  orbitales atomiques, le nombre d'intégrale à calculer est  $N^4$ , la précision du calcul dépend évidemment du nombre de gaussiennes utilisées. Dans tous les cas, une "bonne" base est faite de :

- a) Base de valence étendue, au minimum double zêta.
- b) Orbitales de polarisation obligatoire (p, d,....sur les H, d, f....sur les autres).
- c) Orbitales diffuses.

Il existe plusieurs nomenclatures usuelles des bases, acceptées comme mots-clés par les programmes classiques, la nomenclature N-XYG désigne que les orbitales atomiques de cœur sont représentée par une combinaison de  $N$  gaussiennes, pour les couches de valence, chaque orbitale atomique est exprimé par deux combinaisons indépendantes ; la première est une combinaison de  $X$  gaussiennes et la seconde et une combinaison de  $Y$  gaussiennes (plus diffuses que les précédentes).

- La base 6-31G [27] (split-valence) est constituée d'une combinaison linéaire de 6 gaussiennes pour les orbitales internes (ex : 1s du bore) et de deux couches de valence 2s 2p et 2s' 2p' décrites respectivement par 3 et 1 gaussiennes

- Un premier astérisque (6-31G\*) signale l'addition d'un ensemble d'orbitales de polarisation d sur les atomes lourd (autre que H), et un deuxième astérisque (6-31G\*\*) signale l'addition d'un ensemble p sur les hydrogènes ; une notation équivalente est 6-31G (d, p).



**Références**

- [1] Reviews in Comp.Chem.V.4;Ch.4 (1993), 158-187.
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., (1928), 24, 111.
- [3] W. Koch, M. C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, (2000), Weinheim, Germany.
- [4] F. Jensen, "Introduction to computational chemistry", 1st edn. John Wiley and Sons, (1999), New York.
- [5] M. Levy, Phys. Rev. A, (1982), 26, 1200.
- [6] J.L. Rivail, Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Savoirs actuels, InterEditions, (1989), Editions du CNRS.
- [7] A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, McGraw-Hill, (1989), New York, 466.
- [8] R.M. Dreizler, E.K.V. Gross, Density functional theory: an approach to the manybody problem, Springer, (1990), Berlin Heidelberg, New York.
- [9] H. Paulsen, A. X. Trautwein, Top. Curr. Chem., (2004), 235, 197.
- [10] G. Berthier, J. Chem. Phys., (1954), 51, 363.
- [11] J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., (1954), 22, 571.
- [12] H. Chermette, Coord. Chem. Rev. (1998), 178-180, 699.
- [13] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei, (1927), 6, 602.
- [14] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc., (1927), 23, 542.
- [15] Thomas, L. H.; Proc. Cambridge Phil. Soc.; (1927); 23;713.
- [16] Fermi, E. ; Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti; (1927); 6; 602.
- [17] Hohenberg, P.; Kohn, W.; Phys. Rev.; (1964); 136; 864.
- [18] Kohn, W.; Sham, L. J.; Phys. Rev.; (1965); 140; 1133.
- [19] W.Kohn and L.J.Sham,phys.Rev.140,A1133 (1965).
- [20] R.M.Dreighand E.K.U.Gross, Density functional Theory Springer.Verlap,Berlin,(1991); R.G. Parr and W.Yang,Density Functional Theory of atom and molecules. Oxford, New York, (1989).
- [21] S.J.Vosko,L.Wilk,M.Nusair,CAN.j.Phys.(1980),58,1200
- [22] Steven. M.Bachrach, Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics. (1994), 171-227.
- [23] Laugreth et Mehl, 1983, Becke, 1988, Perdew et al,(1992).

- [24] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., (1980), **45**, 566.
- [25] A. D. Becke, Phys. Rev. A, (1988), 38, 3098.
- [26] N.T.Anh, Orbitales Frontières, Inter Edition / CNRS Edition, Paris, 2.198, (1995).
- [27] W.J.Hehre,R.Ditchfield et J.A.Pople,J.Chem.Phys,vol.54,2657, (1972).

# Chapitre I-B

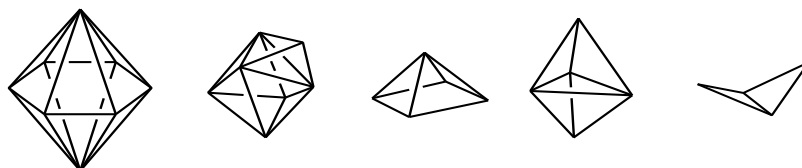
*Des boranes aux hétéroboranes*

## 1. Historique sur les boranes

Les boranes sont des composés chimiques constitués exclusivement des atomes de bore et d'hydrogène et parfois des cations ils peuvent être neutres ou anioniques, ces composés n'existe pas à l'état naturel. Ils sont tout réactifs et s'oxyde aisément au contact de l'air, certains d'une manière violente. Le composé le plus simple de formule  $BH_3$  connu seulement à l'état gazeuse, ne peut être isolé car il n'est pas stable; il se dimérise pour former le diborane,  $B_2H_6$  (gaz fortement réactif; utilisé comme un carburant de fusée et dans le processus d'hydroboration), la majorité des boranes sont très toxiques et exigent une précaution spécial lors de la manipulation, ils sont employés comme réducteurs des aldéhydes et des cétones en alcools, ainsi dans l'alkylation réductrice des amines et des oximes et comme initiateurs de polymérisation (particulièrement le tiralkylboranes) pour beaucoup de monomères. La chimie des boranes à été premièrement étudié systématiquement par Alfred Stock et sont groupe de recherche en 1912[1]. En 1954 Lipscomb et leurs collaborateurs [2] ont présenté l'idée de la liaison à trois-centre et deux-électron (3c-2e); donc, une paire d'électron peut lier trois atomes entre eux dans une forme triangulaire. Par conséquent les boranes sont décrits comme des espèces déficitaires en électrons. En 1976 Lipscomb a eu le prix Nobel en chimie pour ces études sur la structure des boranes [3].

## 2. Géométrie des clusters boranes

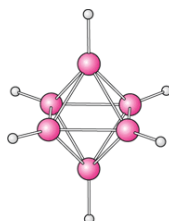
La géométrie des clusters boranes est étroitement corrélée au nombre de PES (paires d'électrons de squelette) délocalisé sur l'ensemble du système [4,5], l'addition d'un électron où plus donne des clusters plus ouverts pouvant être des dérivés des clusters *closo* dans lesquels le nombre de PES dépasse le nombre de sommets de 1, 2, 3 ou 4 pour donner lieu aux modèles nido, arachno et hypo, respectivement. cependant quelque soit leurs catégories, les clusters boranes présentent une caractéristique commune : ils s'inscrivent dans des deltaèdres réguliers de telle sorte que les fragments BH en occupent les sommets.les plus simple de ceux-ci sont des bipyramides (à base triangulaire, carrée.. ..) figure (1).



**Figure.1** : L'architecture du squelette d'hydrure de bore

## 2.1. Les clusters closo $B_nH_n^{2-}$

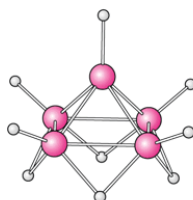
La série la plus simple des boranes est celle des clusters closo de formule  $B_nH_n^{2-}$  qui se définissent par une occupation complète de tous les sommets. L'axe de la liaison BH pointe vers le centre du polyèdre. Dans ce cas la cage cluster se confond avec le deltaèdre dans lequel elle s'inscrit. Le cluster prend donc la forme d'une cage fermée d'où son appellation closo.



**Figure. 2 :** Exemple de clusters boranes closo ( $B_5H_5^{2-}$ )

## 2.2. Les clusters nido $B_nH_{n+4}$

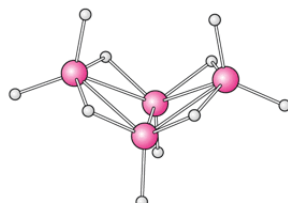
Les clusters de formule générale  $B_nH_{n+4}$  s'inscrivent dans des deltaèdres dont tous les sommets sont occupés par un fragment BH sauf un seul qui reste vacant. Le cluster adopte ainsi la forme d'une cage ouverte. La géométrie est noté nido en raison de sa forme de nid, les atomes d'hydrogène pendants, peuvent être considéré comme des protons. La formule déprotonée des boranes nido est  $B_nH_n^{4-}$ .



**Figure. 3 :** Exemple de clusters boranes nido ( $B_5H_5^{4-}$ )

## 2.3. Les clusters arachno $B_nH_{n+6}$ et hypo $B_nH_{n+8}$

Les espèces arachno  $B_nH_{n+6}$  (la formule déprotonée  $B_nH_n^{6-}$ ) en forme d'araignée et hypo (filet)  $B_nH_{n+8}$  (la formule déprotonée  $B_nH_n^{8-}$ ) présentent respectivement deux et trois sommet vacants.



**Figure. 4 :** Exemples de clusters boranes arachno ( $B_4H_{10}$ )

### 3.1. La théorie des paires électroniques de squelette de polyèdres PSEP

La théorie la plus récente et la plus complète qui propose des règles de comptage électronique est la théorie PSEP en anglais, Polyédral Skeletal Electron Pair theory [6,7]. Selon cette théorie les électrons sont délocalisés sur l'ensemble de la cage cluster en créant des liaisons à plusieurs centres au lieu de les considérer comme associées à des liaisons à deux centres et à deux électrons. Pour un cluster polyédrique donné, la détermination du nombre d'électrons de squelette ou bien des paires électroniques de squelette permet la prévision de la structure de ce cluster. Dans ces clusters de formule générale  $[B_nH_n]^{x-}$ , chaque fragment BH utilise deux électrons pour assurer la liaison BH, ces électrons, localisés à l'extérieur immédiat de la cage du cluster seront qualifiés de périphériques par la suite. Il reste donc deux électrons sur chaque fragment BH pour participer à la cohésion de la cage du cluster. Tenant aussi compte de la charge totale du cluster sous sa forme déprotonée, le nombre de PES de l'anion  $[B_nH_n]^{x-}$ , est donc égal à  $n + \frac{x}{2}$  (x pair), le tableau suivant résume les règles de la théorie PSEP.

**TABLEAU 1.** Résumé des règles de la théorie PSEP.

Géométrie	Nombre de sommets vacants sur le polyèdre fondamental	Nombre de paires électroniques de squelette	Exemples
Closo	0	n+1	$B_6H_6^{2-}$
Nido	1	n+2	$B_5H_9$
Arachno	2	n+3	$B_4H_{10}$
Hypo	3	n+4	$B_3H_{13}$

$n$  représente le nombre de sommets occupés du polyèdre fondamental dans lequel s'inscrit le cluster.

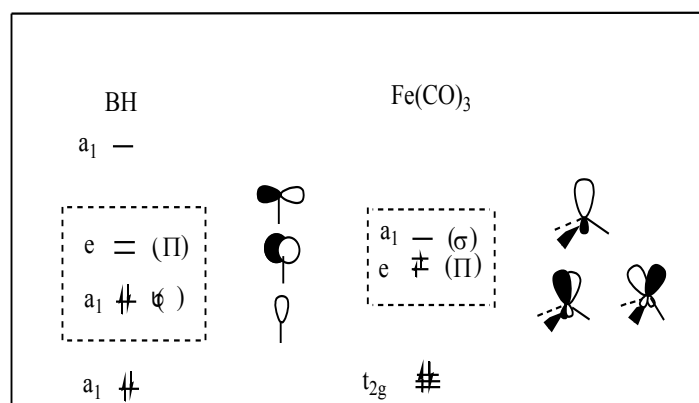
Les nombres d'électrons de valence d'un cluster, closo, nido, arachno et hypso sont, respectivement :

♦  $4n+2$ ,  $4n+4$ ,  $4n+6$  et  $4n+8$  pour les clusters d'éléments du bloc p.

♦  $14n+2$ ,  $14n+4$ ,  $14n+6$  et  $14n+8$  pour les clusters d'éléments du bloc d.

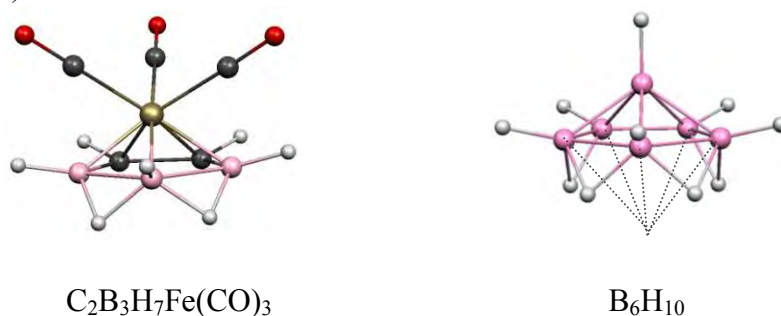
### 3.2. Extension de la théorie PSEP aux clusters mixtes et organométalliques

Cette approche n'est pas limitative aux clusters boranes [8,9,10], on peut substituer un fragment B-H par un groupement d'éléments du groupe principal ou une entité organométallique  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , en se basant sur le principe de l'analogie isolobale [11], rappelons que deux entités isolobales présentent un jeu d'orbitales frontières identiques en nombre, symétrie, d'énergie et de formes voisines et occupées par un même nombre d'électrons (Figure 5).



**Figure. 5 :** Analogie isolobale entre B-H et  $\text{Fe}(\text{CO})_3$

Une telle substitution affecte peu les caractéristiques générales de la structure électronique du cluster. C'est pourquoi la structure électronique des carboranes, des métalloboranes et des clusters organométalliques est apparentée à celle de leurs analogues boranes (Figure 6).



**Figure.6:** Le cluster métallocarborane  $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3$  et son analogue borane

## 4. Placement des hétéroatomes dans les clusters-closos

### 4.1. Règle qualitative du placement d'un hétéroatome de Williams

Ils existent deux règles qualitatives qui expliquent le placement d'un hétéroatome dans un cluster borane polyèdre.

a) Thermodynamiquement, l'isomère le plus stable est celui dont l'hétéroatome occupe une

position de plus basse connectivité.

b) les hétéroatomes occupent des sommets non adjacents, s'ils existent des sites connectés d'une manière équivalente.

Dans la plus part des hétéroboranes connus avec un hétéroatome ou plus, exemple, le cluster closo-CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub><sup>-</sup> [12]. La contribution électronique de l'hétéroatome au squelette est plus forte que celle des atomes de bore. Par ailleurs, l'hétéroatome attire les électrons des atomes de bore produisant ainsi, un environnement plus déficitaire en électrons pour les groupements BH. Un centre déficitaire en électrons à une tendance à avoir une haute connectivité [13].

#### 4.2. Règle de préférence de charge d'Ott-Gimarc

Ott et Gimarc ont utilisé les considérations topologiques de stabilisation de charge pour prédire l'ordre de stabilité des isomères de position parmi les différentes classes des clusters closo-carboranes, C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>H<sub>n</sub>, 5 ≤ n ≤ 12 [14], la règle de stabilisation de charge topologique prévoit que les positions des hétéroatomes dans une structure sont liées à la répartition des charges atomiques qui sont déterminées par la connectivité ou la topologie pour un système homoatomique de référence, isoélectronique et isostructural, dans lequel les hétéroatomes les plus électronégatifs préfèrent les sites de densité électronique maximale [15].

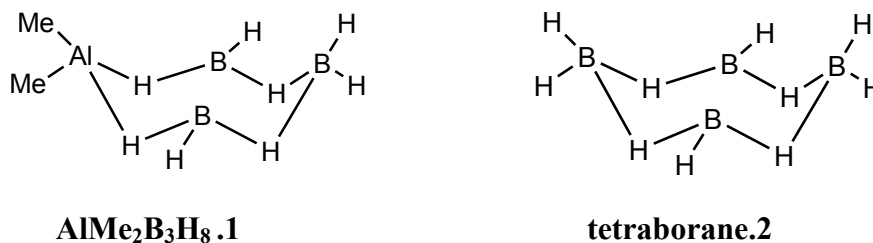
#### 5.1. Les carboranes

Les carboranes ont été obtenue comme une nouvelle classe des composés dans lesquels un ou plusieurs atomes de bore est substitué par un atome de carbone [16]. Ceci est réalisé par la réaction des polyboranes avec les alcynes [17], Ces composés présentent une stabilité chimique et thermique élevée en particulier, les trois isomères du cluster dicarba closo dodecarboranes C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> qui ont été largement étudiées dans les deux dernières décennies. Les premiers carboranes découverts étaient C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, et C<sub>2</sub>B<sub>5</sub>H<sub>7</sub> [18]. Certaines géométries correspondant aux carboranes sont connues. Ainsi, dans le cas du carborane C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, seule la géométrie de symétrie *D*<sub>3h</sub> fut observée expérimentalement [19] tandis que la géométrie de symétrie *C*<sub>s</sub> de ce carborane existe seulement sous la forme substituée Me<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>H<sub>3</sub>[20]. Les carboranes sont utilisés pour la fabrication de polymères thermorésistants ou dans des applications médicales, à savoir la Thérapie par Capture de Neutrons par le Bore (TCNB) pour le traitement des cancers. Son succès repose sur la localisation sélective de bore près du noyau des cellules tumorales [21].



## 5.2. Aluminaboranes

Aluminaboranes sont des clusters de bore dans lesquels un atome de bore est substitué par un atome d'aluminium ; le plus simple de ceux-ci :  $\text{AlMe}_2\text{B}_3\text{H}_8$  qui dérive du tétraborane par remplacement d'un groupe  $\text{BH}_2$  par celui de  $\text{AlMe}_2$  (Figure 7).



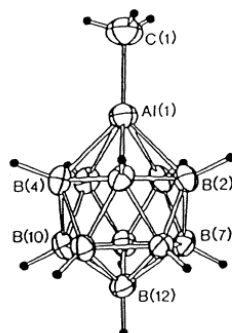
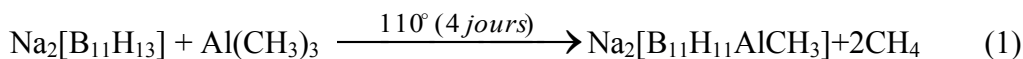
**Figure.7:** Le cluster aluminaborane  $\text{AlMe}_2\text{B}_3\text{H}_8$  et son analogue borane

Ce composé à été synthétisé avec un bon rendement par la réaction de  $\text{B}_3\text{H}_8^-$  avec le chlorure de dimethyl aluminium  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  [22,23], sa conformation est identique à celle du tétraborane [24]. En 1965 le composé  $\text{AlH}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^-$  (Figure 8) été le premier composé contenant une liaison directe B-Al à deux centres dont la structure dérive de celui de  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}^{2-}$  avec un atome d'Aluminium qui pence deux atomes de bore.



**Figure.8 :** Le cluster  $\text{AlH}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^-$  et son analogue  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}^{2-}$

Le cluster  $\text{MeAlB}_{11}\text{H}_{11}^{2-}$  analogue de  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  est obtenu selon l'équation (1) [25]:



**Figure. 9 :** Structure moléculaire de  $\text{MeAlB}_{11}\text{H}_{11}^{2-}$  [26]

**Références**

- [1] N. N. Greenwood, Chem. Soc. Rev. **(1992)**, 21, 49-57.
- [2] W. H. Eberhardt, B. Crawford, Jr, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **(1954)**, 22, 989-1001.
- [3] <http://nobelprizes.com/nobel/chemistry/chemistry.html>.
- [4] The Borane.Carborane. Carbocation Continuum (Ed.J Casanova), Wiley, New York, **(1998)**
- [5] K. Wade. Adv. Inorg chem. Radio Chem.**(1976)**.
- [6] (a) D.M .P. Mingos.; R.L. Johnston, Struct.Bond.(Berlin).**(1987)**,68,29.(b) J-H.Halet, G.Jaouen , M.Mc.Glinchey, J-Y.Saillard, Actualité Chimique, **(1985)**,23.
- [7] (a) R. E. Wiliams, Prog. Boron.**1970**,2,51, (b) R. E. Wiliams, Inorganic Chemistry. **1971**, 10,210. (c) R. E. Wiliams, Inorganic Chemistry. Radiochem.**1976**,18,67.
- [8] D. M. P. Mingos, K. J. Wade, Introduction to cluster chemistry, Prentice-Hall. International Editions, (1990).
- [9] (a) K. J. Wade, Chem. Commun, **(1971)** 792; (b) K. J. Wade, B. F. G. Johnson, Transition Metal Clusters, Ed. Wiley & Sons: New-York, **(1981)** 193.
- [10] (a) D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, Stru. and Bond. Verlag, 68 **(1987)** 29; (b) D. M. P. Mingos, Acc. Chem. Res., 17 **(1984)** 311; (c) R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, J.Am. Chem. Soc., 95 **(1973)** 3802; (d) D. M. P. Mingos, Nature (London) Phys. Sci., 236 **(1972)** 99.
- [11] (a) M. Elian, M. M. -L. Chen, D. M. P. Mingos., R. Hoffmann, Inorg. Chem. 15 **(1976)** 1148; (b) R. Hoffmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl, 21 **(1982)** 711-724.
- [12] W.H. Knoth, J. L. Little, J. R. Lawrence, F. R.Scholer, L. Todd, J. Inorg. Syn. **1968**, 11, 33-41
- [13] R. E. Williams, Chem. Rev. **(1992)**, 92, 177-207; references therein.
- [14] J. J.Ott, B. M. Gimarc, J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 4303-4308.
- [15] J. J. Ott and B. M. Gimarc **(1986)**. J. Am. Chem. Soc. 108, 4303.
- [16] (a):W,N,Lipscomb...,Science.,**(1966)**,153,373.(b):L, Pauling; Z, Weinbaum; Kristallogr.1934, 87, 181.
- [17] N. N. Greenwood, A: Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH, Weinheim, **1990**.
- [18] V, I, Bregadze. Chem. Rev. **(1992)**, 92, 209.
- [19] (a) C. C. S. Cheung, R. A. Beudet, G. A. Segal, J. Am. Chem. Soc., 92 **(1970)** 4158. (b) I. A. McNeill. K. L. Gallaher, F. R. Scholer, S. H. Bauer, Inorg. Chem., 12 **(1973)** 2108; (c) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 36 **(1962)** 2179, 3489.

- [20] M. Hoffmann, M. A. Fox, R. Greatrex, P. V. R. Schleyer, J. W. Bausch, R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 6170-6178.
- [21] (a) J. Casanova, *The Borane-Carborane-Carbocation Continuum*, Wiley, New-York, (1998). (b) M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed.* (1993), 32, 950. (c) J. D. Kennedy, *Prog. Inorg. Chem.* (1984), 32, 519; 1986, 34, 211.
- [22] J. J. Borlin, D. F. Gaine, *J. Am. Chem. Soc.* 1972.
- [23] G. J. Dain, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981.
- [24] P. T. Brain, C. A. Morrison, S. Parsons, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, G. J. Dain, A. J. Downs, G. S. Laurensen, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981.
- [25] D. A. T. Young, G. R. Willey, M. E. Hawthorne, M. R. Churchill, A. H. Reis, Jr. *J. Chem. Soc.* 1970, M. R. Churchill, A. H. Reis, Jr. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972.
- [26] T. D. Getman, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3439.

# Chapitre II

*Structure électronique et stabilité des clusters*

*$Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{m-2}$  [ $n=6,10,12$  et  $m=1,2$ ]*

## 1. Introduction

Les boranes ont été toujours d'un intérêt en raison de leurs structures inhabituelles non-classiques, leur liaison chimique délocalisée, et à plusieurs centres proposées par Longuet-Higgins [1, 2] et développé par Lipscomb [3, 4]. Les propriétés physicochimiques intéressantes dans le domaine des sciences des matériaux [5, 6] et leur utilisation en thérapie de capture de bore [7, 8] en raison de leur haute teneur en bore [9, 10]. Les hétéroatomes comme : N, P, Al, S, Ga, Ge et Sn peuvent être incorporés à fin de modifier les propriétés des boranes et carboranes. Il est communément connu, un certain nombre d'éléments du groupe principal peut être incorporé dans la cage closo-borane. Les structures carboranes riches en carbone se situent à la frontière entre les structures classiques et non-classiques ; elles dépendent dans une large mesure, des substituants sur les atomes de bore [11] et ça suggère que l'hétéroatome tel que le carbone d'habitude occupe les sommets non adjacents les moins connectés dans l'isomère carborane le plus stable thermodynamiquement.

La règle de stabilisation de charge topologique recommande que les hétéroatomes les plus électronégatifs préfèrent les sites de densité électronique maximale [12]. De même, les éléments moins électronégatifs préfèrent de remplacer leurs centres avec moins de densité électronique. C'est ce que nous devons démontrer dans cette étude en ce qui concerne l'insertion de l'aluminium dans le squelette borane. La règle de stabilisation de charge topologique a été démontrée comme un outil précieux pour expliquer la stabilité des isomères de position. Ainsi, dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude comparative de l'incorporation des atomes d'Al et de C dans la cage des clusters closo-boranes  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ), conformément à la pauvreté et la richesse de la densité électronique des atomes, respectivement

Le bore et l'aluminium comme éléments du groupe IIIA ont des propriétés différentes. Leurs différences sont très bien définies. L'énorme variété de la chimie physique, reflète la préférence pour la formation des liaisons  $sp^2$  dans les clusters de bore, ce qui n'est pas le cas pour l'aluminium. Il est concevable que les structures des clusters élémentaires montrent des différences extraordinaires.

Comme il est connu, les composés aluminoborane ont été moins étudiés [13–16] que leurs analogues boranes et carboranes. Sur cette base, nous nous sommes intéressés au développement de la chimie des composés mixtes aluminium–bore, afin de prévoir des nouvelles structures et stimuler davantage de travaux expérimentaux. C'est ce que l'on veut montrer dans ce travail, où une étude théorique a été effectuée au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour mettre en évidence l'influence de l'insertion de

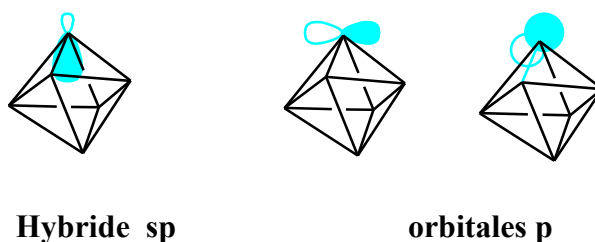
l'aluminium par rapport aux boranes et carboranes. Toutes les géométries optimisées ont été effectuée sur les clusters  $B_nH_n^{2-}$ ,  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{2-m}$  ( $n = 6, 10, 12$  et  $m = 1, 2$ ) à l'aide de la fonctionnelle DFT/B3LYP, qui s'est avéré efficace pour reproduire les structures expérimentales disponibles, afin d'étudier leurs structures électroniques et leurs liaisons chimiques. La numérotation atomique dans les différents clusters closo-boranes est maintenue dans les clusters closo- hétéroboranes apparentées.

## 2. Géométries optimisées et stabilité des isomères.

### 2.1. Clusters à six sommets

#### 2.1.1. Cluster $B_6H_6^{2-}$

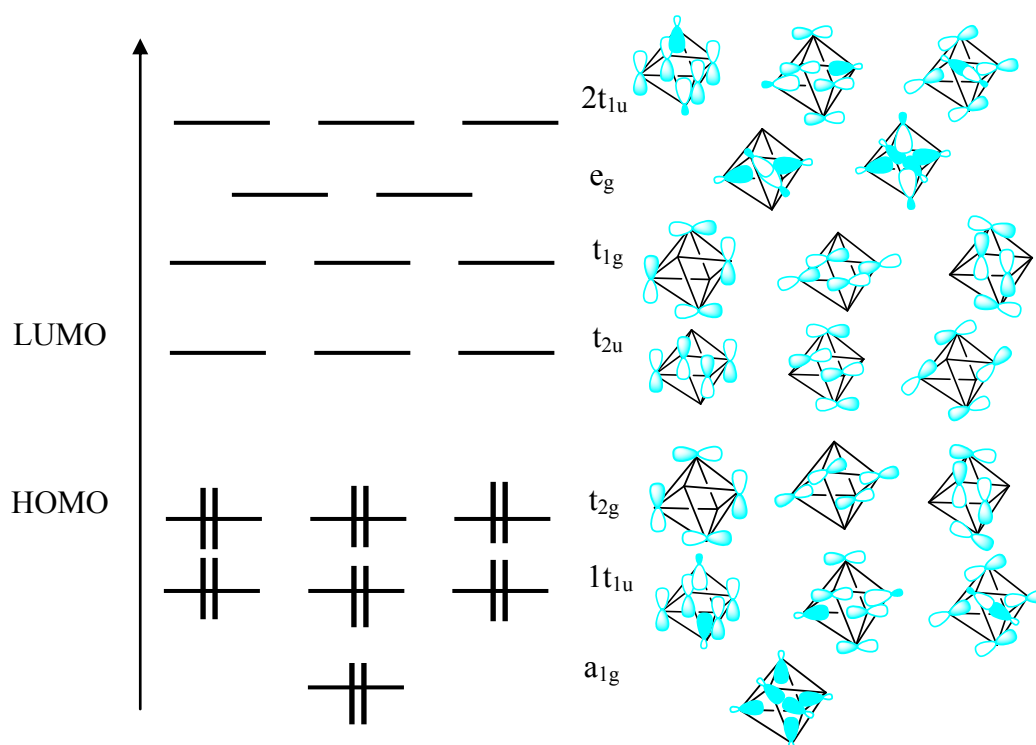
L'un de nos objectifs dans cette étude théorique, est la description de la structure électronique et moléculaire de l'octaèdre  $B_6H_6^{2-}$  qui est modérément stable dans la phase condensée [17]. Sa structure octaédrique a été confirmée par diffraction des RX à partir de ses sels [18, 19], et par la spectroscopie RMN [20]. Pour des raisons de comparaison le cluster  $B_6H_6^{2-}$  de symétrie  $O_h$  à été utilisé comme point de départ. Il contient 26 électrons ou 13 PES. Parmi celles-ci, 6 paires sont utilisées pour former six liaisons B-H à deux centres et deux électrons, et les 7 paires restantes sont engagées dans la cage du cluster. On considère le B hybridé sp avec une hybride impliquée dans la liaison B-H, ce qui laisse l'hybride restante dirigée vers le centre du cluster en plus de deux orbitales p:



Les hybrides sp de différents atomes de B se combinent en phase pour former une orbitale à 6 centres fortement liante:

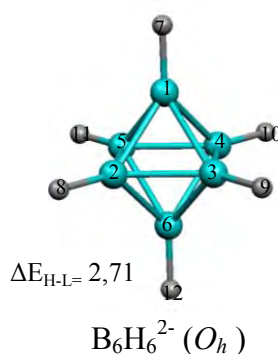


Les 12 orbitales p (deux sur chacun des six atomes de B) s'associent pour former 6 orbitales liantes et 6 orbitales anti-liantes comme montré sur le diagramme suivant:



**Schéma.1** : Diagramme des OM pour le cluster  $B_6H_6^{2-}$

L'optimisation de la géométrie du cluster  $B_6H_6^{2-}$  de symétrie  $O_h$  (Figure 1), montre que toutes les liaisons B-B sont équivalentes, et elles sont de l'ordre de 1.746Å, les distances des liaisons B-H calculées de l'ordre de 1.213Å sont comparables à celles trouvées expérimentalement. L'analyse NBO [21] (Tableau 2), montre que les atomes de bore et d'hydrogène possèdent des charges négatives de l'ordre de -0.279 et -0.054, respectivement.

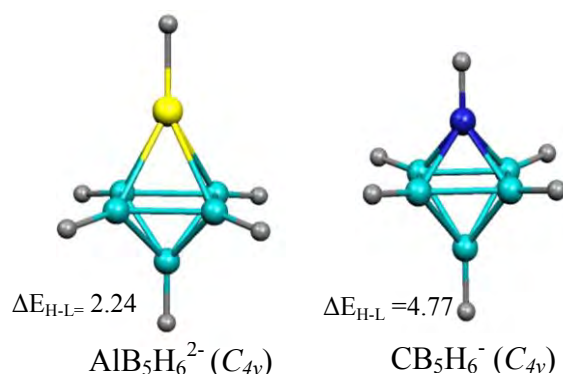


**Figure. 1:** Géométrie optimisée du cluster  $B_6H_6^{2-}$ .  $\Delta E_{H-L}$  est la différence d'énergie HOMO-LUMO

### 2.1.2. Clusters mono-substitués $AlB_5H_6^{2-}$ et $CB_5H_6^-$

La substitution d'un atome de bore dans le cluster  $B_6H_6^{2-}$ , par un atome d'aluminium ou par un atome de carbone, en s'appuyant sur le principe de l'analogie isolobale donne respectivement les clusters  $AlB_5H_6^{2-}$  et  $CB_5H_6^-$  de symétrie  $C_{4v}$ .

Pour les clusters closo-monocarborane de la série  $B_6H_6^{2-}$ , seulement le cluster protoné  $CB_5H_7$  a été isolé [22]. Les données énergétiques et structurales des clusters  $AlB_5H_6^{2-}$  et  $CB_5H_6^-$  qui sont isoélectroniques au cluster  $B_6H_6^{2-}$  sont représentés sur la Figure 2.



**Figure .2 :** Géométrie optimisée des clusters  $AlB_5H_6^{2-}$  et  $CB_5H_6^-$

Dans des structures pareilles, les atomes d'aluminium et de carbone peuvent occuper un seul site tétracoordiné, lors de la substitution d'un atome de bore, puisque tous les sites sont équivalents par la symétrie  $C_{4v}$ .

**Tableau 1 :** Distance interatomiques en Å calculées au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) pour les clusters  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{2-m}$  [ $n=6$  et  $m=1,2$ ].

Distances( Å)	$B_6H_6^{2-}$	$AlB_5H_6^{2-}$	$1,2-Al_2B_4H_6^{2-}$	$CB_5H_6^{-1}$	$1,6-C_2B_4H_6$
1-2	4.1 6	2.156	2.452	1.641	1.636
1-3	4.1 6	2.156	2.328	1.641	1.636
1-4	4.1 6	2.156	2.168	1.641	1.636
1-5	4.1 6	2.156	2.328	1.641	1.636
2-3	4.1 6	1.812	2.328	1.733	1.726
2-5	4.1 6	1.812	2.328	1.733	1.726
3-4	4.1 6	1.812	1.725	1.733	1.726
4-5	4.1 6	1.812	1.725	1.733	1.726
2-6	4.1 6	1.721	2.168	1.737	1.636
3-6	4.1 6	1.721	1.725	1.737	1.636
4-6	4.1 6	1.721	1.738	1.737	1.636
5-6	4.1 6	1.721	1.725	1.737	1.636
1-7	1.212	1.635	1.639	1.077	1.073
2-8	4.4 2	1.209	1.639	1.188	1.172
3-9	4.4 2	1.209	1.205	1.188	1.172
4-10	4.4 2	1.209	1.207	1.188	1.172
5-11	4.4 2	1.209	1.205	1.188	1.172
6-12	4.4 2	1.205	1.207	1.191	1.073

### 2.1.2.1. Analyse des longueurs de liaisons

Les calculs DFT effectués sur le cluster  $AlB_5H_6^{2-}$  donnent des distances de liaisons Al-B, B-B et Al-H égales à 2.156, 1.812 et 1.635 Å, alors que celles des liaisons B-H sont de



1.205Å et 1.209Å, qui sont légèrement courtes par rapport à celles calculées pour le cluster  $B_6H_6^{2-}$  comme montré dans le Tableau 1.

On peut observer un allongement des liaisons B-B ce qui conduit à une décontraction de la cage cluster et à une distorsion de la structure  $AlB_5H_6^{2-}$ .

Les distances de liaisons B-B calculées de 1.733Å pour le cluster  $CB_5H_6^-$ , sont légèrement affectées par la substitution par le carbone, et deviennent courtes par rapport à celles de  $B_6H_6^{2-}$  (1.746 Å) et  $AlB_5H_6^{2-}$  (1.812 Å), ce qui conduit à une contraction de la cage du cluster mono carborane.

### 2.1.2.2. Analyse des charges NBO

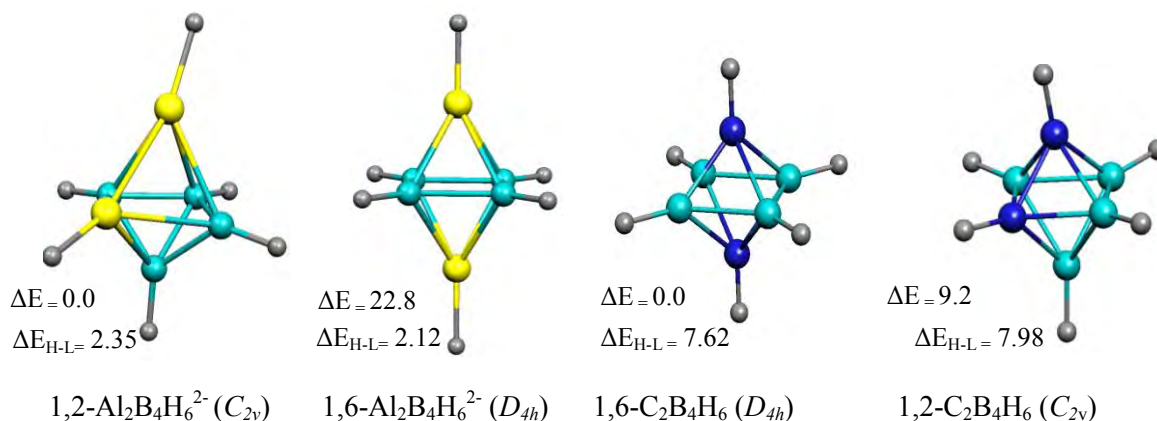
Nous pouvons remarquer à partir de l'examen des résultats du Tableau 2, que l'atome d'aluminium dans le cluster  $AlB_5H_6^{2-}$  est repéré par une forte charge positive (+0.730), les atomes de bore équatoriaux liés à l'atome d'aluminium sont chargés négativement (-0.446), montrant qu'il y a un transfert d'électrons de l'atome d'aluminium vers les atomes de bore adjacents, alors que la charge négative la moins importante (-0.372) est attribuée à l'atome  $B_6$  le plus loin de Al. Quand l'atome de bore est substitué par un carbone, la charge de l'hétéroatome devient négative (-0.675), ceci est en accord avec la règle de Gimarc, montrant ainsi un transfert d'électrons des atomes de bore adjacents (-0.071) vers l'atome de carbone, d'autre part l'atome de bore apical est repéré par une charge négative (-0.185).

**Tableau 2 :** charges atomique naturelles calculées au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) pour les clusters les plus stables  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{2-m}$  [ $n = 6$  et  $m = 1, 2$ ].

Centre	Cluster				
	$B_6H_6^{2-}$	$AlB_5H_6^{2-}$	$1,2-Al_2B_4H_6^{2-}$	$CB_5H_6^-$	$1,6-C_2B_4H_6$
1	-0.279	0.730	0.477	-0.675	-0.590
2	-0.279	-0.446	0.477	-0.071	0.125
3	-0.279	-0.446	-0.495	-0.071	0.125
4	-0.279	-0.446	-0.555	-0.071	0.125
5	-0.279	-0.446	-0.495	-0.071	0.125
6	-0.279	-0.372	-0.555	-0.185	-0.590
7	-0.054	-0.355	-0.356	0.227	0.269
8	-0.054	-0.049	-0.356	-0.016	0.036
9	-0.054	-0.049	-0.056	-0.016	0.036
10	-0.054	-0.049	-0.016	-0.016	0.036
11	-0.054	-0.049	-0.056	-0.016	0.036
12	-0.054	-0.024	-0.016	-0.016	0.269

### 2.1.3. Clusters di-substitués $\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_6^{2-}$ et $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$

Deux isomères ont été obtenus comme énergies minimales, pour chacune des structures  $\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_6^{2-}$  et  $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ , à l'issue de la substitution de deux atomes de bore par deux atomes d'aluminium ou deux atomes de carbone, respectivement, comme montré sur la Figure 3.



**Figure 3 :** Géométries optimisées des clusters  $\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_6^{2-}$  et  $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$

Pour les structures d'aluminium, l'énergie la plus basse correspond à l'isomère 1,2- $\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_6^{2-}$  avec une différence d'énergie de 22.8 kcal/mol par rapport à 1,6- $\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_6^{2-}$ , alors que pour les structures de carbone la différence énergétique entre les deux isomères est de 9.2 kcal/mol en faveur de 1,6- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ . Cette tendance est en bon accord avec les données expérimentales [23] et les calculs théoriques précédents, effectués en méthode HF et MP2 [24].

La mesure thermodynamique de la stabilité moléculaire est H, qui donne l'enthalpie du composé par rapport à l'état de référence de ses éléments constitutifs dans les conditions standards. Ainsi, les données thermodynamiques obtenues par nos calculs DFT nous permettent d'établir l'ordre de stabilité entre les différents isomères comme rassemblés dans le Tableau 3.

**Tableau 3 :** Energie totale de liaisons (E), enthalpie (H) et énergie libre de Gibbs(G) en eV obtenues pour les isomères des clusters  $\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_6^{2-}$  et  $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ . Les énergies relatives entre parenthèses sont données (en kcal/mol).

	1,2- $\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_6^{2-}$	1,6- $\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_6^{2-}$	1,2- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$	1,6- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$
E	-15994.67 (0.0)	-15993.68 (22.8)	-4874.02 (9.2)	-4874.42 (0.0)
H	-15994.44 (0.0)	-15993.43 (23.3)	-4873.85 (9.2)	-4874.25 (0.0)
G	-15995.48 (0.0)	-15994.46 (23.5)	-4874.74 (8.5)	-4875.11 (0.0)

### 2.1.3.1. Analyse des longueurs de liaisons

À partir des résultats du Tableau 1, nous pouvons constater que les distances de liaisons Al–B optimisées sont dans l'intervalle 2.168–2.328 Å, qui sont considérablement longues que celles calculées pour  $AlB_5H_6^{2-}$ , tandis que les distances de liaisons B–B sont dans l'intervalle 1.725–1.738 Å, indiquant qu'il y a un raccourcissement par rapport à celles calculées pour  $AlB_5H_6^{2-}$ . Cependant, l'isomère le moins stable 1,6- $Al_2B_4H_6^{2-}$  dont les atomes d'aluminium sont éloignés l'un de l'autre ( $d_{Al...Al} = 3.363\text{Å}$ ), correspond à des longues liaisons B–B évaluées à 1.859 Å

La structure 1,6- $C_2B_4H_6$  qui correspond à deux atomes de carbone éloignés l'un de l'autre ( $d_{C...C} = 2.180\text{ Å}$ ) est calculée plus stable de 9.2 kcal/mol que l'isomère 1,2- $C_2B_4H_6$  présentant une liaison directe C–C. Les distances de liaisons B–C calculées de 1.636 Å sont courtes que celles du cluster monocaborane évaluées à 1.641Å, en plus des liaisons B–B entre les atomes de bore équatoriales calculées de 1.726 Å, qui sont relativement courtes, indiquant une légère compacité de la cage et mettant en évidence des interactions fortes pour cet isomère, en accord avec la rigidité de la cage des clusters carboranes. Les distances de liaisons B–H et C–H se raccourcissent, et elles sont renforcées par l'augmentation du nombre d'atomes de carbone.

### 2.1.3.2. Analyse des charges NBO

De toute évidence, les atomes d'aluminium préfèrent des positions voisines avec un minimum global atteint lorsqu'ils occupent les sites de charges positives maximales (+0.447) en opposition aux charges négatives des atomes de bore (-0.495) et (-0.555) comme illustré par le Tableau 2. Il est clair que les positions de plus faibles densités électroniques comparées à celles du bore, sont convenables pour l'aluminium. Les charges naturelles des atomes d'hydrogène liés aux atomes d'aluminium sont fortement négatifs (-0.356), tandis que les atomes d'hydrogène liés aux atomes de bore sont légèrement négatifs (-0.056) et (-0.016). Relativement, les atomes d'aluminium sont donneurs d'électrons, ils peuvent augmenter la densité électronique sur les atomes de bore en les rendant susceptibles aux attaques électrophiles.

En effet, la stabilité de l'isomère dépend de deux facteurs cruciaux : (i) la position des atomes d'aluminium dans la cage, (ii) le nombre de liaisons Al–B et Al–Al.

Inversement à ce que a été observé pour l'isomère d'aluminium, les atomes de carbone préfèrent être éloignés les uns des autres, portant le maximum de charge négative (-0.590),

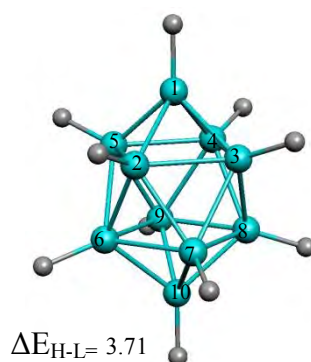
pendant que les quatre atomes de bore liés aux atomes de carbone acquièrent une charge positive (+0.125), expliquant une perte d'électron au profit des atomes de carbone. La distribution de charge est en bon accord avec la règle de stabilisation des charges topologiques. Les charges naturelles des hydrogènes liés aux atomes de carbone sont largement positives (+0.269) que ceux liés aux atomes de bore (+0.036). Clairement, le transfert des charges des atomes de bore et des atomes d'hydrogènes vers les atomes de carbone est renforcé avec l'augmentation des atomes de carbone. Donc la déstabilisation de 1,2- $C_2B_4H_6$  est due à la répulsion coulombienne des deux charges négatives adjacentes portées par les deux atomes de carbone occupant des positions moins favorables en terme de stabilisation de charge.

Par conséquent, la stabilité de l'isomère dépend de deux facteurs cruciaux; (i) la position des atomes de carbone dans la cage, (ii) le nombre de liaisons C-C.

## 2.2. Clusters à dix sommets

### 2.2.1. Clusters $B_{10}H_{10}^{2-}$

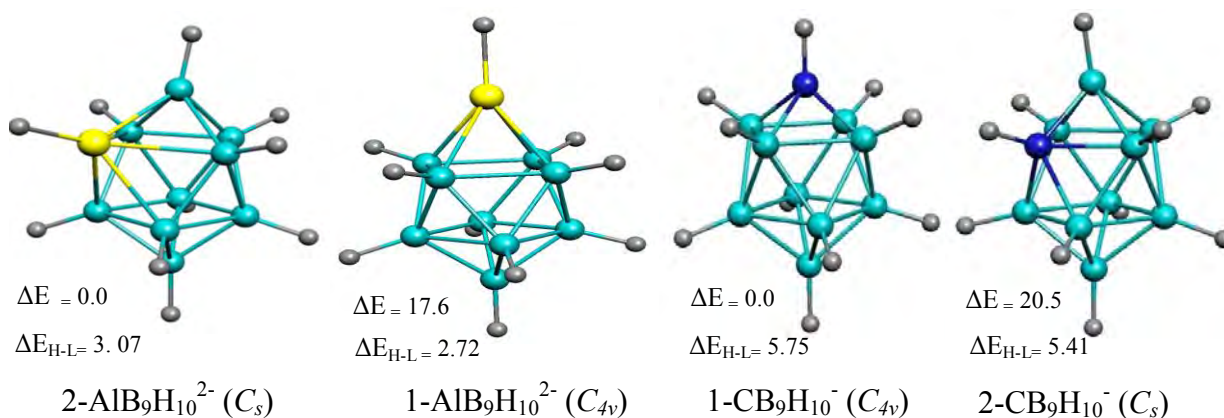
Le cluster  $B_{10}H_{10}^{2-}$  a été prédit théoriquement en 1954 [25] cinq ans avant sa synthèse [26]. Comme pour beaucoup de boranes semblables, il a fait l'objet de beaucoup de spéculation théorique. Sa structure peut être décrite comme étant un anti prisme carré bi-coiffé de symétrie  $C_{4v}$  composé de deux cycles à 4 atomes de bores (équatoriaux) décalés et deux atomes de bore coiffant les sommets (apicaux). L'optimisation de la géométrie de  $B_{10}H_{10}^{2-}$  (Figure 4), montre de courtes liaisons B–B évalués à 1.710 Å, entre les atomes de bore apicaux et équatoriaux, tandis que, les distances B–B dans les deux cycles sont de l'ordre de 1.855 Å et les longueurs de liaisons B–B inter-cycles sont de l'ordre de 1.826 Å comme donné dans le Tableau 4.



**Figure .4 :** Géométrie optimisée du cluster  $B_{10}H_{10}^{2-}$

### 2.2.2. Clusters mono- substitués $CB_9H_{10}^-$ et $AlB_9H_{10}^{2-}$

Les clusters  $AlB_9H_{10}^{2-}$  et  $CB_9H_{10}^-$  sont isoélectronique au cluster  $B_{10}H_{10}^{2-}$  dont les structures sont représentées sur la Figure 5.



**Figure. 5 :** Géométries optimisées des isomères des clusters  $AlB_9H_{10}^{2-}$  et  $CB_9H_{10}^-$ . L'énergie relative  $\Delta E$  en (kcal/mol) et  $\Delta E_{H-L}$  en (eV).

**Tableau 4** : Distance interatomiques en Å calculées au niveau B3LYP/6-311++G (d, p) pour les clusters  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{2-m}$  [ $n=6$  et  $m = 1, 2$ ].

Distances( Å)	$B_{10}H_{10}^{2-}$	2- $AlB_9H_{10}^{2-}$	1- $CB_9H_{10}^-$	2,3- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$	1,10- $C_2B_8H_{10}$
1-2	4.. 10	2.063	4.644	2.150	4.641
1-3	4.. 10	1.772	1.613	2.150	4.641
1-4	4.. 10	1.702	1.614	1.758	4.641
1-5	4.. 10	1.772	1.614	1.758	4.641
6-10	4.. 10	1.708	1.709	1.702	4.641
7-10	4.. 10	1.708	1.709	1.711	4.641
8-10	4.. 10	1.710	1.709	1.702	4.641
9-10	4.. 10	1.710	1.709	1.711	4.641
2-3	4.814	2.248	1.862	2.571	1.870
2-5	4.814	2.248	1.862	2.234	1.870
3-4	4.814	1.841	1.862	2.234	1.870
4-5	4.814	1.841	1.862	1.834	1.870
6-7	4.815	1.944	1.856	1.915	1.870
6-9	4.815	1.832	1.856	1.832	1.870
7-8	4.815	1.832	1.856	1.915	1.870
8-9	4.815	1.855	1.856	1.832	4.8.1
2-6	1.826	2.194	4.84.	2.203	4.846
2-7	1.826	2.194	4.84.	2.298	4.846
3-7	1.826	1.906	4.84.	. 298	4.846
3-8	4.8. 6	1.827	4.84.	2.203	4.846
4-8	1.826	1.816	4.84.	1.892	4.846
4-9	1.826	1.816	4.84.	1.814	4.846
5-6	1.826	1.906	4.84.	1.892	4.846
5-9	1.826	1.827	4.84.	1.814	4.846

Pour le cluster  $B_{10}H_{10}^{2-}$ , on distingue deux types d'atomes de bore: les deux atomes apicaux situés sur l'axe  $C_4$  sont tétracoordonnés et les huit atomes équatoriaux sont pentacoordinés. Ainsi, deux isomères sont possibles pour  $AlB_9H_{10}^{2-}$  et  $CB_9H_{10}^-$ . Les structures 1- $AlB_9H_{10}^{2-}$ , 2- $AlB_9H_{10}^{2-}$ , 1- $CB_9H_{10}^-$  et 2- $CB_9H_{10}^-$  ont été identifiées comme des minimums de l'énergie. 1- $CB_9H_{10}^-$  est le seul isomère qui a été synthétisé [27], et confirmé par la diffraction des rayons X [28]. Pour la structure  $AlB_9H_{10}^{2-}$ , les calculs DFT ont montré la préférence de l'isomère 2- $AlB_9H_{10}^{2-}$  présentant un écart énergétique de 17.6 kcal/mol par rapport à 1- $AlB_9H_{10}^{2-}$  comme montré clairement dans le Tableau 5.

**Tableau 5** : Energie total des liaisons (E), enthalpie (H) et énergie libre de Gibbs(G) en eV obtenues pour les isomères des clusters  $Al_2B_4H_6^{2-}$  et  $C_2B_4H_6$ . Les énergies relatives entre parenthèses sont données (en kcal/mol).

	1- $AlB_9H_{10}^{2-}$	2- $AlB_9H_{10}^{2-}$	1- $CB_9H_{10}^-$	2- $CB_9H_{10}^-$
E	-12845.37 (17.6)	-12846.14 (0.0)	-7288.14 (0.0)	-7287.25 (20.5)
H	-12845.11 (17.6)	-12845.88 (0.0)	-7287.92 (0.0)	-7287.02 (20.8)
G	-12846.19 (18.5)	-12846.99 (0.0)	-7288.92 (0.0)	-7288.07 (19.6)

L'isomère le plus stable correspond à celui dont l'atome d'aluminium est plus connecté avec la plus grande charge positive (+1.066), contrairement aux charges négatives des atomes de bores adjacents, ainsi de ceux non adjacents (Tableau 6). Inversement à la structure d'aluminium, l'isomère 1-CB<sub>9</sub>H<sub>10</sub><sup>-</sup> est calculé plus stable de 20.5 kcal/mol que 2-CB<sub>9</sub>H<sub>10</sub><sup>-</sup> comme montré dans le Tableau 5, où les valeurs des enthalpies H sont en accord avec cette tendance. De même que la précédente série étudiée des mono- et di-carboranes, l'atome de carbone préfère des sites moins connectées situées sur l'axe C<sub>4</sub> portant la plus grande charge négative (-0.752), contrairement aux atomes de bore liés aux atomes de carbone qui acquièrent une faible charge positive (+0.049), alors que les atomes de bores non adjacents portent une charge négative de -0.171 et -0.199. Encore une fois, les calculs réalisés donnent des résultats en accord avec les règles de Gimarc et Williams.

L'atome de carbone est relativement électro-attracteur, il peut réduire la densité électronique des atomes de bore en les rendant plus susceptibles aux attaques nucléophiles.

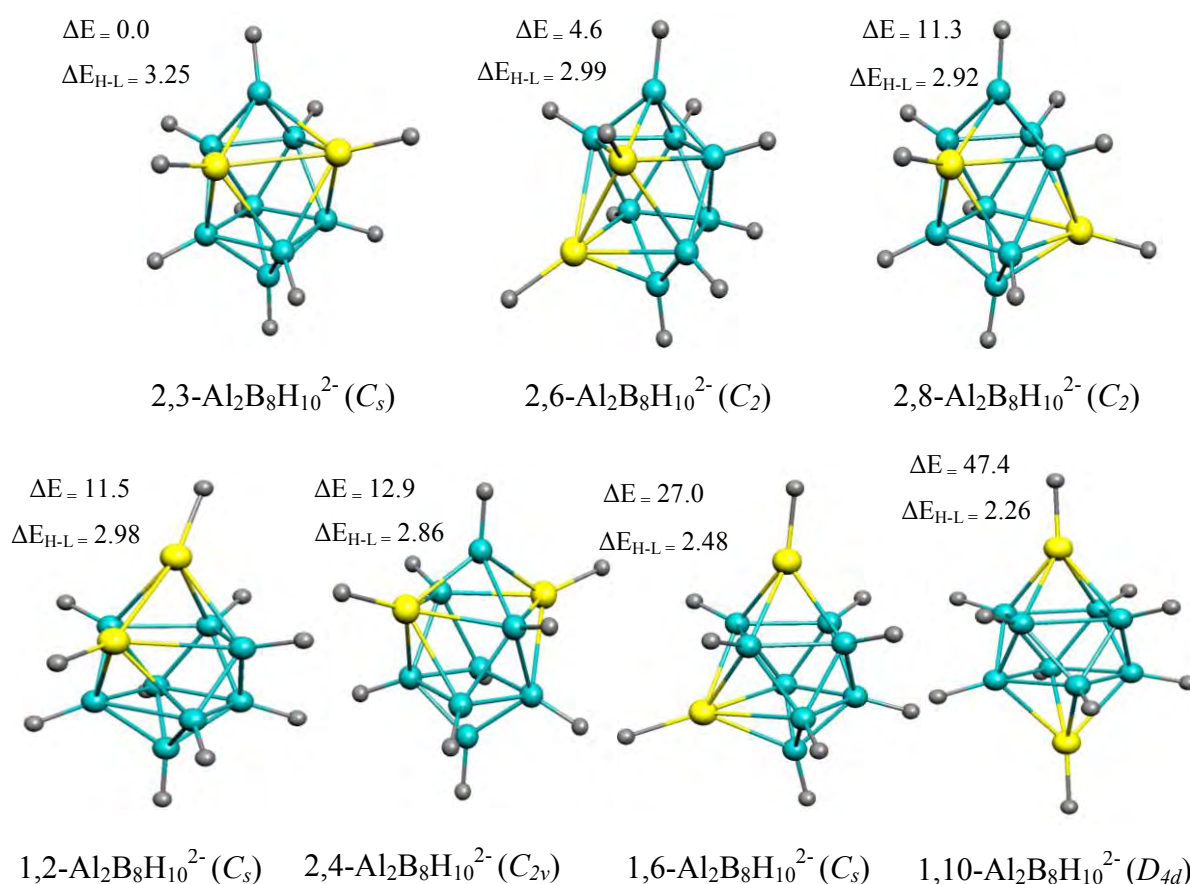
**Tableau 6 :** charges atomique naturel calculées au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) pour les clusters les plus stables  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{2-m}$  [ $n=10$  et  $m =1,2$ ].

Centre	Cluster				
	B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> <sup>2-</sup>	AlB <sub>9</sub> H <sub>10</sub> <sup>2-</sup>	2,3-Al <sub>2</sub> B <sub>8</sub> H <sub>10</sub> <sup>2-</sup>	CB <sub>9</sub> H <sub>10</sub> <sup>-</sup>	1,10- C <sub>2</sub> B <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
1	-0.296	-0.549	-0.732	-0.752	-0.707
2	-0.165	1.066	0.894	0.049	0.056
3	-0.165	-0.277	0.894	0.049	0.056
4	-0.165	-0.207	-0.329	0.049	0.056
5	-0.165	-0.277	-0.329	0.049	0.056
6	-0.165	-0.372	-0.366	-0.171	0.055
7	-0.165	-0.372	-0.525	-0.171	0.055
8	-0.165	-0.167	-0.366	-0.171	0.055
9	-0.165	-0.167	-0.172	-0.171	0.055
10	-0.296	-0.289	-0.290	-0.199	-0.706
11	-0.014	-0.004	-0.010	0.261	0.292
12	-0.008	-0.333	-0.332	0.014	0.048
13	-0.008	-0.017	-0.332	0.014	0.048
14	-0.008	0.005	0.001	0.014	0.048
15	-0.008	-0.017	0.001	0.014	0.048
16	-0.008	-0.003	0.005	0.027	0.048
17	-0.008	-0.003	-0.010	0.027	0.048
18	-0.008	-0.004	0.005	0.027	0.048
19	-0.008	-0.004	0.002	0.027	0.048
20	-0.014	-0.011	-0.007	0.017	0.292

### 2.2.3. Clusters di-substitués $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ et $\text{Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$

Le dicarba-borane a été largement étudié, théoriquement [29, 30] et expérimentalement [31–33], pendant que, selon nos connaissances, l'espèce  $\text{Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$  n'a pas été caractérisé expérimentalement. Dans cette partie de ce travail, on essaiera de donner un profond aperçu en ce qui concerne le remplacement des atomes de bore par ceux du carbone ou d'aluminium afin d'établir une étude comparative.

Selon la position des hétéroatomes (Al ou C) dans la cage du cluster, sept isomères ont été optimisés comme des minimums de l'énergie pour chaque type de structure comme représenté sur les Figure 6 et 7.



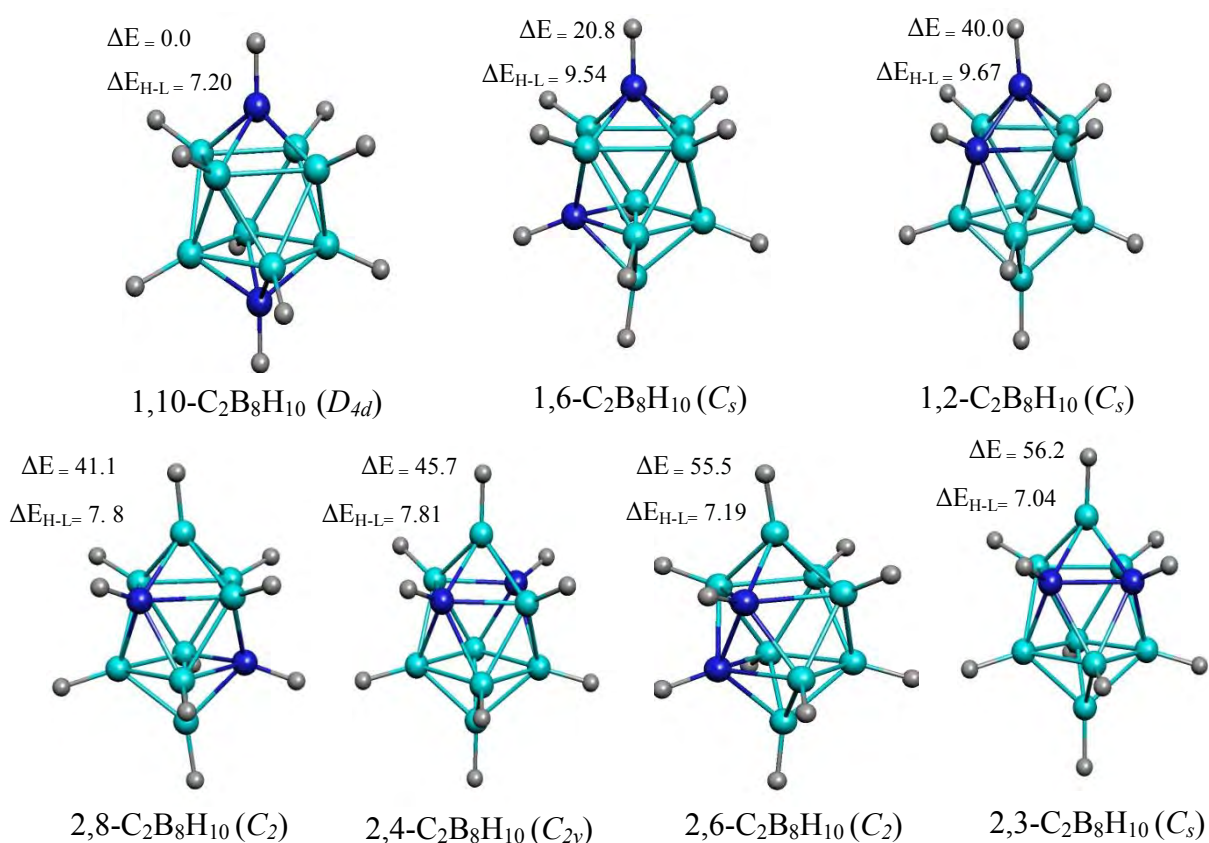
**Figure. 6:** Géométries optimisées des isomères du cluster  $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ . L'énergie relative  $\Delta E$  en (kcal/mol) et  $\Delta E_{\text{H-L}}$  en (eV)

pour les structures  $\text{Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , il est important de noter que l'isomère 2,3- $\text{Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$  de symétrie  $C_s$  est calculé plus stable que les isomères 2,6- $\text{Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , 2,8- $\text{Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , 1,2- $\text{Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , 2,4- $\text{Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , 1,6- $\text{Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$  et 1,10- $\text{Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$  de 4.6, 11.3, 11.5, 12.9, 27.0



et 47.4 kcal/mol, respectivement, en accord avec l'ordre de stabilité donné par les valeurs des enthalpies rassemblées dans le Tableau 7

Il est utile de mentionner que cet ordre de stabilité se réduit par l'augmentation des interactions B–B ou Al–B, pendant que les interactions Al–Al offrent une meilleure stabilité au cluster. L'isomère le plus stable correspond à des atomes d'Al adjacents occupants les sites les plus connectés appartenant au même cycle équatorial à quatre sommets avec une distance de liaison Al–Al égale à 2.571 Å, pendant que les distances de liaisons B–B entre les atomes de bore apical-équatorial subissent des raccourcissements et des allongement (1.702 et 1.758 Å), la même tendance est observée avec les distances de liaisons B–B équatorial – équatorial (1.832 et 1.915 Å) et celles entre les deux cycles (1.814 et 1.892 Å) comparées à celles du cluster  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ . Les distances de liaisons Al–B optimisées dans la gamme de 2.150–2.298 Å conduit à une contraction de la cage du cluster. L'isomère 1,10- $\text{Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$  présentant des positions éloignées pour les atomes d'Aluminium, est le moins stable ( $d_{\text{Al}\dots\text{Al}} = 4.723$  Å).



**Figure. 7:** Géométries optimisées des isomères du cluster  $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ . L'énergie relative  $\Delta E$  en (kcal/mol) et  $\Delta E_{\text{H-L}}$  en (eV)

**Tableau 7 :** Energie totale de liaisons (E), enthalpie (H) et énergie libre de Gibbs(G) en (eV) obtenues pour les isomères du cluster  $Al_2B_8H_{10}^{2-}$ .

	2,3- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$	2,6- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$	2,8- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$	1,2- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$	2,4- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$	1,6- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$	1,10- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$
E	-18767.28 (0.0)	-18767.08 (4.6)	-18766.79 (11.3)	-18766.78 (11.5)	-18766.72 (12.9)	-18766.11 (27.0)	-18765.21 (47.4)
H	-18766.99 (0.0)	-18766.78 (4.8)	-18766.50 (11.2)	-18766.48 (11.8)	-18766.42 (13.1)	-18765.81 (27.2)	-18764.89 (48.4)
G	-18768.16 (0.0)	-18767.95 (4.8)	-18767.67 (11.3)	-18767.68 (11.1)	-18767.59 (13.1)	-18767.00 (26.8)	-18766.07 (48.2)

Les énergies relatives entre parenthèses sont données (en kcal/mol)

En revanche, l'isomère 1,10- $C_2B_8H_{10}$  avec des positions d'atomes de carbones éloignées ( $d_{C...C}$  égale 3.345 Å) est le plus stable montrant que les positions adjacentes pour les atomes de carbone sont défavorables. Cette situation confère la plus grande charge négative (-0.707) aux atomes de carbone contrairement aux charges positives portées par les atomes de bore (+0.056), tandis que les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone acquièrent des charges plus positives (+0.292) que celles liés aux atomes de bore (+0.048) comme illustré dans le Tableau 6.

Les différentes structures des isomères de  $C_2B_8H_{10}$  sont représentées sur la Figure 7, ou l'isomère 1,10- $C_2B_8H_{10}$  est calculé plus stable que les isomères 1,6- $C_2B_8H_{10}$ , 1,2- $C_2B_8H_{10}$ , 2,8- $C_2B_8H_{10}$ , 2,4- $C_2B_8H_{10}$ , 2,6- $C_2B_8H_{10}$  et 2,3- $C_2B_8H_{10}$  de 20.8, 41.0, 41.1, 45.7, 55.5 et 56.2 kcal/mol, respectivement en accord avec l'ordre de stabilité donné par les valeurs des enthalpies rassemblées dans le Tableau 8. On peut observer clairement, que les structures avec des interactions directes C-C sont moins favorables. Ces résultats sont en accord avec la règle empirique, autant que tous les atomes de carbone sont placés dans des sites moins coordonnées et non adjacents, inversement à ceux d'aluminium. Il est clair que les atomes de bore liés directement aux atomes de carbone sont plus positifs que ceux liés indirectement. Les résultats obtenus montrent des tendances diamétralement opposées entre l'élément carbone et aluminium en ce qui concerne les positions et les charges atomiques.

**Tableau 8:** Energie totale de liaisons (E), enthalpie (H) et énergie libre de Gibbs(G) en eV obtenues pour les isomères des clusters  $Al_2B_8H_{10}^{2-}$ .

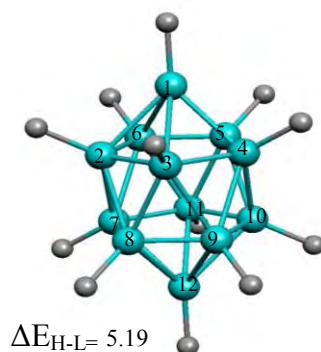
	1,10- $C_2B_8H_{10}$	1,6- $C_2B_8H_{10}$	1,2- $C_2B_8H_{10}$	2,8- $C_2B_8H_{10}$	2,4- $C_2B_8H_{10}$	2,6- $C_2B_8H_{10}$	2,3- $C_2B_8H_{10}$
E	-7646.29 (0.0)	-7645.39 (20.8)	-7644.56 (40.0)	-7644.51 (41.1)	-7644.31 (45.7)	-7643.88 (55.5)	-7643.85 (56.2)
H	-7646.07 (0.0)	-7645.17 (20.8)	-7644.34 (40.0)	-7644.28 (41.3)	-7644.08 (46.0)	-7643.65 (55.8)	-7643.62 (56.5)
G	-7647.06 (0.0)	-7646.20 (19.8)	-7645.38 (38.7)	-7645.31 (40.4)	-7645.11 (45.0)	-7644.68(54.9)	-7644.67 (55.1)

Les énergies relatives entre parenthèses sont données (en kcal/mol)

## 2.3. Clusters à douze sommets

### 2.3.1. Clusters $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$

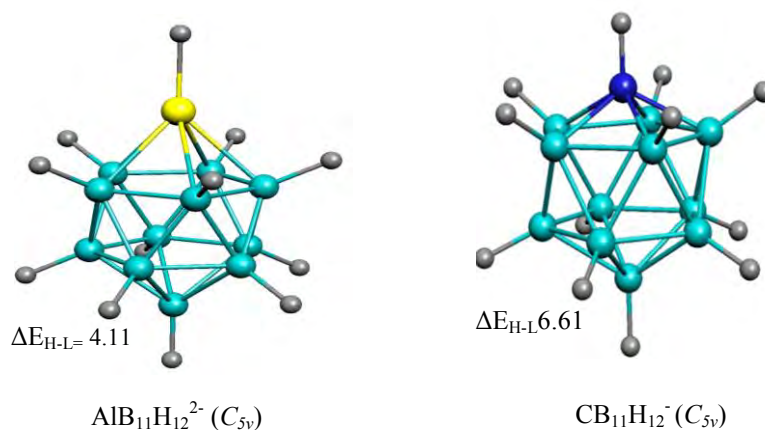
L'anion closo-dodecaborane  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  a été préparé et isolé par Pitochelli et Hawthorne [34]. Tous les atomes de bore dans l'icosaèdre  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  (Figure 8), sont équivalents, indiscernables, et occupants des sites penta-coordinés avec une distribution de charge uniforme. Les distances de liaisons B–B et B–H calculées de 1.793 et 1.200 Å, comme illustré dans le Tableau 9 sont légèrement plus longues et plus courtes que celles trouvées expérimentalement de 1.780 et 1.120 Å, respectivement.



**Figure 8:** Géométrie optimisée du cluster  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  ( $D_{5d}$ )

### 2.3.2. Clusters mono-substitués $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$ et $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^{-}$

La substitution d'un seul atome de B par celui d'Al ou de C donne uniquement, un isomère pour chacune des deux structures  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$  et  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^{-}$ , respectivement (Figure 9).



**Figure 9:** Géométries optimisées des clusters  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$  et  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^{-}$

Le composé  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^{-}$  a été synthétisé et est caractérisé par son spectre RMN du bore 11 [35] et développé dans la dernière décennie [36–41]. Le cluster  $\text{Al}(\text{CH}_3)\text{B}_{11}\text{H}_{11}^{2-}$  est le seul isomère iso structural au cluster  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$  qui a été synthétisé et caractérisé [16].

**Tableau 9** : Distance interatomiques en Å calculées au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) pour les clusters les plus stables  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{m-2}$  [ $n=12$  et  $m = 1, 2$ ].

liaisons	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$AlB_{11}H_{12}^{2-}$	$CB_{11}H_{12}^-$	1,2- $Al_2B_{10}H_{10}^{2-}$	1,12- $C_2B_{10}H_{12}$
1-2	1.793	2.162	1.716	2.490	1.716
1-3	1.793	2.163	1.716	2.290	1.718
1-4	1.793	2.163	1.716	2.168	1.718
1-5	1.793	2.162	1.716	2.168	1.716
1-6	1.792	2.162	1.716	2.290	1.717
2-3	1.794	1.866	1.789	2.290	1.795
2-6	1.793	1.866	1.789	2.290	1.795
3-4	1.793	1.865	1.789	1.844	1.796
4-5	1.794	1.866	1.789	1.875	1.795
5-6	1.793	1.866	1.789	1.844	1.795
7-8	1.794	1.796	1.796	1.875	1.795
8-9	1.793	1.795	1.796	1.780	1.795
9-10	1.793	1.795	1.796	1.788	1.795
10-11	1.794	1.796	1.796	1.788	1.795
7-11	1.793	1.796	1.796	1.780	1.796
7-12	1.793	1.790	1.792	1.783	1.718
8-12	1.793	1.790	1.792	1.783	1.716
9-12	1.792	1.789	1.792	1.788	1.717
10-12	1.793	1.790	1.792	1.790	1.716
11-12	1.793	1.790	1.792	1.788	1.718
2-7	1.793	1.786	1.780	2.168	1.770
2-8	1.793	1.786	1.780	2.168	1.770
3-8	1.793	1.787	1.779	1.844	1.770
3-9	1.793	1.786	1.778	1.791	1.770
4-9	1.793	1.786	1.778	1.780	1.770
4-10	1.793	1.787	1.779	1.783	1.770
5-10	1.793	1.786	1.780	1.783	1.770
5-11	1.793	1.786	1.780	1.780	1.770
6-7	1.793	1.786	1.780	1.844	1.770
6-11	1.793	1.786	1.780	1.791	1.770
1-H	1.200	1.611	1.078	1.616	1.077
2-H	1.200	1.204	1.185	1.616	1.176
3-H, 6-H	1.200	1.204	1.185	1.204	1.176
4-H, 5-H	1.200	1.204	1.185	1.203	1.176
7-H, 8-H	1.200	1.200	1.188	1.203	1.176
9-H, 11-H	1.200	1.200	1.188	1.199	1.176
10-H	1.200	1.200	1.188	1.198	1.176
12-H	1.200	1.199	1.189	1.198	1.077

### 2.3.2.1. Analyse des longueurs de liaisons

Les distances de liaisons B–B calculées de 1.865Å et 1.866Å entre les atomes de bore du cycle à cinq sommets, liés à l'atome d'Al sont comparables à celles observées expérimentalement allant de 1.815 à 1.856 Å. Ces distances B–B subissent un allongement important comparées à celles de  $B_{12}H_{12}^{2-}$  (1.793 Å), conduisant ainsi, à une expansion de la

cage du cluster, tandis que les distances de liaisons B–H restent presque, inchangées. En outre, les distances de liaisons Al–B calculées de 2.162Å et 2.163Å sont en très bon accord avec celles obtenues expérimentalement, dans la gamme 2.131–2.140 Å. Pour le cluster  $CB_{11}H_{12}^-$ , les distances de liaisons C–B calculées de 1.716 Å, sont un peu plus longues que celles de  $CB_5H_6^-$  et  $CB_9H_{10}^-$  qui sont de l'ordre de 1.641 et 1.614 Å, respectivement. Cependant, les distances de liaisons B–B sont comparables à celles de  $B_{12}H_{12}^{2-}$  et n'ayant pas subi de changements remarquables, contrairement à celles de B–H qui se raccourcissent comme montré dans le Tableau 9.

### 2.3.2.2. Analyse des charges NBO

On remarque que l'atome d'Al porte la plus grande charge positive (+1.169), montrant une perte d'électrons en faveur des cinq atomes de bore, auxquels ils sont liés et qui sont identifiés par des charges négatives -0.374 et -0.375, inversement, les atomes de bore non liés à Al acquièrent de faible charge négative égale à -0.176 (Tableau 10).

**Tableau 10:** charges atomiques naturels calculées au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) pour les clusters les plus stables  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{m-2}$  [ $n=6$  et  $m=1,2$ ].

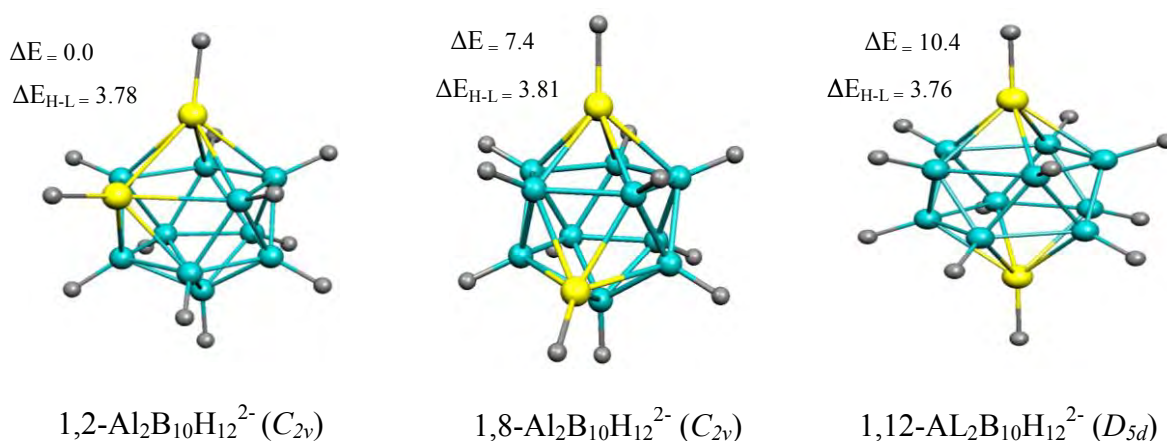
Numero d'atome	Cluster				
	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$AlB_{11}H_{12}^{2-}$	$1,2-Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$	$CB_{11}H_{12}^-$	$1,12-C_2B_8H_{10}$
1	-0.173	1.169	0.876	-0.652	-0.627
2	-0.171	-0.375	0.876	-0.004	-0.001
3	-0.171	-0.374	-0.469	-0.004	0.001
4	-0.171	-0.374	-0.387	-0.004	0.001
5	-0.171	-0.375	-0.387	-0.004	-0.001
6	-0.172	-0.374	-0.469	-0.004	0.001
7	-0.171	-0.176	-0.387	-0.166	0.001
8	-0.171	-0.175	-0.387	-0.166	-0.001
9	-0.172	-0.177	-0.189	-0.167	0.001
10	-0.171	-0.175	-0.181	-0.167	-0.001
11	-0.171	-0.176	-0.189	-0.166	0.001
12	-0.173	-0.182	-0.181	-0.141	-0.627
13 <sup>a</sup>	0.005	-0.323	-0.316	0.273	0.298
14	0.005	0.008	-0.316	0.029	0.066
15	0.005	0.008	-0.008	0.029	0.066
16	0.005	0.008	0.016	0.029	0.066
17	0.005	0.008	0.016	0.029	0.066
18	0.005	0.008	-0.008	0.029	0.066
19	0.005	0.008	0.016	0.039	0.066
20	0.005	0.008	0.016	0.039	0.066
21	0.005	0.008	0.014	0.039	0.066
22	0.005	0.008	0.015	0.039	0.066
23	0.005	0.008	0.014	0.039	0.066
24	0.005	0.010	0.015	0.033	0.298

Cependant, tous les atomes d'hydrogène portent des charges positives sauf celui lié à l'atome d'aluminium qui est repéré par une charge négative (-0.323). Ces résultats indiquent clairement un fort transfert d'électron de l'atome d'aluminium vers les atomes de bore et d'hydrogène. Nos calculs DFT effectués sur le seul monocarborane  $CB_{11}H_{12}^-$  de symétrie ( $C_{5v}$ ) attribuent une charge négative à l'atome de carbone (-0.652) et une faible charge négative (-0.004) pour les atomes de bore auxquels ils sont attachés, tandis que, les atomes de bore les plus loin acquièrent une charge relativement négative (-0.166).

### 2.3.3. Clusters di-substitués $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$ et $C_2B_{10}H_{12}$

La substitution deux atomes de B dans le cluster  $B_{12}H_{12}^{2-}$  par ceux d'aluminium ou de carbone donne lieu aux deux structures  $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$  et  $C_2B_{10}H_{12}$ , respectivement. Les clusters  $B_{12}H_{12}^{2-}$  et 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$  sont caractérisés expérimentalement [42, 43].

L'optimisation de géométrie de la structure  $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$  conduit à trois isomères identifiés comme des minimums d'énergies comme montré sur la Figure 10.



**Figure. 10:** Géométries optimisées des isomères du cluster  $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$ . L'énergie relative  $\Delta E$  en (kcal/mol) et  $\Delta E_{H-L}$  en (eV).

A partir du Tableau 9, les modifications des paramètres géométriques sont mises en évidence par l'élongation des liaisons B–B. L'isomère 1,2- $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$  est plus stable que 1,8- $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$  et 1,12- $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$  de 7.4 et 10.4 kcal/mol, respectivement, comme représenté clairement dans le Tableau 11, montrant la préférence des positions adjacentes pour les atomes d'aluminium avec une distance  $d_{Al-Al}$  égale 2.490 Å, conformément aux règles de Gimarc et Williams. Par conséquent, les distances de liaisons B–B calculées de 1.875 et 1.844 Å pour  $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$ , subissent un allongement important par rapport à celles de  $B_{12}H_{12}^{2-}$  de 1.793 Å et 1.794 Å conduisant ainsi, à une expansion de la cage cluster.

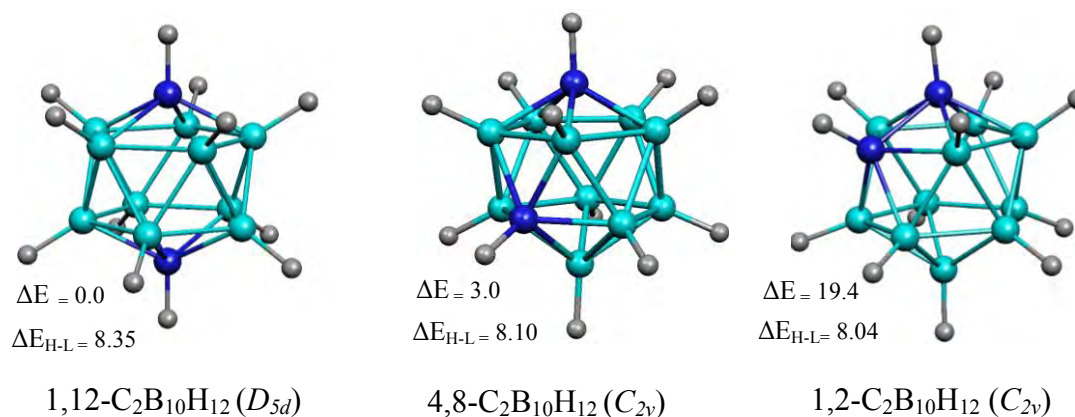


**Tableau 11:** Energie totale de liaisons (E), enthalpie (H) et énergie libre de Gibbs(G) en eV obtenues pour les isomères des clusters  $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$ . Les énergies relatives entre parenthèses sont données (en kcal/mol)

	1,2- $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$	1,8- $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$	1,12- $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$
E	-20154.48 (0.0)	-20154.16 (7.4)	-20154.03 (10.4)
H	-20154.17 (0.0)	-20153.85 (7.4)	-20153.73 (10.2)
G	-20155.37 (0.0)	-20155.04 (7.6)	-20154.92 (10.4)

Cette situation confirme la préférence des atomes d'aluminium occupant des sites de plus haute connectivité avec la plus grande charge positive +0.876, par contre les atomes de bore liés à Al atteignent des charges négatives -0.469 et -0.387, aussi les atomes de bore éloignés de ceux d'aluminium prennent des charges négatives, mais avec de faibles valeurs de 0.189 et -0.181.

Pour l'espèce  $C_2B_{10}H_{12}$ , trois isomères ont été identifiés comme des minimums de l'énergie à savoir; 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ , 1,8- $C_2B_{10}H_{12}$  et 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$ , qui se différencient par la position des atomes de carbone dans la cage du cluster carborane, comme montré sur la Figure 11.



**Figure. 11:** Géométries optimisées des isomères du cluster  $C_2B_{10}H_{12}$ .

L'énergie relative  $\Delta E$  en (kcal/mol) et  $\Delta E_{H-L}$  en (eV).

L'isomère 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$  est plus stable que 1,8- $C_2B_{10}H_{12}$  et 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$  de 3.0 et 19.4 kcal/mol, respectivement, comme illustré dans le Tableau 12, suivant l'ordre de stabilité établi aussi, par les valeurs des enthalpies H.

**Tableau 12:** Energie totale de liaisons (E), enthalpie (H) et énergie libre de Gibbs(G) en eV obtenues pour les isomères des clusters  $C_2B_{10}H_{12}$ . Les énergies relatives entre parenthèses sont données (en kcal/mol)

	1,12- $C_2B_{10}H_{12}$	1,8- $C_2B_{10}H_{12}$	1,2- $C_2B_{10}H_{12}$
E	-9031.78 (0.0)	-9031.65 (3.0)	-9030.94 (19.4)
H	-9031.55 (0.0)	-9031.42 (3.0)	-9030.70 (19.6)
G	-9032.60 (0.0)	-9032.49 (2.5)	-9031.76 (19.4)

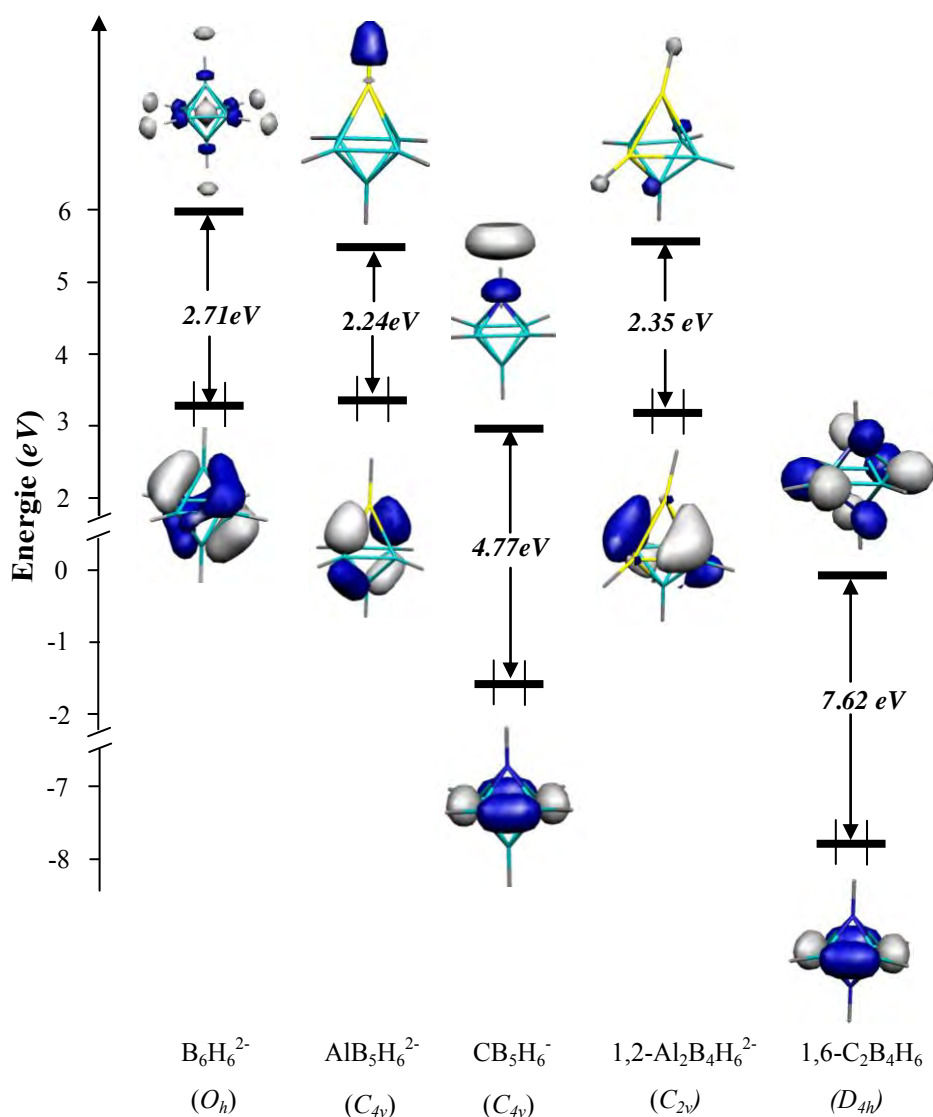
Ces tendances montrent la préférence des positions éloignées pour les atomes de carbone ( $d_{C-C}$  égale à 3.068 Å), en accord avec les règles de Gimarc et Williams. Nos calculs théoriques utilisant la base 6-311++G(d,p) au niveau DFT-B3LYP montrent une parfaite correspondance avec les données expérimentales obtenues par diffraction des rayons X [44], aussi comparable aux paramètres géométriques obtenues dans le cadre des études théoriques précédentes [29, 30]. En effet, les distances de liaisons C–B sont de l'ordre de 1.718 Å, pendant que les liaisons B–B appartenant à chaque cycle équatorial à cinq sommet sont de l'ordre de 1.796 Å sont légèrement longues que celles calculées entre les deux cycles à cinq sommet évaluées de 1.770 Å. Les distances de liaisons B–H calculées de 1.176 Å sont courtes par rapport à celles issues de l'expérience qui sont de l'ordre de 1.216 Å. Clairement, les atomes de carbone préfèrent les positions adjacentes, en fait le minimum global est atteint lorsqu'ils occupent les sites de charges négatives maximales. Pour l'isomère le plus stable, les deux atomes de carbone sont repérés par une charge négative importante -0.627, tandis que, des charges positives et négatives négligeables de +0.001 et -0.001 sont appropriées pour les atomes de bore. En outre, chaque atome d'hydrogène lié à un carbone atteint une grande charge positive +0.298 comparés à ceux liés aux atomes de bore, ayant des valeurs très faibles de +0.066.

### 3. Orbitales Moléculaires et Analyse de liaisons

Les écarts énergétiques HOMO-LUMO varient avec la stabilité chimique des molécules, ainsi, un grand écart confère une bonne stabilité thermodynamique à la molécule. Cette tendance est en très bon accord avec les valeurs calculées des enthalpies de formation H, qui mesure la stabilité moléculaire comme discuté précédemment.

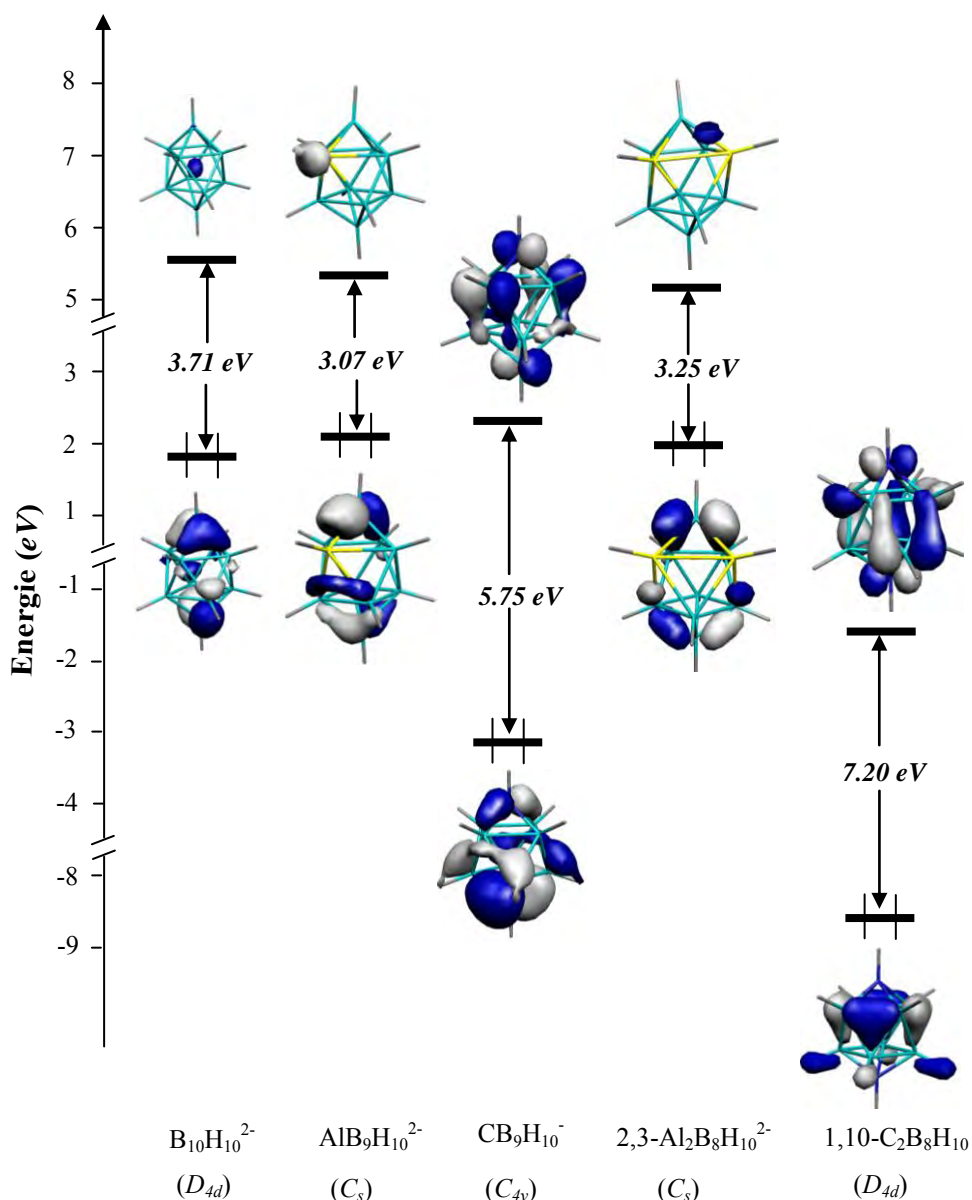
Dans toutes les espèces étudiées, les différentes liaisons sont assurées par l'implication des quatre orbitales de valence  $sp^3$  sur chaque sommet d'un atome selon un schéma délocalisé. Ces quatre orbitales se divisent en une orbitale externe utilisée pour former une liaison  $\sigma$  avec

l'hydrogène, deux paire équivalentes d'orbitales tangentiels internes utilisées pour former des liaisons à deux centres sur la surface de la cage du cluster [45], et une seule orbitale interne forme une seule liaison à plusieurs centres avec son analogue dans le centre de la cage du cluster. Les calculs DFT donnent lieu à de larges écarts HOMO–LUMO pour toutes les espèces étudiées  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ), allant de 2.71 jusqu'à 5.19 eV, comme montré par les diagrammes des OM schématisés sur les Figures 12, 13 et 14.



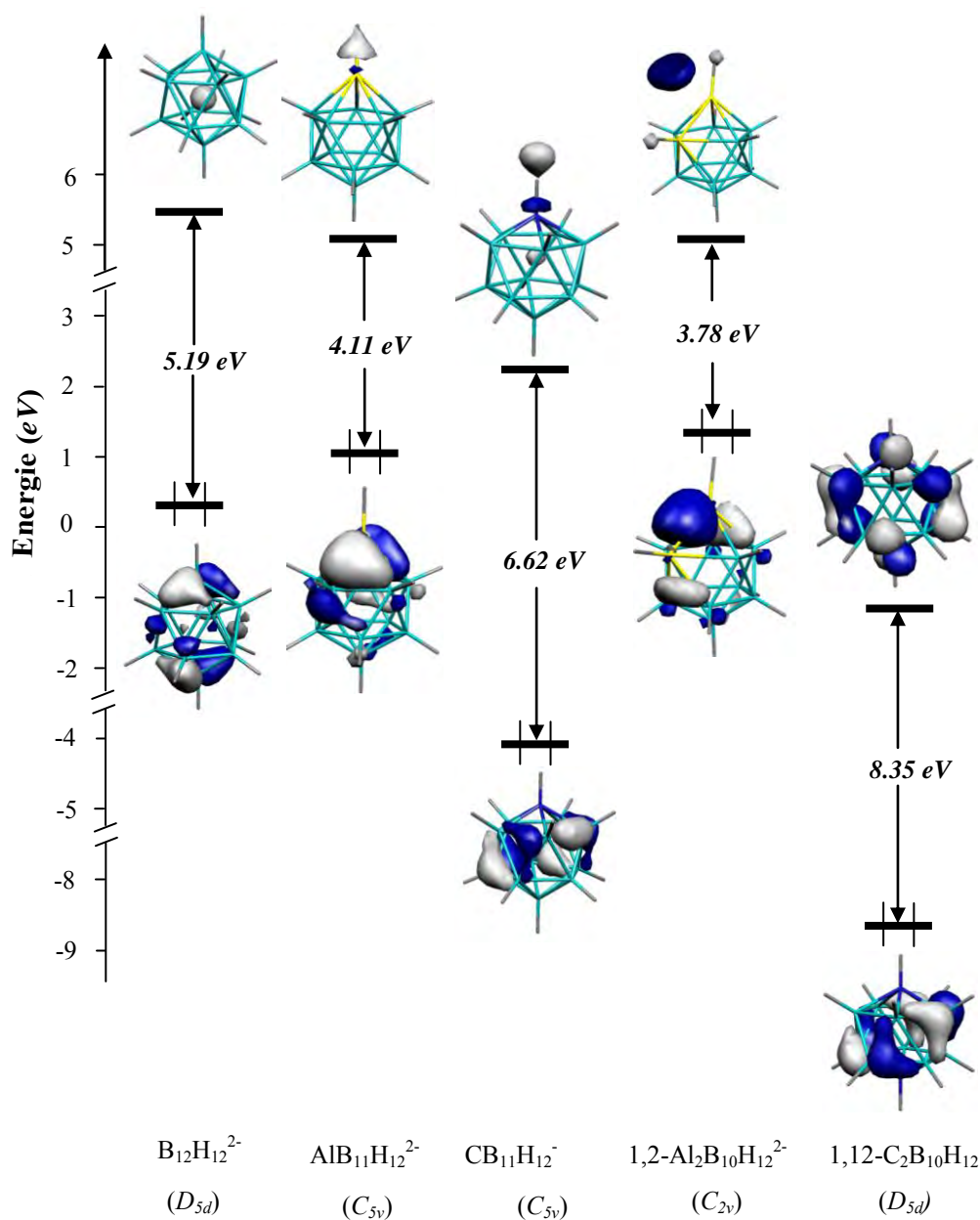
**Figure. 12:** Diagramme des OM pour les clusters  $B_6H_6^{2-}$ ,  $AlB_5H_6^{2-}$ ,  $CB_5H_6^-$ ,  $1,2-Al_2B_4H_6^{2-}$  et  $1,6-C_2B_4H_6$ .

Les atomes de bore, d'aluminium et de carbone poursuivent l'ordre croissant d'électronégativité suivant:  $Al < B < C$ , par la suite, la substitution d'un atome de bore par un



**Figure. 13:** Diagramme des OM pour les clusters  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $2-AlB_9H_{10}^{2-}$ ,  $1-CB_9H_{10}^-$ ,  $2,3-Al_2B_8H_{10}^{2-}$  et  $1,10-C_2B_8H_{10}$ .

atome d'aluminium provoque nécessairement une déstabilisation des OM occupées « liantes » et des OM vacantes « antiliantes », alors que pour son remplacement par un atome de carbone conduit obligatoirement à une stabilisation des OM occupées et vacantes. Clairement, on observe simultanément la stabilisation des HOMO et des LUMO à cause du remplacement progressif du bore par le carbone, où l'écart énergétique s'étale dans l'intervalle 7.20–8.35 eV, par conséquent, il se produit des abaissements des différentes énergies.



**Figure. 14:** Diagramme des OM pour les clusters  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ,  $AlB_{11}H_{12}^{2-}$ ,  $CB_{11}H_{12}^{-}$ ,  $1,2-Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$  et  $1,12-C_2B_{10}H_{12}$ .

Cela peut être expliqué par la différence d'électronégativité, où les orbitales atomiques du bore 2s et 2p se trouvent à haute énergie que celles du carbone, en accord avec la localisation des OM.

Pour les clusters  $C_mB_{n-m}H_n^{2-m}$ , les HOMO sont des orbitales  $\sigma$ B–B et  $\pi$  B–C fortement liantes, alors que les LUMO gardent le même caractère  $\sigma$ B–B liant, mais avec un caractère  $\pi$  B–C antiliant conduisant à un abaissement des énergies, comparées à celles de  $B_nH_n^{2-}$ , principalement causé par la contribution des OA de carbone, qui remplacent progressivement les OA de bore, comme montré par les OM sur les Figures 12, 13 et 14. Malgré la différence d'électronégativité entre l'aluminium et le bore, on peut observer que les HOMO de  $B_nH_n^{2-}$ ,  $AlB_{n-1}H_n^{2-}$  et  $Al_2B_{n-2}H_n^{2-}$  se trouvent approximativement dans le même niveau d'énergie, pendant que les LUMOs de  $AlB_{n-1}H_n^{2-}$  et  $Al_2B_{n-2}H_n^{2-}$  sont stabilisées au moins par 0.5eV que leurs homologues  $B_nH_n^{2-}$ .

Pour une valeur fixe de  $n$ , les écarts énergétiques HOMO–LUMO obéissent à l'ordre décroissant suivant:  $C_2B_nH_n > CB_{n-1}H_n^- > B_nH_n^{2-} > AlB_{n-1}H_n^{2-} > Al_2B_{n-2}H_n^{2-}$ . Cette séquence indique que les structures contenant un maximum d'atomes de C correspondent aux plus larges écarts énergétiques HOMO–LUMO, tandis que celles contenant un maximum d'atomes d'Al correspondent à des valeurs plus petites. Ainsi les HOMO se positionnent à de hautes énergies lorsqu'elles sont composées essentiellement d'orbitales atomiques de bore, toutefois elles gagnent de l'énergie lorsqu'elles sont remplacées par les atomes de carbone.

#### 4. Conclusion

Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales, la liaison chimique et la stabilité des clusters mixtes  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{m-2}$  ( $n = 6, 10, 12$  et  $m = 1, 2$ ) au moyen de la méthode DFT/B3LYP utilisant la base 6-311++G (d,p). La position relative de l'hétéroatome inséré comme le carbone ou l'aluminium dans la cage du polyèdre  $B_nH_n^{2-}$  et les charges délocalisées associées dans ces structures, sont essentielles pour déterminer la stabilité relative des clusters. Ainsi, la stabilité relative des isomères de position dans ces espèces closo étudiées dépend de la connectivité et les considérations de la stabilité des charges topologiques. Par conséquent, l'atome de carbone électronégatif préfère d'être dans des positions totalement opposés avec la plus basse connectivité et la plus grande densité de charge, au contraire, l'atome d'aluminium électropositif préfère des positions plus proches avec la plus haute connectivité et la plus faible densité de charge.

Les écarts énergétiques HOMO–LUMO montrent que les clusters étudiés possèdent une stabilité chimique en accord avec les valeurs des enthalpies H. On a montré que la plus part des clusters  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  devraient être assez „stable“ pour une éventuelles synthèse et une caractérisation structurale, stimulant plus d'études théoriques et expérimentales de ce type de clusters. Les écarts énergétiques HOMO–LUMO des clusters  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  correspondent aux plus petites valeurs comparés à celles des clusters  $B_nH_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{2-m}$ . Les diagrammes des OM montrent que les HOMO se situent à de hautes énergies quand elles sont constituées essentiellement des orbitales atomiques de bore, cependant elles acquièrent une énorme énergie lorsqu'elles sont remplacés par les orbitales atomiques de carbone donnant lieu à des écarts énergétiques HOMO–LUMO plus importants.

## Références

- [1] H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts (1954). Proc. R. Soc. A 224, 336.
- [2] H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts (1955). Proc. R. Soc. A 230, 110.
- [3] W. N. Lipscomb Boron hydrides (Benjamin, New York, 1967).
- [4] W. N. Lipscomb (1976). Science. 196, 1047.
- [5] L. G. Snedon, M. G. Mirabelli, A. T. Lynch, P. J. Fazen, K. Su, and J. S. Beck (1991). Pure Appl.Chem. 63, 407.
- [6] T. D. Getman, P. M. Garrett, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, K. Thorne, and J. D. MacKenzie (1992). Organometallics 11, 2723.
- [7] M. F. Hawthorne (1991). Pure Appl. Chem. 63, 327.
- [8] M. F. Hawthorne (1993). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32, 950–984.
- [9] A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, and J. G. Wilson (1998). Chem. Rev. 98, 1515.
- [10] J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein, and K. A. Stephenson (2002). Coord. Chem. Rev. 232, 173.
- [11] R. E. Williams (1971). Inorg. Chem. 10, 210.
- [12] J. J. Ott and B. M. Gimarc (1986). J. Am. Chem. Soc. 108, 4303.
- [13] F. L. Himpsl Jr and A. C. Bond (1981). J. Am. Chem. Soc. 103, 1098.
- [14] J.-C. Zhao, D. A. Knight, G. M. Brown, C. Kim, S.-J. Huang, J. W. Reiter, R. C. Bowman, J. A. Zan, and J. G. Kulleck (2009). J. Phys. Chem. C. 113, 2.
- [15] X. Chen, Y. Zhang, Y. Wang, W. Zhou, D. A. Knight, T. B. Yisgedu, Z. Huang, H. K. Lingam, B. Billet, T. J. Udovic, G. M. Brown, S. G. Shore, C. Wolverton, and J.-C. Zhao (2012). Chem. Sci. 3, 3183.
- [16] T. D. Getman and S. G. Shore (1988). Inorg. Chem. 27, 3440.
- [17] J. L. Boone (1964). J. Am. Chem. Soc. 86, 5035.
- [18] R. Schaeffer, Q. Johnson, and G. S. Smith (1965). Inorg. Chem. 4, 917.
- [19] I. Y. Kutznetsov, D. N. Vinitskii, K. A. Solntsev, N. T. Kutznetsov, and L. A. Butman (1987). Russ. J. Inorg. Chem. 32, 1803.
- [20] K. A. Solntsev, Y. A. Buslaev, and N. T. Kutznetsov (1986). Russ. J. Inorg. Chem. 31, 633.
- [21] A. E. Reed and F. Weinhold (1985). J. Chem. Phys. 83, 735.
- [22] R. N. Grimes Carboranes (Academic Press, New York, 1970).



- [23] C. Takimoto, G. Siwapinyoyos, K. Fuller, A. P. Fung, L. Liauw, W. Jarvis, G. Millhauser, and T. Onak (1980). *Inorg. Chem.* 19, 107.
- [24] M. L. MacKee (1991). *J. Phys. Chem.* 95, 9273.
- [25] W. H. Eberhardt, B. Crawford, and W. N. Lipscomb (1954). *J. Chem. Phys.* 22, 989.
- [26] M. A. Hawthorne and A. R. Pitochelli (1959). *J. Am. Chem. Soc.* 81, 5519.
- [27] W. H. Knoth (1971). *Inorg. Chem.* 10, 598.
- [28] K. Nestor, B. Stibr, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, and T. Jelinek (1993). *Collet. Czech. Chem. Commun.* 57, 379.
- [29] P. V. R. Schleyer and K. Najafian (1998). *Inorg. Chem.* 37, 3454.
- [30] A. Salam, M. S. Deleuze, and J. P. Francois (2003). *Chem. Phys.* 286, 45.
- [31] M. Diaz, J. Jaballas, J. Arias, H. Lee, and T. Onak (1996). *J. Am. Chem. Soc.* 118, 4405.
- [32] B. M. Gimarc and J. J. Ott (1987). *J. Am. Chem. Soc.* 109, 1388.
- [33] Z. Janousek, J. Fusek, and B. Stiber (1992). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 17, 2649.
- [34] A. R. Pitochelli and F. M. Hawthorne (1960). *J. Am. Chem. Soc.* 82, 3228.
- [35] W. H. Knoth (1967). *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1274.
- [36] K. Malay, V. Subrotova, and V. Petricek (1987). *Acta Crystallogr.* C43, 593.
- [37] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, and A. Benesi (1993). *Science* 262, 402.
- [38] Z. Xie, T. Jelinek, R. Bau, and C. A. Reed (1993). *J. Am. Chem. Soc.* 116, 1907.
- [39] Z. Xie, R. Bau, and C. A. Reed (1994). *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 33, 2433.
- [40] B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, and J. Michl (1996). *J. Am. Chem. Soc.* 118, 10902.
- [41] B. T. King, Z. Janousek, B. Gruner, M. Trammell, B. C. Noll, and J. Michl (1996). *J. Am. Chem. Soc.* 118, 3313.
- [42] J. A. Wunderlich and W. N. Lipscomb (1960). *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4427.
- [43] V. I. Bregadze (1992). *Chem. Rev.* 92, 209.
- [44] R. K. Bohn and M. D. Bohn (1971). *Inorg. Chem.* 10, 350.
- [45] K. Wade (1976). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18, 1.
- [46] M.J. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, M.P. Gill, Gaussian98. Revision A.6. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, (1998).
- [47] A. D. Beck (1993). *J. Chem. Phys.* 98, 5648.
- [48] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr (1998). *Phys. Rev. B.* 37, 785.
- [49] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, and J. A. Pople *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Wiley, New York, 1986).
- [50] A. D. McLean and G. S. Chandler (1980). *J. Chem. Phys.* 72, 5639.

- 
- [51] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople (1980). *J. Chem. Phys.* 72, 650.
- [52] L. Fan and T. Ziegler (1992). *J. Chem. Phys.* 96, 9005.
- [53] L. Fan and T. Ziegler (1992). *J. Chem. Phys.* 96, 6937.
- [54] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32 Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, (2000–2001)  
<http://www.cscs.ch/molekel/>.

# Chapitre III

*Structure Électronique et Stabilité Relative des  
Clusters Closo et Nido-hétéroborane des éléments Ga,  
Ge et As à 10- et 12- sommets*

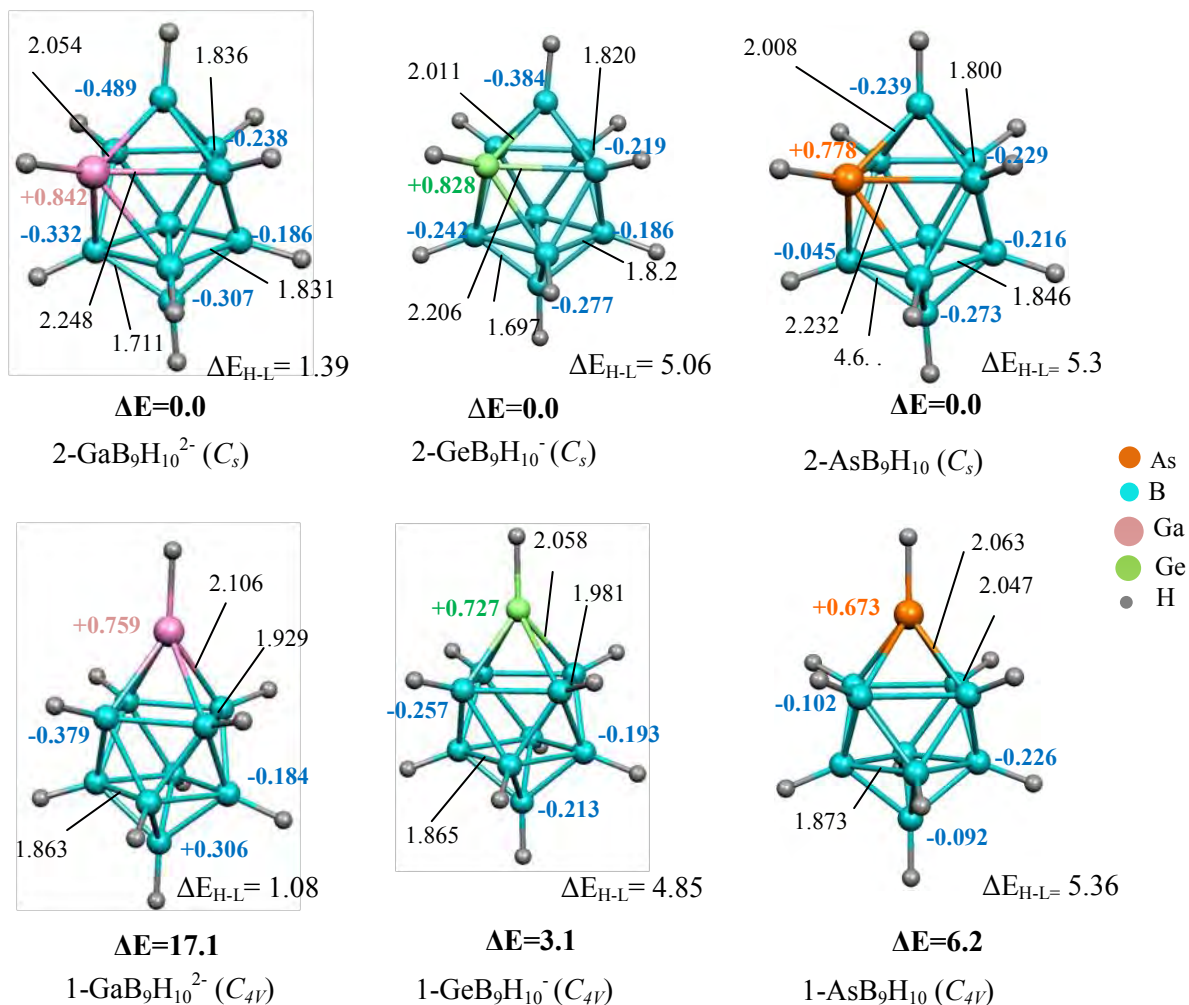
## 1. Introduction

En dépit du développement considérable de la chimie du bore, elle continue d'être le sujet de beaucoup de recherches et devient plus importante expérimentalement et théoriquement. Les boranes sont bien connus par leur diversité structurale ayant tendance à former des liaisons à plusieurs centres [1], afin de réduire leurs déficiences en électrons. La chimie des hétéroboranes est particulièrement dominée par les carboranes, dont ceux de 5 à 12 sommets qui ont été étudiés par Williams et Baush [2]. La règle de Wade [3] permet aux hétéroboranes d'être classés selon leurs nombres de paires électroniques de squelette qui sont  $(n + 1)$ ,  $(n + 2)$ ,  $(n + 3)$  et  $(n + 4)$  pour les catégories *closo*, *nido*, *arachno* et *hypo*, respectivement, où  $n$  est le nombre de sommets. Au début de 1970, Little et ses collaborateurs [4], ont contribué activement à la synthèse des dérivés de  $PEB_{10}H_{10}$  ( $E = As, Sb, Bi$ ). Ces accomplissements ont été suivis par les travaux de Wesemann et ses collaborateurs comprenant les stannaborates dianioniques [5], les silaboranes neutres [6], les germaboranes [7], les phosphaboranes [8], les arsaboranes [9] et les stibaboranes [10]. Récemment, les hétéroboranes ont été étudiés computationnellement par Hofmann et ses collaborateurs, qui ont considéré l'énergie relative dans l'hétéroborane et l'isomer-borate [11-14]. La règle de stabilisation de charge topologique recommande que l'hétéroatome le plus électronégatif préfère le site de densité électronique maximale, comme proposé par Gimarc et Ott [15]. De plus la règle de Williams suggère que les hétéroatomes les plus électronégatifs que le bore occupent les positions les moins connectées et les plus éloignées dans l'isomère le plus stable thermodynamiquement [16]. La prédiction théorique des hétéroboranes a été réalisée depuis les trois dernières décennies. Comme il est connu, le nombre de faces triangulaires des polyèdres boranes *-closo* suit la règle  $(2n-4)$ , où  $n$  est le nombre de sommets égalent à dix ou à douze dans ce travail proposé. Cette étude en progrès correspond au remplacement d'un BH par des fragments isolobaux : GaH,  $GeH^+$  et  $AsH^{2+}$ . Au moyen de la méthode DFT/B3LYP on essaiera d'examiner la fiabilité des structures des hétéroboranes prévues provenant de l'insertion des atomes de Ga, Ge et As, afin d'obtenir plus d'informations sur leurs structures moléculaires et leurs propriétés électroniques.

## 2. Résultats et discussions

### 2. 1. Mono- hétéroboranes $\text{GaB}_9\text{H}_{10}^{2-}$ , $\text{GeB}_9\text{H}_{10}^-$ et $\text{AsB}_9\text{H}_{10}$

À cause de l'existence de deux sites différents (pentacoordinés et tetracoordinés), deux isomères sont possibles, pour chacun des clusters isoélectroniques contenant un seul hétéroatome :  $\text{GaB}_9\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{GeB}_9\text{H}_{10}^-$  et  $\text{AsB}_9\text{H}_{10}$ , dont les données énergétiques et structurales sont représentées sur la Figure 1.



**Figure. 1:** Géométries optimisées des clusters  $\text{GaB}_9\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{GeB}_9\text{H}_{10}^-$  et  $\text{AsB}_9\text{H}_{10}$ . Les énergies relatives entre différents isomères sont données en kcal/mol, les différences d'énergies entre les HOMO et les LUMO en eV et les distances de liaisons en Å.

Il est intéressant de noter que la structure *closo* est maintenue pour les différents clusters à 10 sommets quelle que soit l'hétéroatome introduit Ga, Ge ou As dans la cage borane. IL paraît que la préférence de position de l'hétéroatome est basée sur le nombre de connections avec les atomes de bore adjacents. Ainsi, pour chacune des structures  $\text{GaB}_9\text{H}_{10}^{2-}$ ,

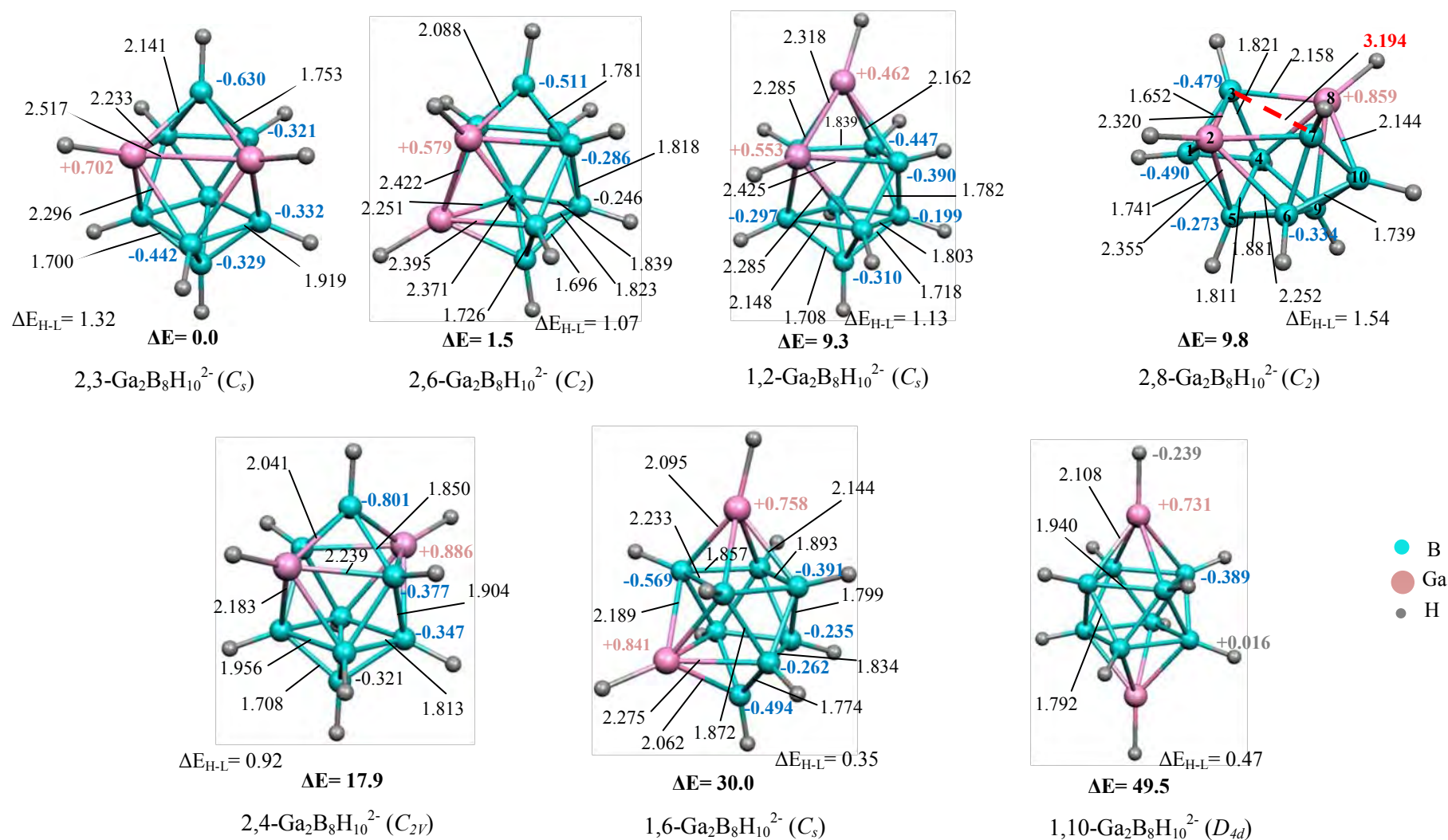
$\text{GeB}_9\text{H}_{10}^-$  et  $\text{AsB}_9\text{H}_{10}$  la plus basse énergie correspond à celle dans laquelle l'hétéroatome est plus connecté (pentacordiné) acquérant la plus grande charge positive de +0.842, +0.828 et +0.778 pour le gallium, le germanium et l'arsenic respectivement, contrairement aux charges négatives des atomes de bores. Cette localisation de charge atomique est en accord avec l'ordre croissant de l'électronégativité des hétéroatomes:  $\text{Ga} < \text{Ge} < \text{As}$ . Pour les isomères les plus stables, il est clair que les distances de liaisons  $\text{B}_3\text{-B}_4$ ,  $\text{B}_6\text{-B}_9$ ,  $\text{B}_1\text{-B}_8$  et  $\text{B}_1\text{-Z}_2$  ( $\text{Z} = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$ ) subissent un raccourcissement provenant de l'introduction de hétéroatome et les distances de liaisons  $\text{Z-B}$  diminue du Ga à l'As en accord avec la réduction du rayon atomique de l'hétéroatome selon l'ordre:  $\text{Ga} > \text{Ge} > \text{As}$ .

L'étude des clusters mono-hétéroborane à 10-sommets a montré que les éléments Ga, Ge et As partagent une tendance commune dans la préférence de site, favorisant ceux les plus connectés. La plus grande différence d'énergie est obtenue entre les isomères du gallium ( $\Delta E = 17.1$  kcal/mol), pendant que la plus faible est obtenue entre les isomères de germanium ( $\Delta E = 3.1$  kcal/mol). Pour chaque structure, l'écart énergétique HOMO-LUMO calculé, est en accord avec l'ordre de stabilité (Figure 1), le remplacement d'un atome de bore avec celui de gallium conduit aux plus faibles écarts HOMO-LUMO, cependant pour son remplacement avec le Ge ou l'As donne lieu aux plus grands écarts HOMO-LUMO, ainsi l'écart HOMO-LUMO poursuit la tendance suivante  $\text{Ga} < \text{Ge} < \text{As} < \text{B}$ . Comme attendue, le Ga donne des structures comparables à celles obtenues pour l'Al, pendant que, le Ge et l'As se comportent différemment aux C, Si [17] et N, P [18], respectivement, qui préfèrent des sites plus connectés. Comme il est connu, les hétéroboranes *closo* ont été largement étudiés, ou la règle de William suggère que le carbone ou le nitrogène comme hétéroatme occupe le sommet le moins connecté inversement aux résultats obtenus pour les mono-hétéroboranes à 10- sommets contenant l'élément As, qui occupe un site penta-connecté plutôt que tetra-connecté.

## 2.2. Di-hétéroboranes $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , $\text{Ge}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ et $\text{As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2+}$

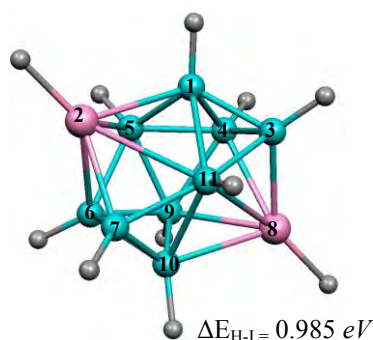
### 2.2.1. Di-hétéroboranes $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$

L'optimisation complète de la géométrie montre que l'ordre de stabilité des isomères de clusters galaboranes est le même que celui obtenu pour les clusters aluminaboranes [19]. En effet, la structure 2,3- $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$  de symétrie  $C_s$  qui représente un minimum global est calculée plus stable que les structures 2,6- $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , 1,2- $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , 2,8- $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , 2,4- $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , 1,6- $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$  et 1,10- $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$  de 1.5, 9.3, 9.8, 17.9, 30.0 et 49.5 kcal/mol, respectivement comme montré sur la Figure 2.



**Figure. 2 :** Géométries optimisées des clusters  $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ . Les énergies relatives entre différents isomères sont données en kcal/mol, les différences d'énergies entre les HOMO et les LUMO en eV et les distances de liaisons en Å.

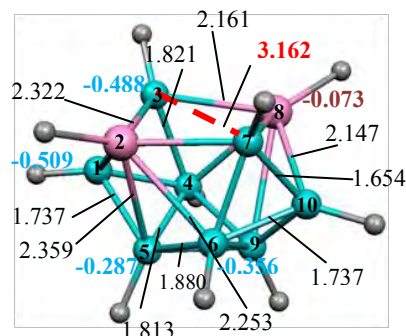
En conséquence, le cluster le moins stable  $1,10\text{-Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$  de symétrie  $D_{4d}$  correspond à des positions des atomes de Ga, éloignées et occupant des sites tétra-connectés, sur la base des résultats obtenus, l'ordre de stabilité dépend de deux facteurs cruciaux; le site occupé et la distance entre les deux hétéroatomes. Vraiment, la stabilité augmente avec la proximité entre les hétéroatomes occupant des sites plus connectés, selon l'ordre de stabilité donné auparavant [19]. Il est intéressant de noter une distorsion importante de l'isomère  $2,8\text{-Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$  correspond à une face carrée ouverte  $\text{Ga}_2\text{-B}_3\text{-Ga}_8\text{-B}_7$ , signalons un allongement important de la distance de liaison  $\text{B}_3\text{-B}_7$  qui devient égale à  $3.194 \text{ \AA}$ , qui est probablement due à la répulsion coulombienne qui se produit entre les deux atomes de bore adjacents  $\text{B}_3$  et  $\text{B}_7$  portant des charges négatives de  $-0.479$ , de ce fait, la cage du cluster *closo* se convertit à un polyèdre *nido* dans lequel l'un des sommets BH est enlevé à partir du cluster *closo*-heteroborane à onze sommets  $\text{Ga}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$  (Schéma 1).



**Schéma .1 :** Géométrie optimisée du cluster  $2,8\text{-Ga}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ .

par ailleurs, la cassure de la liaison  $\text{B}_3\text{-B}_7$  est compensée par un raccourcissement des distances de liaisons  $\text{B}_1\text{-B}_3$  et  $\text{B}_7\text{-B}_{10}$  qui sont égales à  $1.652 \text{ \AA}$  ce qui confère des caractéristiques stables à cette structure qui ressemble à une forme *nido*, possédant la plus grande valeur de l'écart HOMO-LUMO de  $1.54 \text{ eV}$ , comparativement à la structure *nido*- $\text{Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{4-}$ , montré sur le Schéma 2, satisfaisant  $(n+2)$  PES avec un faible écart HOMO-LUMO de  $0.55 \text{ eV}$ , alors que les plus faibles valeurs des écarts HOMO-LUMO de  $0.92$ ,  $0.35$  et  $0.47 \text{ eV}$  sont attribuées aux isomères les moins stables  $2,4\text{-Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $1,6\text{-Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$  et  $1,10\text{-Ga}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , respectivement.





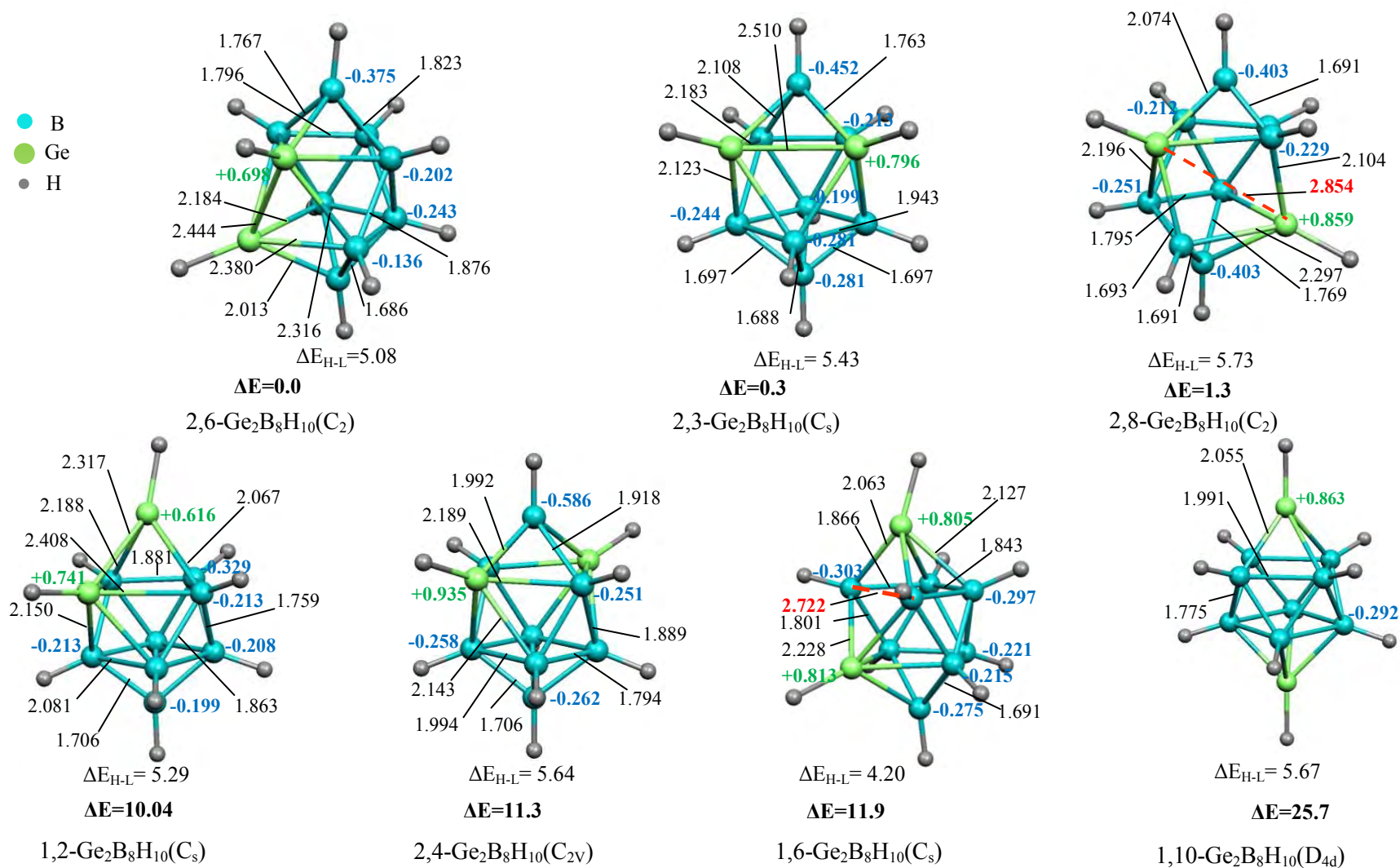
$$\Delta E_{H-L} = 0.55 \text{ eV}$$

**Schéma .2 :** Géométrie optimisée du cluster nido 2,8-Ga<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>4-</sup> (C<sub>2</sub>).

L'analyse des charges atomiques naturelles, montre qu'elle n'affecte pas l'ordre de stabilité des isomères, contrairement à ce que nous avons vu pour les monogalaboranes, de sorte que l'isomère 2,4-Ga<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> dont les deux atomes de gallium portent la plus grande valeur de charge positive (+0.886), se trouve à 17.9 kcal/mol, cependant on peut voir clairement qu'il y a une parfaite correspondance entre la proximité des deux atomes de Ga, et leurs charges, ainsi, pour les trois isomères 2,3-Ga<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup>, 2,6-Ga<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> et 1,2-Ga<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup>, la distance de liaison Ga-Ga décroît en accord avec la décroissance de charge portée par les deux atomes de gallium, l'isomère le plus stable 2,3-Ga<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> correspond aux plus grande charge positive (+0.702) et à des sites plus connectés, en accord avec les règles de Gimarc et Williams. Les résultats obtenus montrent les mêmes tendances entre l'élément Gallium et aluminium en ce qui concerne les positions et les charges atomiques [19].

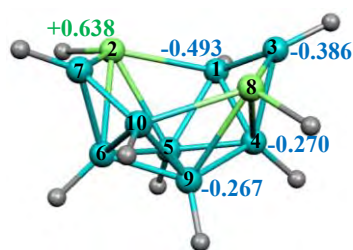
### 2.2.2. Di-hétéroboranes Ge<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>

La caractéristique principale des clusters germaboranes est la présence de trois isomères très proches en énergie (Figure 3), où la différence ne dépasse pas 1.3 kcal/mol, valeur qui n'est pas importante au niveau théorique considéré. Le cluster *closo* 2,6-Ge<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub> de symétrie C<sub>2</sub>, a été trouvé comme un minimum global avec deux atomes de germanium pentacoordinés, adjacents et appartenant à deux différents cycles équatoriaux à 4 sommets distants de 2.444 Å, dans lequel les distances de liaisons B-B sont dans l'intervalle 1.686-1.876 Å. Le deuxième isomère se trouve seulement à 0.3 kcal/mol au-dessus du minimum global.



**Figure. 3** : Géométries optimisées des clusters Ge<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>. Les énergies relatives entre différents isomères sont données en kcal/mol, les différences d'énergies entre les HOMO et les LUMO en eV et les distances des liaisons en Å.

La structure *closo* 2,3-Ge<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub> de symétrie C<sub>s</sub> correspond à des atomes de germanium pentacoordinés appartenant au même cycle équatorial, à 4 sommets, où la distance de liaison Ge-Ge est de 2.510 Å et les distances de liaisons B-B entre les atomes de bore équatoriaux sont dans l'intervalle 1.796-1.943Å, quelque peu longues que celles calculées pour le minimum global . L'isomère 2,8-Ge<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub> correspond à une structure qui ressemble à une forme *nido* obtenue par la rupture de la liaison B<sub>3</sub>-B<sub>7</sub> et caractérisé avec des atomes de Ge séparés, qui conduit à une face carrée ouverte Ge<sub>2</sub>-B<sub>3</sub>-Ge<sub>8</sub>-B<sub>7</sub> donnant lieu à des courtes distances B-B entre les atomes de bore apicaux et équatoriaux de 1.691 et 1.693 Å. Cet isomère présente un grand écart HOMO-LUMO et montre une structure distordue ce qui nous laisse penser à une structure *nido* possédant (n+2) PES, à savoir *nido*-2,8-Ge<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> représentée sur le Schéma 3.



$$\Delta E_{H-L} = 2.23 \text{ eV}$$

**Schéma .3 :** géométrie optimisée du cluster *nido*-2,8-Ge<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup>

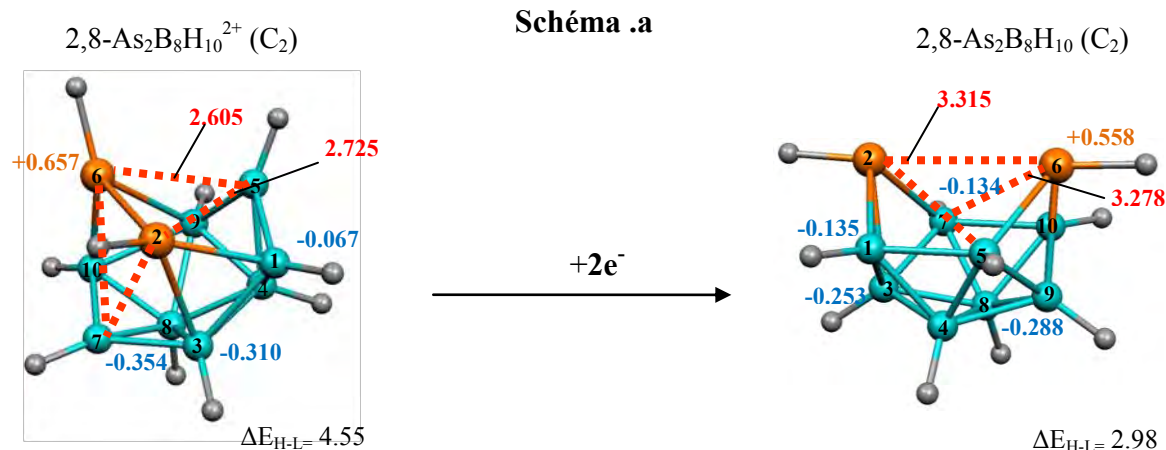
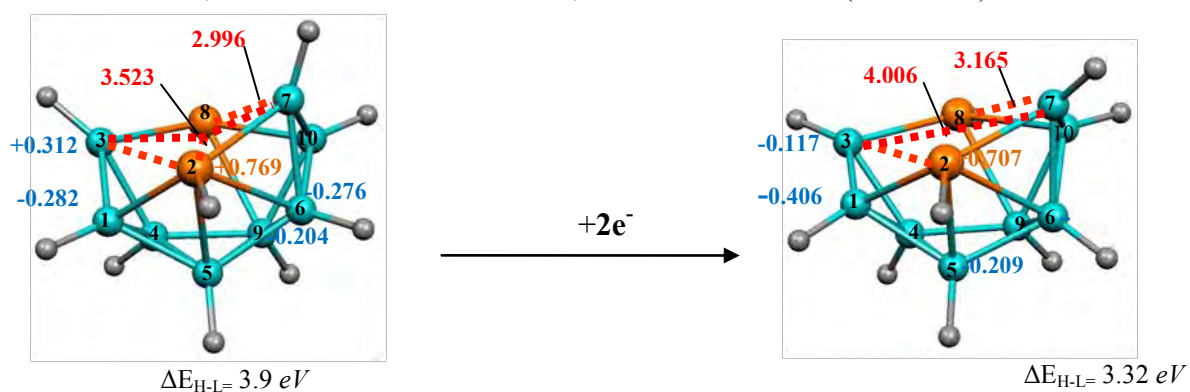
Au contraire, l'isomère 1,10-*closo*-Ge<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub> présentant des atomes de Ge éloignés et tetra-coordinés est calculé le moins stable à 25.7 kcal/mol au-dessus du minimum global *closo*-2,6-Ge<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, ce qui suggère que l'effet des hétéroatomes directement connectés et avec une plus haute connectivité est un facteur stabilisant dans les clusters di-germaboranes.

### 2.2.3. Di-hétéroboranes As<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2+</sup>

Selon la position de l'hétéroatome As dans la cage du cluster arsaborane, cinq isomères ont été optimisés comme des minimums de l'énergie, pour la structure As<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2+</sup>, comme représenté sur la Figure 4. On peut observer, clairement que la substitution de deux atomes de B avec un nombre équivalent des atomes d'arséin produit quatre isomères de forme *nido* avec une face ouverte. Les isomères 2,8-As<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2+</sup> et 1,6-As<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2+</sup> sont proches en énergie avec une différence négligeable de 0.4 kcal/mol, où le premier est calculé plus stable que les isomères 2,6-As<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2+</sup>, 1,10-As<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2+</sup> et 2,3-As<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>2+</sup> de 11.4, 12.1 et 24.9 kcal/mol, respectivement.



l'isomère le plus distordu  $2,6\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2+}$  qui se trouve à  $11,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  les atomes  $\text{As}_2$ ,  $\text{B}_5$ ,  $\text{As}_6$  et  $\text{B}_7$  portent des charges positives de  $+0.657$ ,  $+0.344$ ,  $+0.657$  et  $+0.344$  respectivement. Les atomes  $\text{As}_2$ ,  $\text{B}_7$  et  $\text{As}_3$  acquièrent des charges positives de  $+0.686$ ,  $+0.686$  et  $+0.705$  dans l'isomère le moins stable qui est attribué à la structure  $2,3\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2+}$ . Ces résultats nous laissent penser à des clusters ouverts à savoir *nido*. L'optimisation de géométrie des structures  $\text{As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$  qui possèdent  $(n + 2)$  PES, montre qu'elles appartiennent à une configuration *nido* (Figure 5), notons l'absence de fréquence imaginaire pour les structures  $2,6\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$  et  $2,8\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ , la structure ouverte  $2,8\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2+}$  correspond à une cage like-*nido*, pendant que son *nido*  $2,8\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$  avec deux électrons supplémentaire, la face est plus ouverte que celle de  $2,8\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2+}$  comme illustré par l'élongation des distances  $\text{B}_3\text{-As}_2$ ,  $\text{B}_3\text{-B}_7$  et  $\text{B}_7\text{-As}_8$  de  $3.165 \text{ \AA}$ ,  $4.006 \text{ \AA}$  et  $3.165 \text{ \AA}$  (Schéma 4)



**Schéma .4 :** Mécanisme de réduction des clusters  $2,8\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2+}$  et  $2,6\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2+}$ .

La réduction avec deux électrons de  $2,8\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2+}$  et  $2,6\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2+}$  donne lieu aux structures *nido*- $2,8\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$  et *nido*- $2,6\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$  respectivement (schéma 4a et 4b) où le dernier est plus stable que le premier de  $21.8 \text{ kcal/mol}$ . L'isomère le plus stable *nido*- $2,6\text{-As}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$

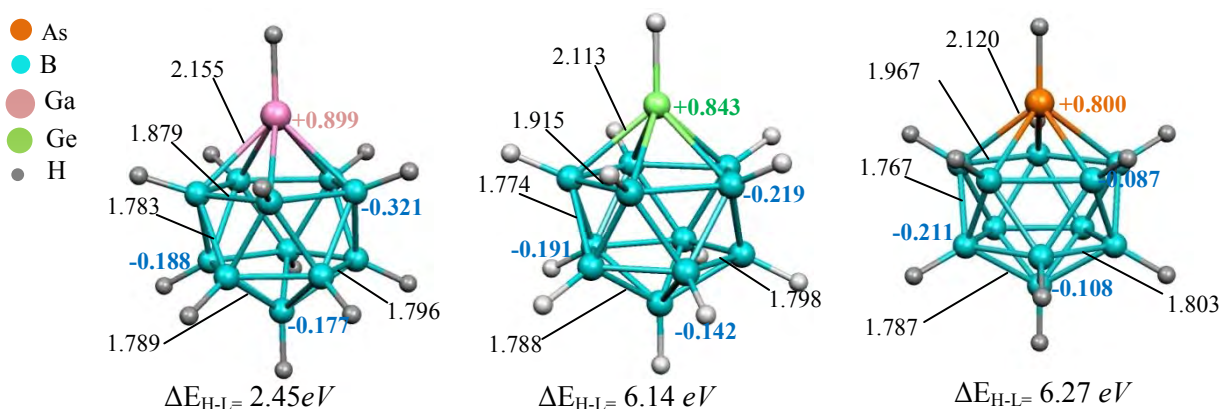


$As_2B_8H_{10}$  correspond à une liaison  $As_2-As_6$  rompue, donnant lieu ainsi, à deux atomes d'As séparés, qui peut être considéré comme effet stabilisant. On peut observer la préférence des sites moins coordonnés (tri-connectés) pour les deux atomes d'As correspondants aux positions 2 et 6, Suggérant les positions éloignées et moins coordonnés des hétéroatomes comme effet stabilisant pour les clusters *nido* arsaboranes, comme prévu par la règle qualitative de Williams. Différemment, les isomères *nido*-1,6- $As_2B_8H_{10}$  et *nido*-2,3- $As_2B_8H_{10}$  ne correspondent pas à des minimums d'énergies, se caractérisant avec des fréquences imaginaires élevés égales 214i et 121i, respectivement.

Cependant, l'isomère 1,10- $As_2B_8H_{10}^{2+}$  qui se trouve à 12,11 kcal mol<sup>-1</sup> au-dessus du minimum global garde une structure *closo*, où tous les atomes de B sont repérés par des charges largement négatives (-0.166) et ceux d'arsenic sont largement positives (+0.890) et occupant des positions éloignées. Notons que les plus longues distances de liaisons B-B calculées de : 1.834, 1.868, 1.917, 2.078 et 2.198 Å, pour les isomères : 2,8-, 1,6-, 2,6-, 1,10- et 2,3- $As_2B_8H_{10}^{2+}$  respectivement, sont en accord avec leur ordre de stabilité, qui décroît selon l'allongement des liaisons B-B. Il est utile de mentionner que les structures distordues sont accompagnées par une diminution des écarts HOMO-LUMO comparés à celui de la structure *closo*.

### 2.3.1. Mono-hétéroboranes $GaB_{11}H_{12}^{2-}$ , $GeB_{11}H_{12}^{-}$ et $AsB_{11}H_{12}$

Puisque, tous les atomes de bore dans l'icosaèdre  $B_{12}H_{12}^{2-}$  sont équivalents et occupent des sites penta-coordinés indifférenciables, avec des charges atomiques identiques sur tous les sommets, la substitution d'un atome de bore avec un hétéroatome : Ga, Ge et As, donne un seul isomère pour chacune des structures  $GaB_{11}H_{12}^{2-}$ ,  $GeB_{11}H_{12}^{-}$  et  $AsB_{11}H_{12}$ , respectivement (Figure. 6).



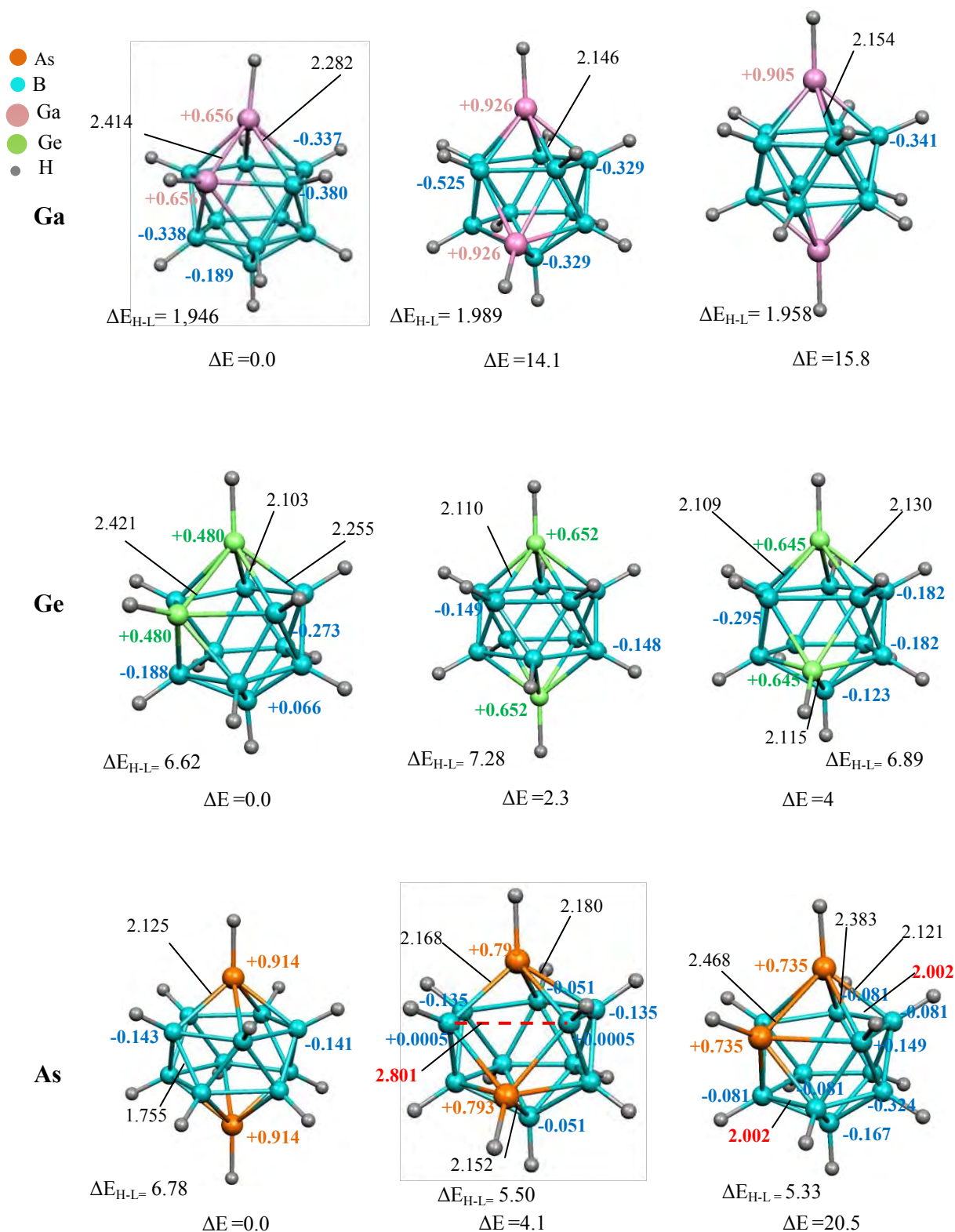
**Figure.6** : Géométries optimisées des clusters  $GaB_{11}H_{12}^{2-}$ ,  $GeB_{11}H_{12}^{-}$  et  $AsB_{11}H_{12}$ .

On remarque que l'atome de Ga porte la plus grande charge positive (+0.899), suivi du Ge (+0.843) et l'As (+0.800), par conséquent, la localisation de charge positive sur les différents hétéroatomes est en accord avec l'ordre d'électronégativité:  $Ga < Ge < As$ , mettant en évidence une perte d'électrons en faveur des cinq atomes de bore adjacents, qui atteignent des charges négatives de -0.321 et -0.219, que ceux non attachés à l'hétéroatome dans le cas des clusters  $GaB_{11}H_{12}^{2-}$  et  $GeB_{11}H_{12}^{-}$ , mais inversement au cluster arsaborane où les atomes de bore attachés à l'arsenic ayant une charge moins négative de -0.087 que ceux non attachés acquérant une charge négative de -0.211.

### 2.3.2. Di-hétéroboranes $Ga_2B_{10}H_{12}^{2-}$ , $Ge_2B_{10}H_{12}$ et $As_2B_{10}H_{12}^{2+}$

La substitution de deux atomes de bore par un nombre égale d'atomes de Ga, Ge ou As dans le cluster apparenté *closo*- $B_{12}H_{12}^{2-}$  donne lieu aux composés  $Ga_2B_{10}H_{12}^{2-}$ ,  $Ge_2B_{10}H_{12}$  et  $As_2B_{10}H_{12}^{2+}$  avec le même nombre de PES ( $n + 1$ ). L'optimisation de géométrie donne les isomères *ortho*-, *meta*- et *para* pour chaque type d'hétéroatome comme énergie minimal (Figure 7). Les clusters galaboranes montrent la même tendance rencontrée pour les clusters aluminaboranes [19], avec l'isomère *ortho* obtenu comme un minimum global et calculé plus stable de 14,1 et 15,8 kcal/mol que les isomères *meta* et *para* respectivement, suggérant la préférence d'une liaison directe Ga-Ga comme un effet stabilisant, ou l'atome de galium acquière une charge positive de +0.656, inversement aux charges négatives des atomes de bore, obéissant à la règle de Gimmarc. Pour les germaboranes, l'isomère *ortho*- est le plus stable de 2,3 et 4 kcal/mol que le *para* et le *meta*, respectivement d'où la séquence : *meta* < *para* < *ortho*. La distance de liaison Ge-Ge calculée de 2.401Å est agréablement comparable à celle observée expérimentalement de 2.397Å [7]

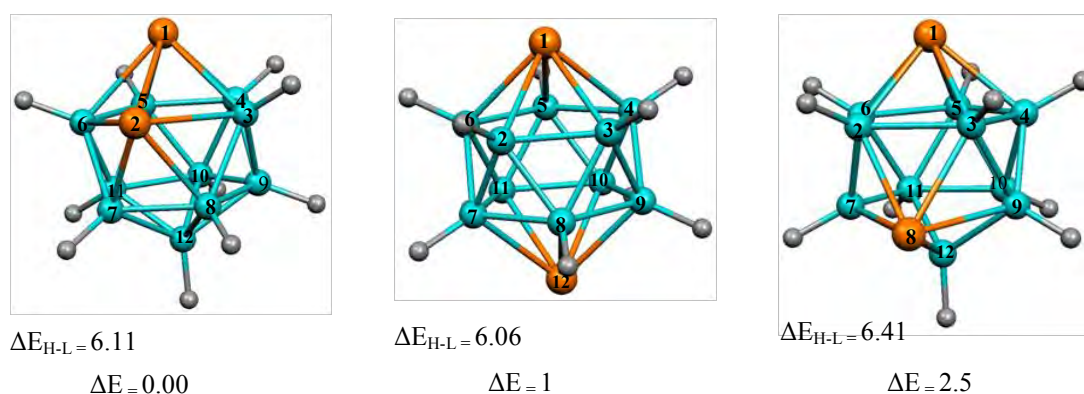
Il y a un nombre considérable de dérivés borane et carborane qui ont été synthétisés et contenant un ou plusieurs éléments du groupe 15. Le 1,2- $P_2B_{10}H_{10}$  et peu de dérivés ont été obtenus et caractérisés [21], particulièrement, le 1,2- $PAsB_{10}H_{10}$  [4]. Dans cette section nous nous sommes intéressé à l'insertion de l'As dans la cage du cluster reproduisant le travail précédent concernant les éléments plus électronégatifs comme le C et N, dans lequel l'ordre thermodynamique de stabilité des clusters carboranes, est le suivant: *ortho* < *meta* < *para*, par conséquent la préférence des sites éloignés pour les hétéroatomes est mise en évidence, où les isomères *meta* et *ortho* se trouvent à 4,1 et 20.5 kcal/mol au-dessus du minimum global *para*, respectivement. La même tendance est obtenue pour les clusters *closo*-carboranes à 12-sommets [24].



**Figure. 7 :** Géométries optimisées des clusters  $\text{Ga}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  et  $\text{As}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2+}$ . Les énergies relatives sont données en kcal/mol, les différences d'énergies entre les HOMO et les LUMO en eV et les distances de liaisons en Å.



Il est intéressant de noter que l'utilisation de la base non diffuse 6--311G (d,p) pour les espèces neutres et dicationiques donne des résultats comparables concernant l'ordre de stabilité entre les isomères et ne modifie pas la localisation des charges nettes. En effet les distances de liaison As-B calculée de 2.125 Å pour l'isomère *para* sont courtes que celles de l'isomère *meta* qui se trouvent dans l'intervalle 2.152-2.180 Å alors que ceux de l'isomère *ortho* s'étalent dans la gamme 2.121-2.383 Å, donc la stabilisation de la structure est renforcé par la formation des liaisons As-B fortes. Il est intéressant de mentionner que l'ouverture de la cage *closo* de l'isomère *meta* avec allongement de la distance B<sub>2</sub>···B<sub>3</sub> de 2.801 Å nous laisse imaginer un cluster *nido*-As<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> à 12-sommet obtenu à partir du cluster *closo*-As<sub>2</sub>B<sub>11</sub>H<sub>13</sub> à 13-sommets par suppression d'un sommet BH. D'autre part on note un allongement des distances de liaisons B<sub>4</sub>-B<sub>5</sub> et B<sub>7</sub>-B<sub>8</sub> qui sont égales à 2.002 Å causé par la répulsion coulombienne des faibles charges négatives de -0.081, pour l'isomère *ortho*, contre le raccourcissement des distances de liaisons B-B évaluée à 1.755 Å entre les deux cycles à cinq dans l'isomère le plus stable *para*, dans lequel tout les atomes bore portent plus de charges négatives et ceux d'As atteignent la plus grande charge positive. Donc les positions adjacentes des atomes d'As conduit à une déstabilisation témoignée par une valeur d'énergie relative égale à 20.5 kcal/mol pour l'isomère 1,2-*closo*-As<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub><sup>2+</sup>. Au contraire, les espèces As<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> déprotonées donnent l'isomère 1,2-As<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> comme un minimum global en accord avec la structure expérimentale [9] et calculé plus stable de 1.0 et 2.5 kcal/mol que les isomères 1,12-As<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> et 1,8-As<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, respectivement comme montré sur la Figure 8. À partir de ces résultats, on peut observer la divergence entre les espèces protonées et celles déprotonées, où ces dernières reproduisent les données expérimentales [9].



**Figure. 8:** Géométries optimisées des clusters déprotonés As<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>. Les énergies relatives entre différents isomères en kcal/mol, les différences d'énergies entre les HOMO et les LUMO en eV.

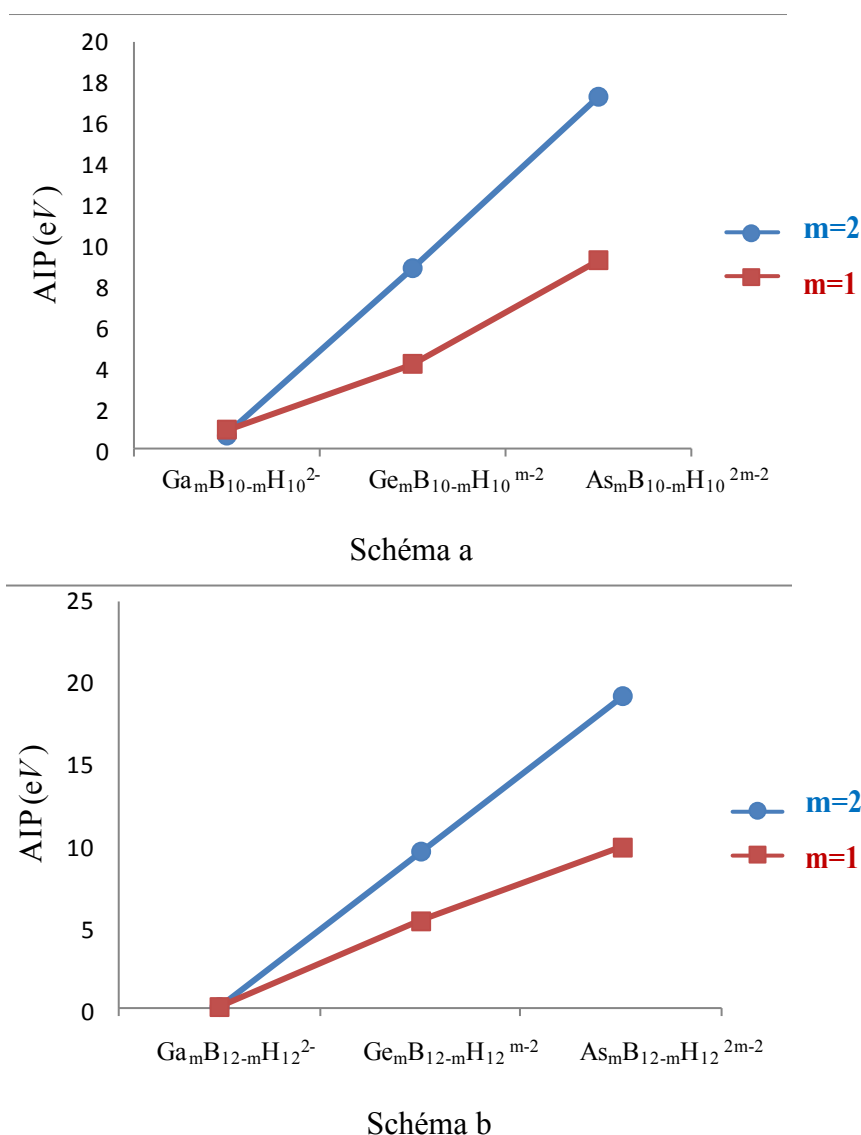
### 3. Stabilité chimique et réactivité

La différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO varie proportionnellement avec la stabilité chimique des molécules. Une molécule avec un faible écart énergétique HOMO-LUMO d'habitude possède une basse stabilité chimique et une réactivité chimique élevée [2.]. Pour tous les clusters étudiés, on remarque généralement, que l'écart énergétique HOMO-LUMO n'est pas en accord avec l'ordre de stabilité des différents isomères, les galaboranes avec un faible écart dans l'intervalle 1.32-2.47 eV, sont d'une basse stabilité chimique, alors que les arsaboranes avec un écart de 6 eV approximativement, synonyme du bonne stabilité thermodynamique. Généralement dans l'approche simple de la théorie des orbitales moléculaires, l'énergie de la HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ) est liée au potentiel d'ionisation par le théorème de Koopmans[22]. Le potentiel d'ionisation est un paramètre important pour la compréhension de la stabilité lors du détachement d'un électron de son niveau énergétique le plus haut occupé HOMO, le potentiel d'ionisation adiabatique (AIP) est obtenu par la différence d'énergie entre les états fondamentaux de l'espèce neutre et oxydé en utilisant l'équation (1) [21]. Tandis que, le potentiel d'ionisation vertical (VIP) est calculé par la différence de l'énergie totale du cluster neutre dans son état fondamental et celle du cluster oxydé ayant la géométrie de l'état fondamental de l'espèce neutre (single point) comme donné par l'équation (2).

$$AIP = E_{\text{Opt}}(\text{Neutre}) - E_{\text{Opt}}(\text{Oxydé}) \quad (1)$$

$$VIP = E_{\text{Opt}}(\text{Neutre}) - E_{\text{S}}(\text{Oxydé}) \quad (2)$$

Il est intéressant de noter que, les valeurs rassemblées dans les Tableaux 1 et 2, montrent que les VIP sont plus hautes en énergie que les AIP pour les germaboranes et les arsaboranes, mais la situation est inversée pour les galaboranes, la détermination des PI est d'une grande importance pour la compréhension des propriétés thermodynamiques et cinétiques des clusters étudiés, la tendance générale des valeurs des VIP obéit à la même séquence observé pour les AIP:  $\text{Ga}_m\text{B}_{12-m}\text{H}_{12}^{2-} < \text{Ge}_m\text{B}_{12-m}\text{H}_{12}^{m-2} < \text{As}_m\text{B}_{12-m}\text{H}_{12}^{2m-2}$ , comme on peut l'observer a partir des tableaux 1 et 2, les galaboranes ont les plus basses VIP, et ils sont donc les espèces les plus faciles à oxyder, contrairement aux clusters arsaboranes avec les plus hautes VIP et AIP, ils sont ainsi, les plus difficiles à oxyder, conformément aux énergies de leurs HOMO, où l'enlèvement d'un électron d'une orbitale profonde nécessite beaucoup d'énergie et ça correspond au plus grande valeur du potentiel d'ionisation et vice versa.



**Figure.11** : potentiel d'ionisation adiabatique des clusters  $\text{Ga}_m\text{B}_{n-m}\text{H}_n^{2-}$ ,  $\text{Ge}_m\text{B}_{n-m}\text{H}_n^{m-2}$  et  $\text{As}_m\text{B}_{n-m}\text{H}_n^{2m-2}$  [ $n=10,12$  et  $m=1,2$ ].

Les valeurs des AIP, VIP et  $E_{\text{HOMO}}$  rassemblées dans les Tableaux, montrent que les valeurs des AIP et VIP des clusters disubstitués sont deux fois de ceux monosubstitués indiquant que les espèces disubstitués sont relativement plus stables que ceux monosubstitués, la comparaison des potentiels d'ionisation entre les clusters monosubstitués et disubstitués avec le Ge et l'As montre que les VIP et les AIP augmentent progressivement avec le nombre de l'hétéroatome, cependant pour les clusters de Ga la réduction des potentiels d'ionisation peut être expliquée par l'augmentation de l'énergie de leurs HOMO, donc les espèces monosubstitués sont plus stables que ceux disubstitués comme discuté dans le travail

précédent concernant les clusters d'Al [21]. L'accroissement des valeurs des VIP et AIP pour les clusters de Ge et d'As peut être attribué à l'abaissement des énergies de leurs HOMO comme montré clairement dans les Tableaux 1 et 2.

**Tableau 1:** potentiels d'ionisation vertical et adiabatique calculé en ( $eV$ ) pour les plus stables clusters galaboranes, germaboranes et arsaboranes à 10-sommets, mono et disubstitués.

cluster	$\text{Ga}_m\text{B}_{10-m}\text{H}_{10}^{2-}$		$\text{Ge}_m\text{B}_{10-m}\text{H}_{10}^{m-2}$		$\text{As}_m\text{B}_{10-m}\text{H}_{10}^{2m-2}$	
	m=1	m=2	m=1	m=2	m=1	m=2
$V_{IP}$	0.61	0.28	4.57	9.93	9.56	18.86
$A_{IP}$	0.92	0.66	4.17	8.84	9.24	17.25
$E_{\text{HOMO}}$	2.27	2.04	-2.79	-7.45	-7.76	-17.1

**Tableau 2:** potentiels d'ionisation vertical et adiabatique calculé en ( $eV$ ) pour les plus stables clusters galaboranes, germaboranes et arsaboranes à 12-sommets, mono et disubstitués.

cluster	$\text{Ga}_m\text{B}_{12-m}\text{H}_{12}^{2-}$		$\text{Ge}_m\text{B}_{12-m}\text{H}_{12}^{m-2}$		$\text{As}_m\text{B}_{12-m}\text{H}_{12}^{2m-2}$	
	m=1	m=2	m=1	m=2	m=1	m=2
$V_{IP}$	0.54	0.24	5.74	10.03	10.41	19.37
$A_{IP}$	0.28	0.11	5.36	9.58	9.87	19.08
$E_{\text{HOMO}}$	1.10	1.36	-4.02	-8.33	-8.68	-17.62

#### 4. Conclusion

L'étude menée dans ce chapitre nous a permis de prédire de nouvelles structures dérivant du cluster  $B_{10}H_{10}^{2-}$  qui est basée sur l'analogie entre les fragments BH, GaH, GeH<sup>+</sup> et AsH<sup>2+</sup>. Selon les atomes Ga, Ge ou As insérés comme éléments du groupe 13, 14 ou 15, respectivement, l'isomère de plus basse énergie adopte des structures différentes, en accord avec leurs rayons atomiques et leurs électronégativités conformément à la théorie des paires électroniques de squelette (PSEP). Les charges atomiques se corrélaient agréablement avec la règle de stabilisation des charges topologiques pour les galaboranes et germaboranes, cependant les arsaboranes violent la règle par rapport à leurs homologues azaboranes et phosboranes, contrairement aux espèces nues qui s'accordent avec l'exemple expérimental. L'hétéroatome incorporé modifie les propriétés du cluster, particulièrement celles liées à l'élément As. Les structures germaboranes sont proches en énergies et pourraient être compétitives énergétiquement. Les structures disubstitués avec l'As adoptent un arrangement ouvert de configuration nido, pour les clusters à 10-sommets et deviennent compactes comme le di-anion borane apparenté pour les clusters à 12-sommets, pendant que ceux obtenues avec le Ga et le Ge adoptent des structures closo pour les clusters à 10- et à 12-sommets. Les structures de Ge et de l'As montrent des grands écarts énergétiques HOMO-LUMO par rapport à ceux obtenus pour le Ga. À partir des valeurs des AIP et VIP on conclut que les structures de Ga sont facilement oxydables, elles sont, ainsi les moins stables parmi les espèces étudiés. Pour les arsaboranes et germaboranes les valeurs des AIP et VIP des clusters disubstitués sont deux fois de ceux monosubstitués, la stabilité est renforcée par l'incorporation de l'hétéroatome, contrairement aux galaboranes la stabilité s'affaiblie par insertion du Ga.

**Références**

- [1] (a) H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts (1954). Proc. R. Soc. A 224, 336. (b) H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts (1955). Proc. R. Soc. A 230, 110. (C). W. N. Lipscomb Boron hydrides (Benjamin, New York, 1967). (D). W. N. Lipscomb (1976). Science. 196, 1047.
- [2] R.E. Williams, J.W. Bausch (2003). Appl. Organomet. Chem. 17, 429-445
- [3] K. Wade (1976). Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 18, 1
- [4] J. L. Little, M. A. Whitesell, R. W. Chapman, J.G. Kester, J. C. Huffman and L. J. Todd, Inorg. Chem (1993). 32, 3369-3372.
- [5] (a) D. M. Schubert, W. S. Rees, C. B. Knobler and M. F. Hawthorne (1990). Organometallics. 9. (b) H. S. Wong and W. N. Lipscomb (1975), Inorg. Chem. 14, 1350-1357. (c) L. I. Zakharkin, G. G. Zhigareva, K. A. Lysenko, M. Y. Antipin and P. V. Petrovskii (2001), Russ. J. Gen. Chem. 71, 196. (d) D. Joosten, I. Weissinger, M. Kirchmann, C. Maichle-Mössmer, F.M. Schappacher, R. Pöttgen and L. Wesemann (2007), Organometallics. 26, 5696.
- [6] D. Seyferth, K. D. Buchner, W. S. Rees, L. Wesemann, W. M. Davis, S. S. Bukalov, L. A. Leites, H. Bock and B. Solouki (1993), J. Am. Chem. Soc. 115, 3586.
- [7] (a) C. Nickl, D. Joosten, K. Eichele, C. Maichle-Mössmer, K. Törnroos and L. Wesemann (2009). Angew. Chem. Int. Ed 48, 7920. (b) R. W. Chapman, J. G. Kester, K. Foltz, W. E. Streib and L. J. Todd (1992). Inorg. Chem 31, 979.
- [8] W. Keller, G. Sawitzki and W. Haubold (2000). Inorg. Chem. 39, 1282.
- [9] J. L. Little, S. S. Pao and K. K. Sugathan (1974). Inorg. Chem. 13, 1752.
- [10] J. L. Little (1979). Inorg. Chem 18, 1598.
- [11] F. A. Kiani and M. Hofmann (2006). Dalton Trans 686.
- [12] a) F. A. Kiani and M. Hofmann, Inorg. Chem (2005). 44, 3746-3754; b) F. A. Kiani and M. Hofmann, Inorg. Chem (2004). 43, 8561-8571; c) F. A. Kiani and M. Hofmann, J. Mol. Model (2006). 12, 597-609.
- [13] M. Hofmann, M. A. Fox, R. Greatrex, P. v. R. Schleyer and R. E. Williams, Inorg. Chem (2001). 40, 1790-1801.
- [14] F. A. Kiani and M. Hofmann, Eur. J. Inorg. Chem (2005). 2005, 2545-2553.
- [15] J.J. Ott and B. M. Gimarc (1986). J. Am. Chem. Soc. 108, 4303.
- [16] R. E. Williams (1971). Inorg. Chem. 10, 210.

- 
- [17] R. Zahradnik, V. Balaji, J. Michl (1991). *J. Compt. Chem.* 12, 114.
- [18] A. Arafat, J. Bacr, J.C. Huffman (1986) *Inorg. Chem.* 25, 3757.
- [19] S. Ababsa, F.Djamai, B.Zouchoune (2014). *J. Clust. Sci.* 25, 1665.
- [21] J. L. Little, j. G. Kester, J. C. Huffman, L. J. Todd. (1989). *Inorg. Chem.* 28, 1087
- [24] A. Salam, M.S. Deleuze, J.-P. François (2003). *Phys. Chem.* 32, 45.
- [2.] Jiang Y.S., *Structural Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, (1997), 173.
- [22] P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 3<sup>rd</sup> ed. (Oxford University Press, Oxford, 1997).
- [21] Zhan C-G, Nichols JA, Dixon DA (2003). *J Phys. Chem A.* 107, 4184.
- [21] J. Akola, H. Häkkinen, M. Manninen (1998). *Phys.Rev.B.* 58, 3601.

# Chapitre IV

*Effet de la substitution sur la cage des clusters*

*$AlB_{11}H_{12}^{2-}$  et  $1,2-Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$*



## 1. Introduction

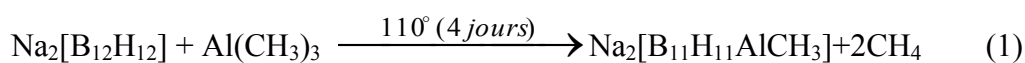
Pendant les quatre dernières décennies, la chimie des clusters *closo*-boranes et hétéroboranes a connu un développement considérable, où un nombre impressionnant de groupes fonctionnels organiques a été introduit comme substituant. L'étude chimique des composés qui en résultent révèle qu'ils subissent des transformations organiques.

Les clusters icosaédriques *closo*-boranes sont considérés comme des espèces inorganiques  $\sigma$ -aromatiques tri-dimensionnels [1], possédant un ensemble d'orbitales moléculaires de symétrie  $\pi$  [2] ayant des réactivités semblables à celles de certains hétéroaromatiques. Ces composés subissent des réactions de substitution électrophile, ceci leur permet d'être facilement présentés dans le cadre des molécules organiques et deviennent chimiquement compatibles avec la structure organique.

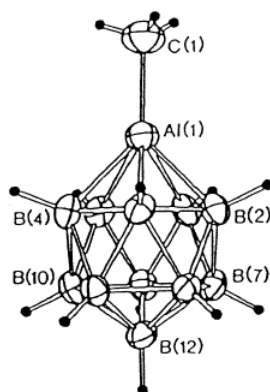
Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux effets électrophiliques sur les clusters aluminaboranes où un atome d'hydrogène fixé sur l'atome d'aluminium de la cage cluster  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$  ainsi que sur l'espèce  $1,2\text{-Al}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$  est remplacé par des substituants électrophiles.

## 2. Etude de la structure du cluster $\text{AlCH}_3\text{B}_{11}\text{H}_{11}^{2-}$

Dans un but comparatif avec la structure expérimentale, nous avons commencé notre étude par la substitution d'un hydrogène lié à l'atome d'aluminium de la cage cluster  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$  par un  $\text{CH}_3$ , ce qui donne lieu au cluster  $\text{AlCH}_3\text{B}_{11}\text{H}_{11}^{2-}$  qui a été synthétisé et caractérisé par les rayons-X à partir de  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  chauffé dans  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  liquide selon la réaction (1) [3]:



$\text{Na}_2[\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{AlCH}_3]$  est sensible à l'air, il réagit avec l'eau ainsi qu'avec le méthanol à  $65^\circ\text{C}$  produisant  $\text{Na}_2[\text{B}_{11}\text{H}_{13}]$  et  $\text{Na}_2[\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{AlCH}_3]$  stable, avec formation de  $\text{Na}_2[\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{AlOCH}_3]$ , dans son état solide, il réagit avec  $1/3$  de  $\text{BCl}_3$  pour donner  $\text{Na}_2[\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{AlCl}]$  et  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  ce qui indique, qu'une réaction de substitution halide-alkyl s'est produite, contrairement à son analogue carborane  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\text{AlR}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) [4a] qui réagit avec les bases fortes [4a,g], le  $\text{Na}_2[\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{AlCH}_3]$  ne réagit pas avec le diméthylamine ou le diéthylamine. Sa structure icosaédrique représentée sur la figure (1) a été confirmée par diffraction des RX à partir des cristaux  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{AlCH}_3]$  [4].



**Figure. 1** : Structure moléculaire de  $\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{AlCH}_3^{2-}$  [5]

L'optimisation de la géométrie du cluster  $\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{AlCH}_3^{2-}$  de symétrie  $C_s$  (Figure 2), montre que les distances de liaisons B-B du cycle coordonné à Al varient de 1.863 à 1.865 Å, qui sont plus longues de 0.009 à 0.048 Å que celles observées expérimentalement trouvées dans l'intervalle 1.815-1.856 Å, les autres liaisons B-B (1.786-1.796 Å) sont de 0.008 Å à 0.026 Å plus longues que celles observées expérimentalement (1.760-1.788 Å), alors que les distances B-Al (2.161-2.162 Å) sont calculées plus longues de 0.022 à 0.03 Å que les valeurs expérimentales, la distance de liaison Al-C évaluée à 2.005 Å est calculé 0.063 Å plus longue que la valeur expérimentale (1.942 Å). Les distances B-H s'étale de 1.200-1.201 Å comparées aux valeurs expérimentales 1.07-1.16 Å, les angles B-Al-C étant de 132.6-133.1° comparées aux valeurs 131.5-134.7°. Nous notons que dans la structure moléculaire de  $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{AlCH}_3]^{2-}$  représentée sur la Figure 1, le vecteur Al-C est incliné à la normale du plan  $\text{B}_2\text{-B}_6$  de 2°, ceci est en accord avec nos prédictions, où la structure dont le vecteur Al-C est perpendiculaire au plan de la face  $\text{B}_2\text{B}_6$  présente une fréquence imaginaire élevée.

### 3. Effet électronique de la substitution sur la cage du cluster $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$

Le remplacement d'un atome d'hydrogène lié à l'atome d'aluminium dans le cluster  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$  par les groupes électrophiles suivants :  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OCH}_3$  et  $\text{Cl}$ , donne les clusters représentés sur la Figure 2.

#### 3.1. Analyse des charges atomiques

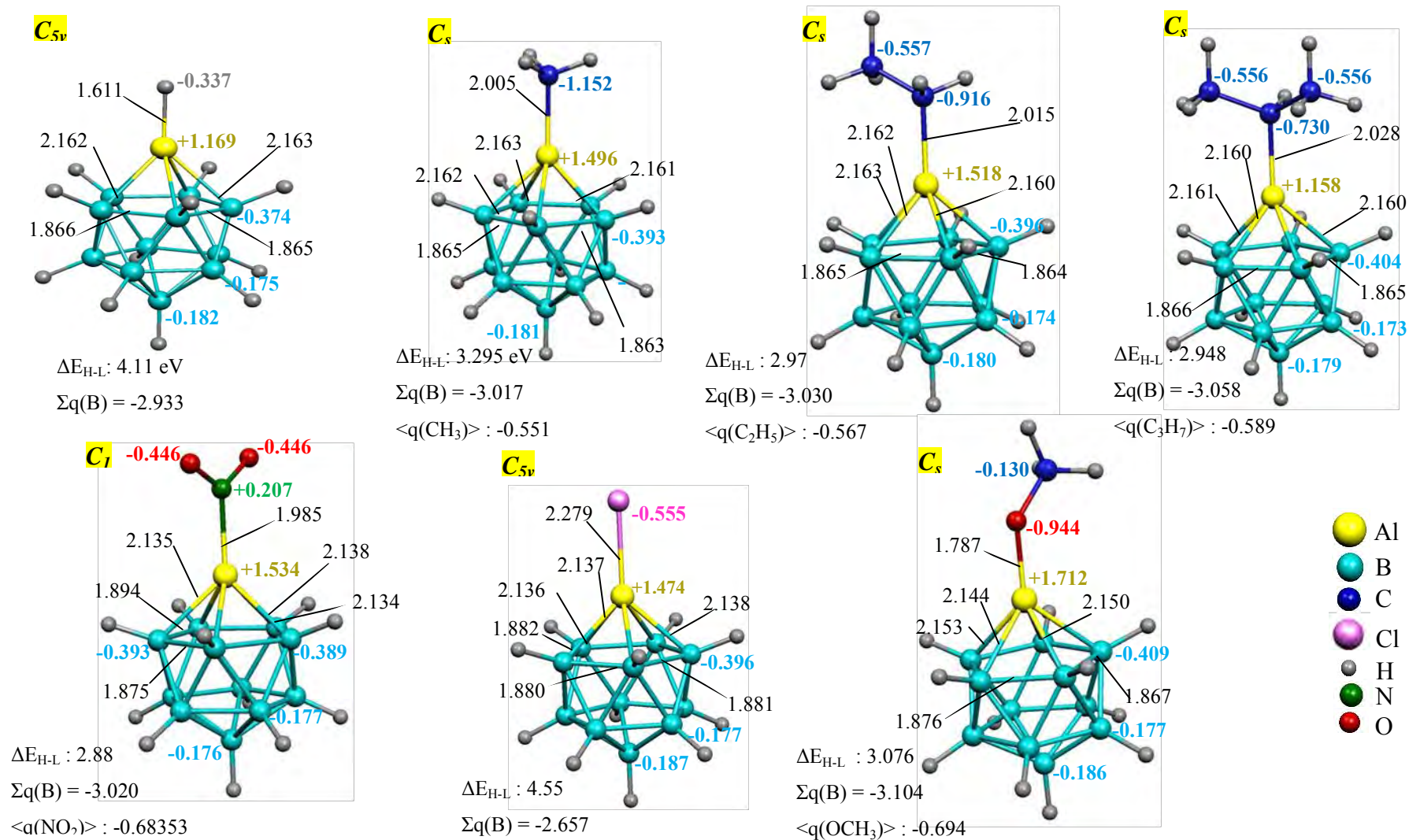
Lors de la comparaison des charges atomiques des clusters substitués avec celles du cluster apparenté  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$ , nous constatons une légère augmentation de la charge totale portée par les atomes de bore en fonction des substituants alkyles selon l'ordre suivant :  $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_3\text{H}_7$  évaluées à -3.017, -3.030 et -3.058, respectivement, par rapport à celle du

cluster apparenté  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$  qui affiche une valeur de -2.975, ainsi qu'une augmentation importante de la charge positive portée par l'atome d'Al, indiquant un gain d'électrons provenant des substituants et transféré vers la cage, ce résultat est en accord avec le principe universelle de la chimie organique qui stipule que plus le nombre de groupes alkyles sur un atome de carbone est grand plus celui-ci est électron donneur, les mêmes tendances sont observées dans les cas de  $\text{NO}_2$ , Cl et  $\text{OCH}_3$  avec une somme de charges sur les atomes de bore de -3.02, -3.053 et -3.104, respectivement, notant que la valeur maximale de la charge positive portée par l'atome d'Al évaluée à +1.712 est observée dans le cas du substituant  $\text{OCH}_3$ . Donc ces résultats renversent les conceptions connues en chimie organique où ces groupes sont classés selon l'effet inductif attracteur croissant comme suivant:  $\text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{OCH}_3$ , cependant, nous avons remarqué qu'ils se comportent comme des nucléophiles.

### 3.2. Analyse des distances de liaisons

Parmi les différents paramètres géométriques associés à la configuration moléculaire, les longueurs de liaisons, cette dernière peut varier considérablement d'une molécule à une autre, où cette variation dépend de la nature du ligand liée à sa taille et son électronégativité. La remarque la plus significative est le raccourcissement de la liaison Al-B dans le cas des substituants :  $\text{NO}_2$ , Cl et  $\text{OCH}_3$  qui s'étale respectivement dans les intervalles 2.134-2.138, 2.136-2.138 et 2.144-2.153 Å, comparativement à celle de  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$  qui varie de 2.162 jusqu'à 2.163 Å), il est à noter que l'effet donneur de ces substituants provoque un allongement des liaisons B-B du cycle coordiné à Al, dont les plus longues distances B-B sont témoignées par les valeurs de 1.894, 1.880 et 1.876 Å dans les clusters  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{11}(\text{NO}_2)^{2-}$ ,  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}^{2-}$  et  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{11}(\text{OCH}_3)^{2-}$  comparées à celle calculée pour le cluster apparenté  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$  de 1.866 Å, cependant un raccourcissement de l'ordre de 0.001 et 0.002 Å est marqué pour les groupes alkyles.

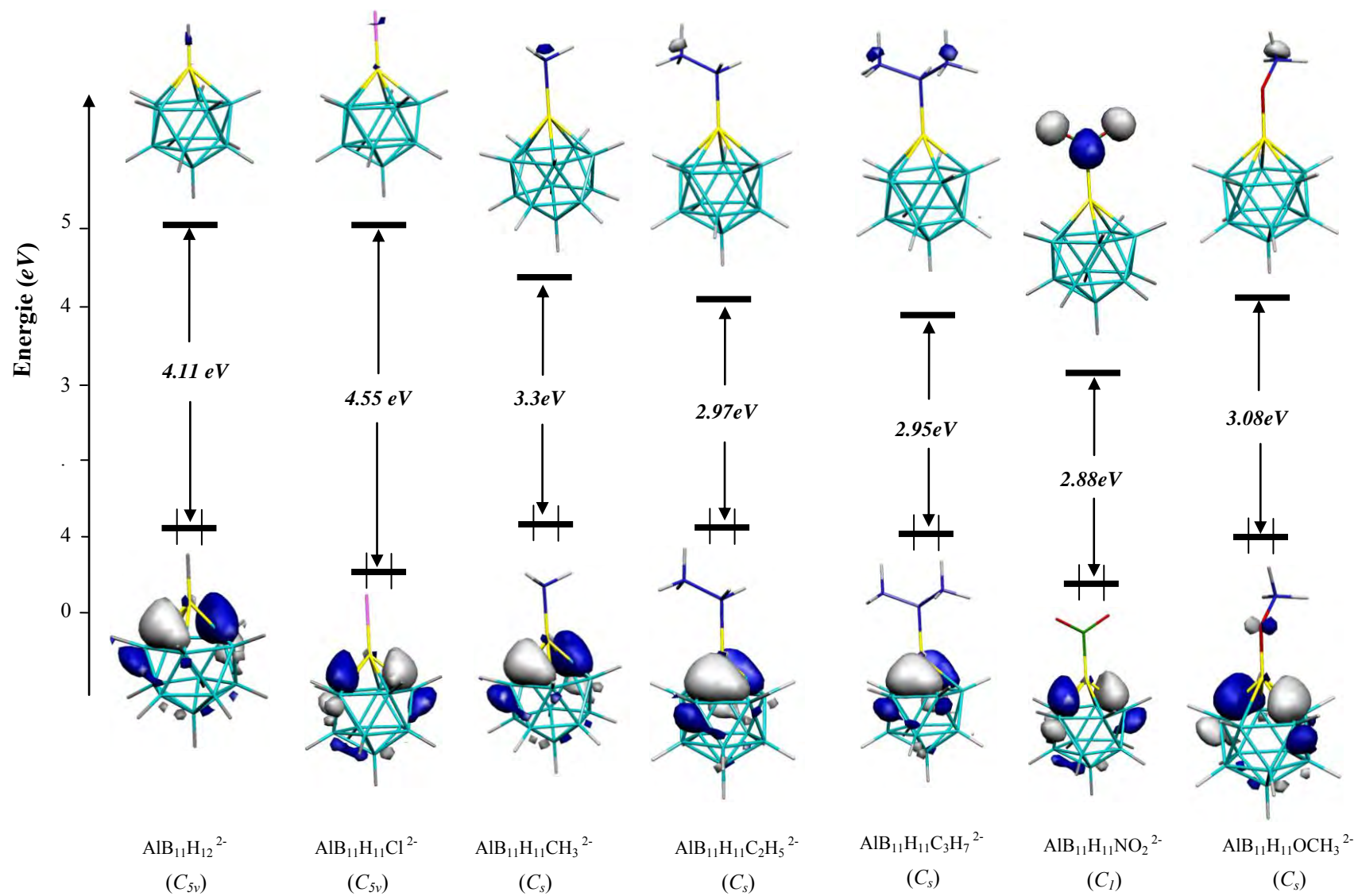
Comme nous l'avons vu précédemment, le plus grand transfert de charge est obtenu pour le groupe  $\text{OCH}_3$  associé à un caractère covalent plus important concomitant avec la plus courte distance Al-O évalué à 1.787 Å qui est inférieur à la valeur attendue par la somme des rayons atomiques d'aluminium et de l'oxygène. Cette dernière explique la forte interaction entre les deux atomes, indiquée par une grande valeur de population de recouvrement de l'ordre de 0.274.



**Figure. 2 :** Géométries optimisées des clusters  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{11}(\text{X})^{2-}$  :  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{NO}_2, \text{Cl}$  et  $\text{OCH}_3$ , les distances de liaisons en Å

### 3.3. Analyse orbitale

La Figure 3, représente le diagramme des OM obtenu pour les clusters  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{11}\text{X}^{2-}$ , on remarque que l'écart énergétique HOMO-LUMO diminue selon l'ordre suivant :  $\text{CH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7 > \text{NO}_2$ , sachant que généralement les HOMO sont purement localisées sur la cage du cluster pour toutes les espèces étudiées, sauf pour  $\text{OCH}_3$  une contribution de l'atome d'oxygène dans la HOMO est marquée par un caractère antilient, dans le cas du cluster  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}^{2-}$  le niveau de la LUMO reste imperturbé, cela peut être expliqué par le fait que la participation de l'atome de chlore dans cette OM est presque nulle comme celle de l'Hydrogène, alors que la HOMO se stabilise par une augmentation du caractère  $\sigma$  liant porté par les deux atomes de bore  $\text{B}_7$  et  $\text{B}_{12}$  ( la même tendance est observée dans le cas de  $\text{NO}_2$  ), ce qui conduit à une augmentation de l'écart énergétique passant de 4.11 à 4.55 eV, ainsi la stabilité de la molécule, cependant une forte stabilisation de la LUMO est observée dans le cas de  $\text{NO}_2$  associée à une localisation principale de cette OM sur le substituant  $\text{NO}_2$ .



**Figure 3 :** Diagramme des OM pour les clusters  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{11}\text{X}^{2-}$  :  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{NO}_2, \text{Cl}$  et  $\text{OCH}_3$

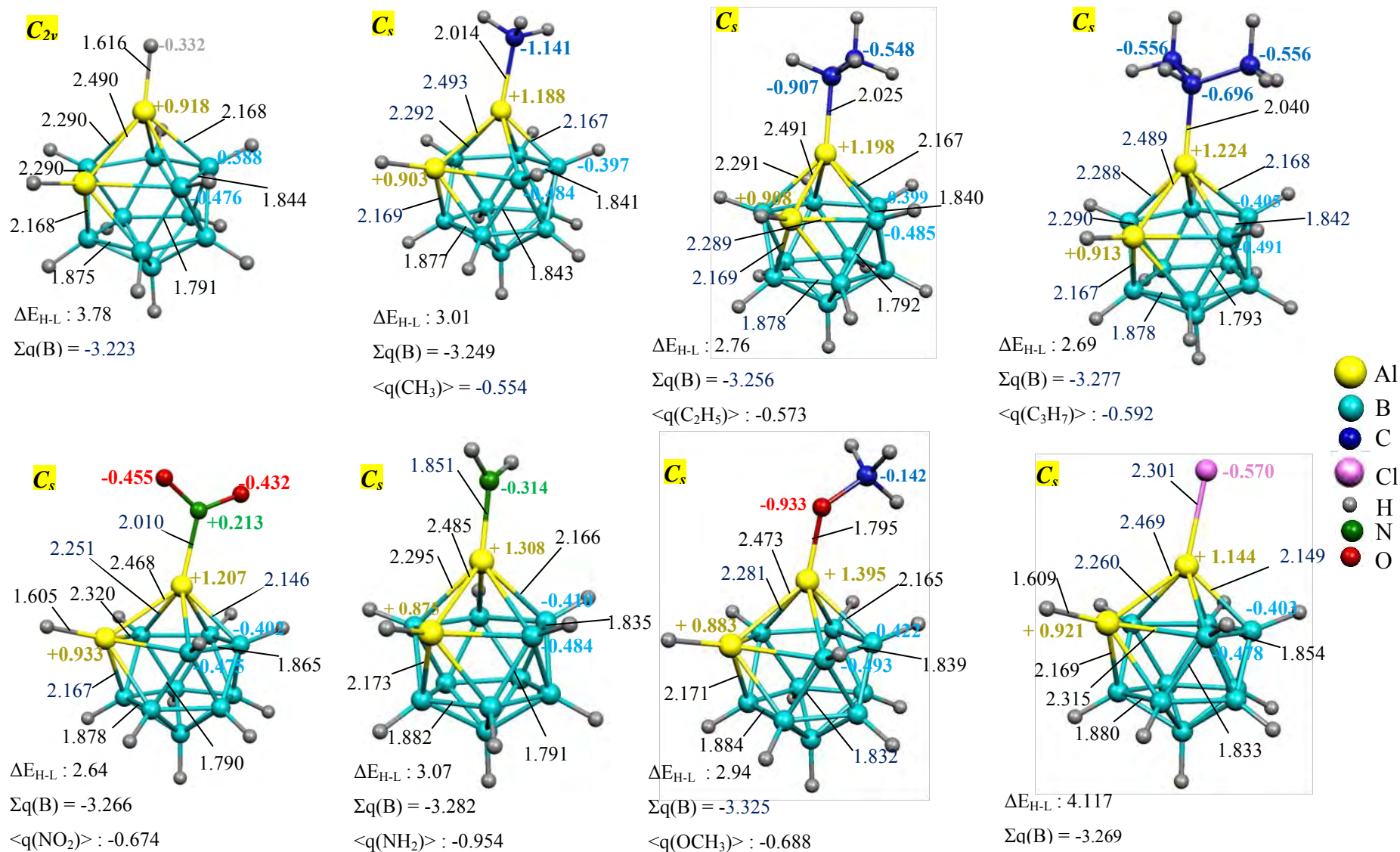
#### 4.1. Effet électronique de la substitution sur la cage du cluster $\text{Al}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ .

En partant de la structure du cluster  $\text{Al}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ , et en remplaçant un atome d'hydrogène lié à l'atome d'aluminium du plan apical par un groupe électrophile, on obtient les clusters de formule générale  $1,2\text{-Al}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{X}_2^{2-}$  :  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{NO}_2, \text{OCH}_3, \text{NH}_2$  et  $\text{Cl}$ . La Figure 4, montre les différentes espèces obtenues après substitutions.

Il convient de remarquer que les distances C-Al pour les substituants méthyle, éthyle et isopropyle qui sont égales respectivement à 2.014 Å, 2.025 Å et 2.040 Å, augmentent avec le nombre de groupes alkyles sur l'atome de carbone, on remarque ainsi, une réduction de la densité électronique sur l'atome de carbone évaluées à -1.141, -0.907 et -0.696, contre une augmentation de la charge positive portée par l'atome d'aluminium : +1.188, +1.198 et +1.224, dans ce même contexte la distance X-Al augmente avec le numéro atomique et la charge négative de l'atome X et valent 1.795, 1.851, 2.010 et 2.301 Å pour les substituant  $\text{OCH}_3, \text{NH}_2, \text{NO}_2$  et  $\text{Cl}$  respectivement, dans le cas de  $\text{NH}_2$  et  $\text{NO}_2$ , c'est la charge total portée par le substituant qui influe.

Enfin, si on compare les distances Al-Al, Al-B et B-B obtenus pour les différents clusters et leur homologue non substitué  $1,2\text{-Al}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ , on constate que celles-ci sont peu affectées par la substitution par des groupes alkyles, cependant un raccourcissement des distances de liaisons Al-Al environ de 0.005, 0.017, 0.021 et 0.022 Å sont enregistrés dans les cas de substitutions par  $\text{NH}_2, \text{OCH}_3, \text{Cl}$  et  $\text{NO}_2$ , respectivement, dans ces deux dernières espèces les liaisons  $\text{Al}_1\text{-B}_4$  et  $\text{Al}_1\text{-B}_6$  subissent des raccourcissement importants de l'ordre de 0.022 Å, 0.039 et 0.019, 0.03 pour les groupes  $\text{NO}_2$  et  $\text{Cl}$ , respectivement, notons un allongement de la liaison  $\text{B}_3\text{-B}_4$  évalué à 1.865 et 1.854 Å, cependant les distances de liaison  $\text{Al}_2\text{-H}_{14}$  évalué à 1.605 et 1.609 Å, sont calculées plus courtes par rapport à celles du cluster apparenté  $\text{Al}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ .





**Figure. 4 :** Géométries optimisées des clusters  $\text{Al}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}(\text{X})^{2-}$  :  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{Cl}$  et  $\text{OCH}_3$ , les distances de liaisons en Å



## 4.2. Analyse orbitalaire

En premier lieu, une analyse qualitative de ce diagramme montre une similitude entre ce dernier et celui des mono aluminaboranes, Les HOMO des espèces  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $NH_2$  et  $OCH_3$  sont légèrement perturbés, tandis qu'une stabilisation notoire par un certain caractère liant porté par les atomes  $B_4$ ,  $B_5$ ,  $B_{10}$  et  $B_{12}$  est marqué lors de la substitution avec  $Cl$  et  $NO_2$ , notons que tous les clusters étudiés présentent une contribution importante des deux atomes d'Al et des atomes  $B_4$ ,  $B_5$ ,  $B_7$  et  $B_8$  dans cette OM, cependant les LUMO sont concentrées sur les substituants  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $NO_2$ ,  $OCH_3$  et  $NH_2$  et subissent des stabilisations. Par analogie au raisonnement précédent, l'atome de chlore ne participe pas dans cette OM d'où un niveau presque imperturbé de la LUMO donnant lieu à un écart énergétique HOMO/ LUMO important de 4.12 eV, alors qu'il diminue dans les autres espèces ainsi la tendance est  $NH_2 > CH_3 > OCH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > NO_2$ .

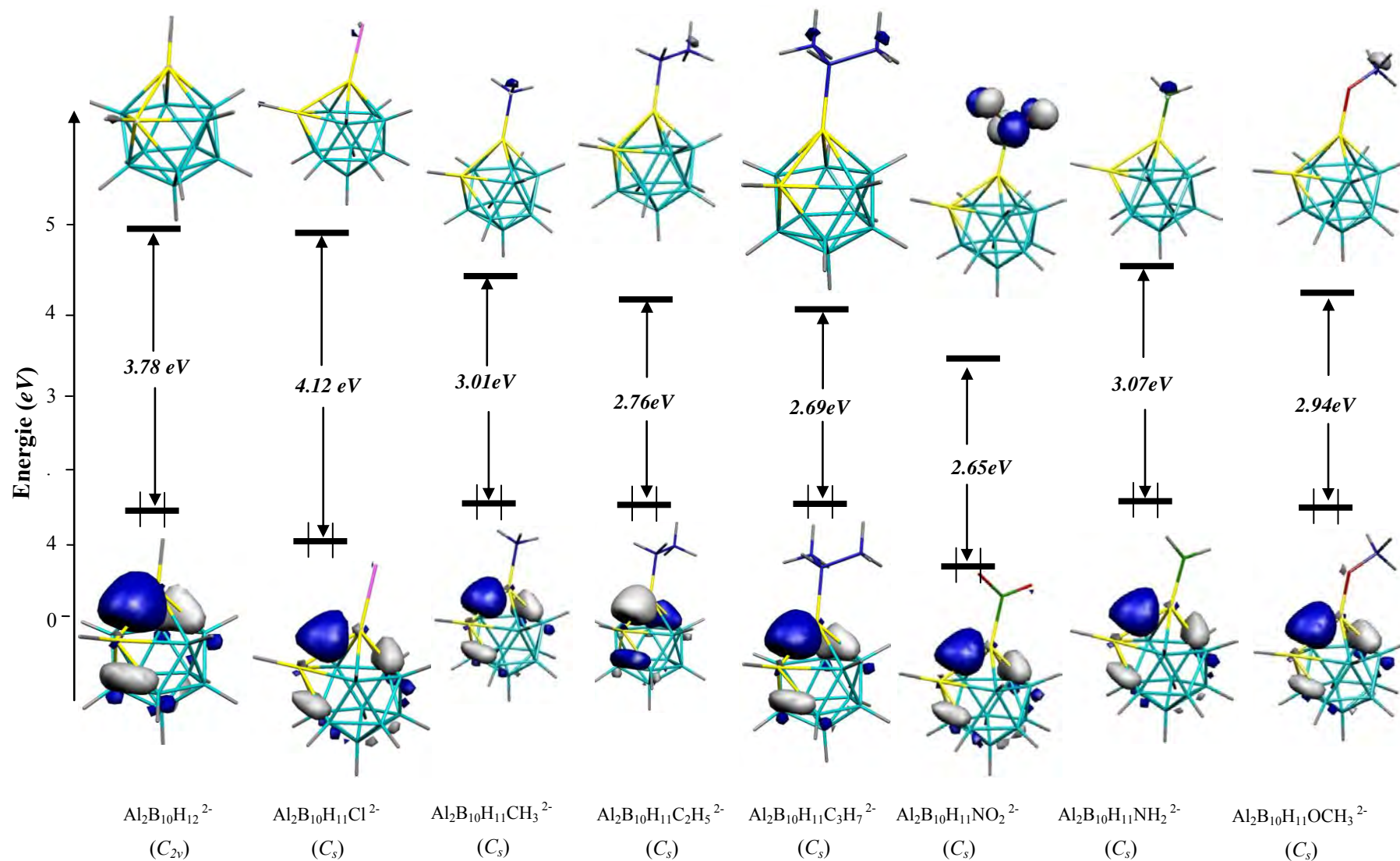
## 5. Conclusion

La géométrie optimisée de  $B_{11}H_{11}AlCH_3^{2-}$  est comparable à la structure expérimentale, tout en notant que les distances expérimentales sont un peu plus courtes. Ces différences sont en partie dues aux effets de contraction au sein du cristal.

Le groupe méthyle attaché aux atomes de carbone, des hétéroatomes, ou des systèmes d'électrons- $\pi$  a un effet inductif donneur d'électrons (+I) qui est largement connue dans la chimie organique. Par nos calculs théoriques, nous avons remarqué que cette idée est aussi assumée dans la chimie des clusters aluminaboranes.

La légère augmentation de la charge totale portée par les atomes de bore en fonction de la substitution, renforce bien l'effet donneur des substituants. Le transfert électronique provoque l'augmentation de la densité électronique sur certains atomes de bore et l'appauvrissement d'autres, ceci conduit, respectivement à un allongement et un raccourcissement des distances de liaisons B-B.

Les diagrammes orbitales obtenues pour les espèces  $AlB_{11}H_{11}X^{2-}$  et  $1,2-Al_2B_{10}H_{10}X_2^{2-}$  ont montré une diminution de l'écart énergétique en fonction des substituants selon l'ordre décroissant suivant ( $X : NH_2 > CH_3 > OCH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > NO_2$ ), cependant une augmentation de l'écart énergétique est observée lors de la substitution par le chlore



**Figure. 5 :** Diagramme des OM pour les clusters  $\text{Al}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}(\text{X})^{2-}$  :  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{Cl}$  et  $\text{OCH}_3$

**Références**

- [1] P.V.R.Scheleyer, K. Najafian: Inorg. Chem. 3454, 67, (1988).
- [2] (a) A.J. Stone: Inorg. Chem. 563,20, (1981), (b) A.J.Stone, M.J. Alderton: Inorg. Chem. 2298, 21 , (1982).
- [3] D. A. T Young, G. R. Willey, M. E. Hawthorne, M. R. Churchill. A. H, Reis.Jr. J. Chem. Soc. (1970), .M. R. Churchill, A. H. Reis.Jr. J. Chem. Soc. Dalton Trans.(1972).
- [4] (a) D. A. T.Young, R.j .Wiersema, M.F.J .Hawthorne,.Am.Chem.Soc.(1971), 93, 5687. (b) D. A. T.Young, G. R.Willey, M.F.Hawthorne, M. R.Churchill, A. H.Reis, Jr. J.Am. Chem. Soc. (1970), 92, 6663. (c) M. R.Churchill, A. H.Reis, Jr.; D. A. T.Young, G. R.Willey, M.F. J. Hawthorne, Chem. Soc. D 1971,298. (d) W. S.Rees, Jr.; D.M. Schubert,C.B.Knobler, Hawthorne, M.F.J.Am. Chem.Soc.(1986), 108, 5367. (e) D.M.Schubert, C.B.Knobler, W.S Ress, M.F. Hawthorne, Organometallics (1987), 6, 201.(f) D.M.Schubert, C.B.Knobler, W.S.Ress, M.F. Hawthorne, Organometallics (1987),6, 203. (g) p.Jutzi, p.j. Galow, Organomet. Chem. (1987), 319, 139.
- [5] T.D. Getman, S.G. Shore, Inorg. Chem. 27 (1988) 3439.

# Chapitre V

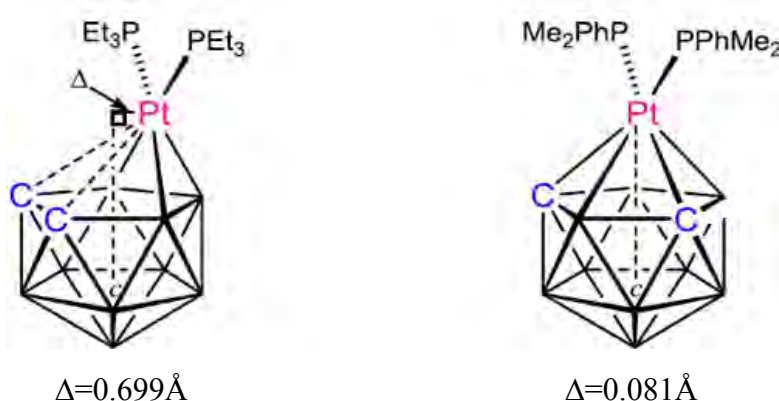
*Effet des fragments métalliques CoCp et  $M(PH_3)_2$  :*

*M= Pt, Pd et Ni sur les clusters Arsaboranes*

## 1. Introduction

Les métaux de transition peuvent occuper les sommets dans les clusters boranes et leurs analogues hétéroboranes comme montré par Hawthorne et ses collaborateurs [1], typiquement un fragment métallique de type CpM (Cp cyclopentadienyl,  $M =$  métal de transition) remplace un groupe BH ou CH dans les carboranes, un grand nombre de telles structures est connu expérimentalement [2] avec différents métaux, par exemples : Fe [3], Co[3a], [4], Ni [4e], Ru [5] et Rh [4d] dans lesquelles le fragment CpM ou ses dérivés alkyles, remplace un sommet BH du deltaèdre de telle sorte que la topologie de la cage reste la même. La topologie d'un tel cluster est établie en utilisant les règles de comptage électroniques de Wade [6]. Cependant il est connu depuis 1960 que l'incorporation des éléments de transition des dernières colonnes peut produire des structures plus ouvertes que celle de l'icosaèdre à faces triangulaires [7-13].

Le déplacement de distorsion  $\Delta$ , a été caractérisé depuis 30 ans environ dans les clusters métallacarborane  $(L_2M)C_2B_9$  : ( $M = \text{Pt}$  ou  $\text{Pd}$ ,  $L =$  phosphine) avec des positions adjacentes et éloignées pour les atomes de carbone, cette grandeur mesure l'extension à laquelle le fragment métallique est horizontalement supplanté du ligand carborane, dont la valeur est calculée en se référant au centre  $c$  du cycle pentagonal inférieur Figure 1 [14].



**Figure.1:** Clusters platinacarboranes avec des positions des atomes de C adjacentes et éloignées

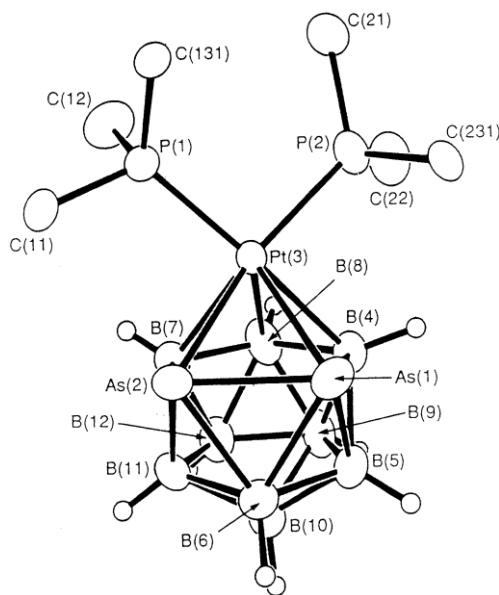
L'ouverture de la cage du cluster observée, dans ces espèces à 12 sommets est un exemple de "désobéissance de squelette", de sorte que la géométrie des structures en question ne correspond pas à une forme closa, nido ou arachno [15-18], ce que peut être considéré comme anomalie [19]

Dans ce chapitre, on veut rationaliser, une telle différence de comportement du fragment métallique en termes d'orbitales frontières à partir des calculs théoriques :

optimisation de géométrie et calculs de fréquences, effectués en méthode DFT au niveau B3LYP/LANL2DZ, sur le cluster  $\text{As}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  en substituant un BH au sommet par un fragment métallique:  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$ , et  $\text{CoCp}$ .

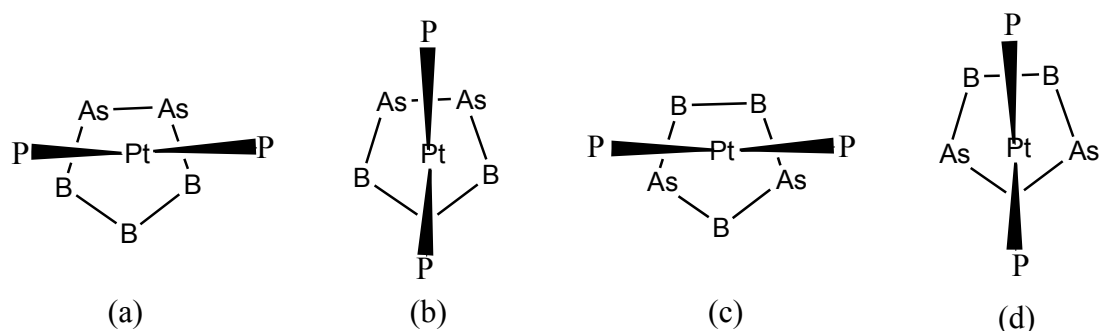
## 2. Etude de la structure du cluster $(\text{PH}_3)_2\text{-PtAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$

Les clusters métallahéteroboranes du groupe 15 se comportent généralement comme leurs correspondants métallacarboranes. La Figure 2 montre la structure de  $[3,3\text{-}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{-closo-}3,1,2\text{-PtAs}_2\text{B}_9\text{H}_9]$  [20] dans laquelle l'atome de Pt coordonné à la face pentagonale  $\text{As}_2\text{B}_3$  du cluster arsaborane est légèrement décalé vers l'atome de bore  $\text{B}_8$ , donnant une géométrie icosaédrique distordue à la cage  $\text{PtAs}_2\text{B}_9$ . Stone et ses collaborateurs ont décrit la même distorsion dans les clusters platinacarboranes [21]. Dans les deux complexes, les ligands greffés à l'atome de Pt sont orientés de telle sorte que le plan R-Pt-R est parallèle à la liaison As-As de la cage. Cependant, dans la solution du cluster  $[3,3\text{-}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{-}3,1,2\text{PtAs}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ , il semble exister une libre rotation du fragment  $[\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  autour de l'axe Pt-B(10), une flexibilité semblable a été observée dans le cluster platinacarboranes aussi bien que  $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{-PdAs}_2\text{B}_9\text{H}_9]$  [20,21].



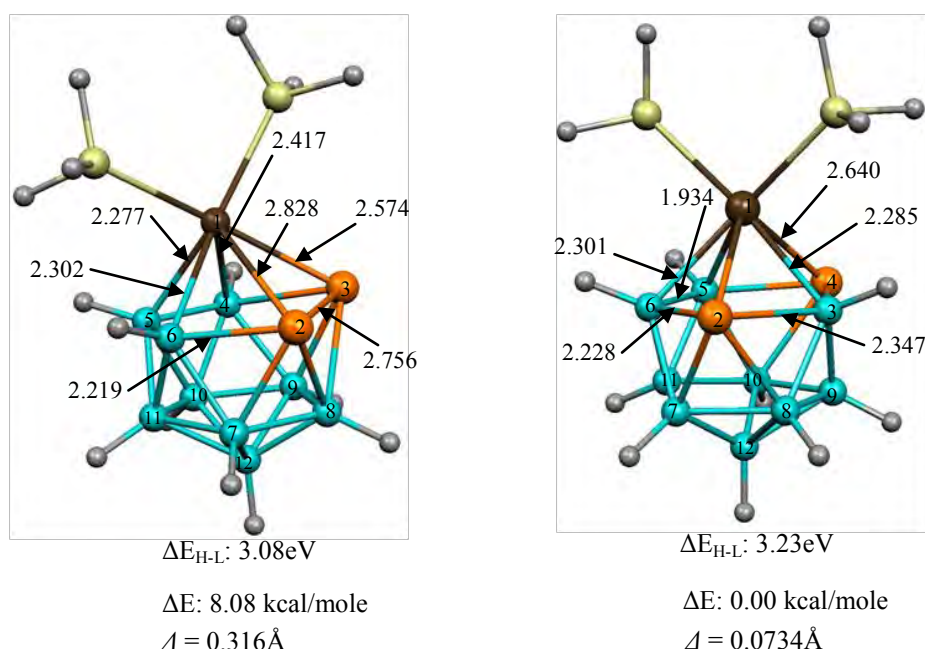
**Figure. 2:** Structure de  $[3,3\text{-}(\text{PPh}_2\text{Me})_2\text{-}3,1,2\text{-PtAs}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ , les groupes phényles sont omis[61]

Afin de réduire les temps de calcul, les groupes phényles et méthyles liés aux atomes de phosphore ont été remplacés par des atomes d'hydrogène. Les deux conformations possibles, plane : (a) et (c) et perpendiculaire : (b) et (d) de l'unité  $\text{PtP}_2$  au-dessus de la face  $\text{As}_2\text{B}_3$  du ligand arsaborane  $\text{As}_2\text{B}_9\text{H}_9$  sont montrées sur la figure 3



**Figure. 3:** Les conformations possibles de l'unité  $\text{PtP}_2$  au-dessus de la face  $\text{As}_2\text{B}_3$  du ligand arsaborane

La Figure 4 rassemble les principaux paramètres géométriques que nous avons obtenus après optimisation des géométries, l'isomère  $2,3\text{-(PH}_3)_2\text{-PtAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$  a été trouvé stable pour une géométrie de symétrie  $C_1$  avec un angle de torsion  $\text{P-As}_2\text{-As}_3\text{-P}$  de  $35.7^\circ$ , de sorte que la symétrie  $C_s$  dans laquelle le plan  $\text{P-Pt-P}$  est parallèle à la liaison  $\text{As}_2\text{-As}_3$  présente une fréquence imaginaire de  $-16\text{cm}^{-1}$ , en accord avec la structure expérimentale, les distances de liaisons  $\text{Pt}_1\text{-As}_2$ ,  $\text{Pt}_1\text{-As}_3$  ne sont pas identiques et égales  $2.828$  et  $2.574 \text{ \AA}$  contre des valeurs expérimentales de  $2.655$  et  $2.545 \text{ \AA}$ . Les distance de liaisons  $\text{Pt}_1\text{-B}_4$ ,  $\text{Pt}_1\text{-B}_5$  et  $\text{Pt}_1\text{-B}_6$  égales à  $2.417$ ,  $2.277 \text{ \AA}$  et  $2.302 \text{ \AA}$  respectivement comparées aux valeurs expérimentales :  $2.289 \text{ \AA}$ ,  $2.281$  et  $2.279 \text{ \AA}$ , ce qui laisse l'atome de  $\text{Pt}$  se décaler vers les trois atomes de bore. Nos résultats sont donc, comparables avec ceux trouvés expérimentalement.



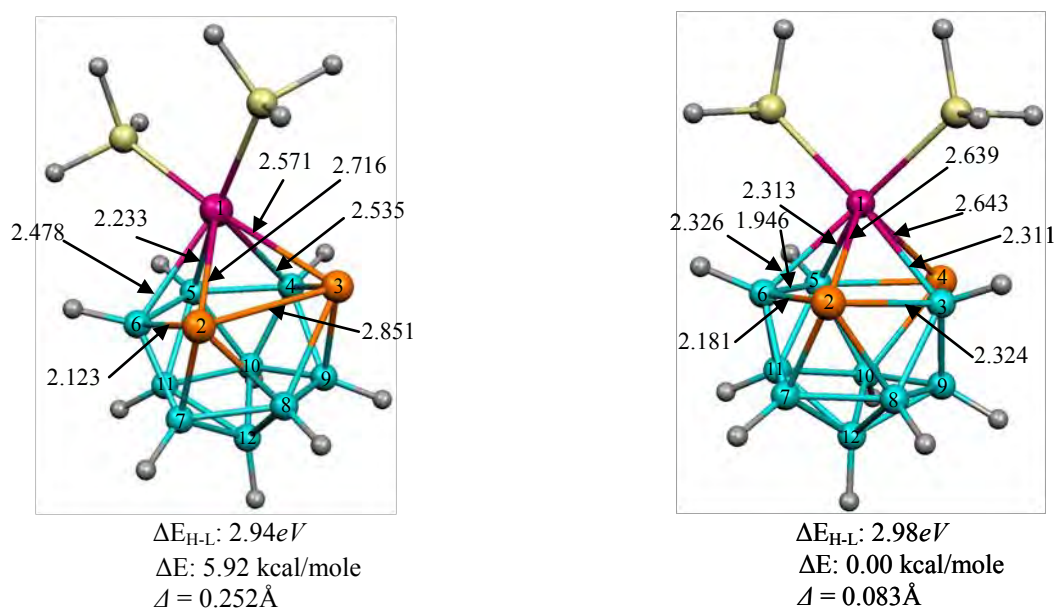
**Figure.4:** Géométries optimisées des clusters  $2,3\text{-}$  et  $2,4\text{-(PH}_3)_2\text{-PtAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$

Si la comparaison est faite entre les deux isomères  $2,3\text{-}$  et  $2,4\text{-(PH}_3)_2\text{-PtAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ , on voit clairement, de point de vue énergétique, que la structure dont les deux atomes d'As sont

éloignées avec un plan P-Pt-P perpendiculaire au vecteur As...As est la plus stable avec un écart HOMO-LUMO plus important, de plus les distances Pt-B et Pt-As sont moins longues, où le déplacement de distorsion calculé de 0.0734 Å pour cette structure est moins important que celui de l'autre structure (0.316Å).

### 3. Etude de la structure du cluster $(\text{PH}_3)_2\text{-PdAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$

Comme il l'a été indiqué précédemment, Stone et ses collaborateurs ont observé une flexibilité du fragment  $[\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  dans le cluster  $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{-PdAs}_2\text{B}_9\text{H}_9]$  [20,21], la géométrie optimisée en méthode DFT a montré que l'isomère 2,3- $(\text{PH}_3)_2\text{-PdAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$  favorise une structure de symétrie  $C_1$  donnant un icosaèdre distordu, plutôt qu'une symétrie  $C_s$  dans laquelle le plan P-Pd-P est parallèle à la liaison  $\text{As}_2\text{-As}_3$  formant un angle P- $\text{As}_2\text{-As}_3\text{-P}$  égale à  $0^\circ$  et caractérisée par une fréquence imaginaire faible de  $-25 \text{ cm}^{-1}$ . De ce fait les distances de liaison  $\text{Pd}_1\text{-As}_2$  et  $\text{Pd}_1\text{-As}_3$  ne sont pas identiques et elles sont égales 2.716 et 2.571 Å. Les distances de liaisons  $\text{Pd}_1\text{-B}_4$ ,  $\text{Pd}_1\text{-B}_5$  et  $\text{Pd}_1\text{-B}_6$  sont de 2.535, 2.233 et 2.478 Å, respectivement, et la distance de liaison  $\text{As}_2\text{-As}_3$  évaluée à 2.851Å est plus longue que celle calculée avec le Pt qui été de 2.756 Å, où la valeur de déplacement du fragment  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$  calculée pour cette structure est de 0.252 Å est plus importante par rapport à la valeur 0.083 Å de l'isomère le plus stable 2,4- $(\text{PH}_3)_2\text{-PdAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ , qui donne une énergie plus grande de 5.92 kcal/mole comme nous l'avons exposé dans la figure ci-dessous, le plan comprenant l'atome métallique Pd et les atomes de phosphore du ligand  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$  est perpendiculaire au vecteur  $\text{As}_2\text{...As}_4$  formant un angle P- $\text{As}_2\text{-As}_3\text{-P}$  égale  $59.9^\circ$ .

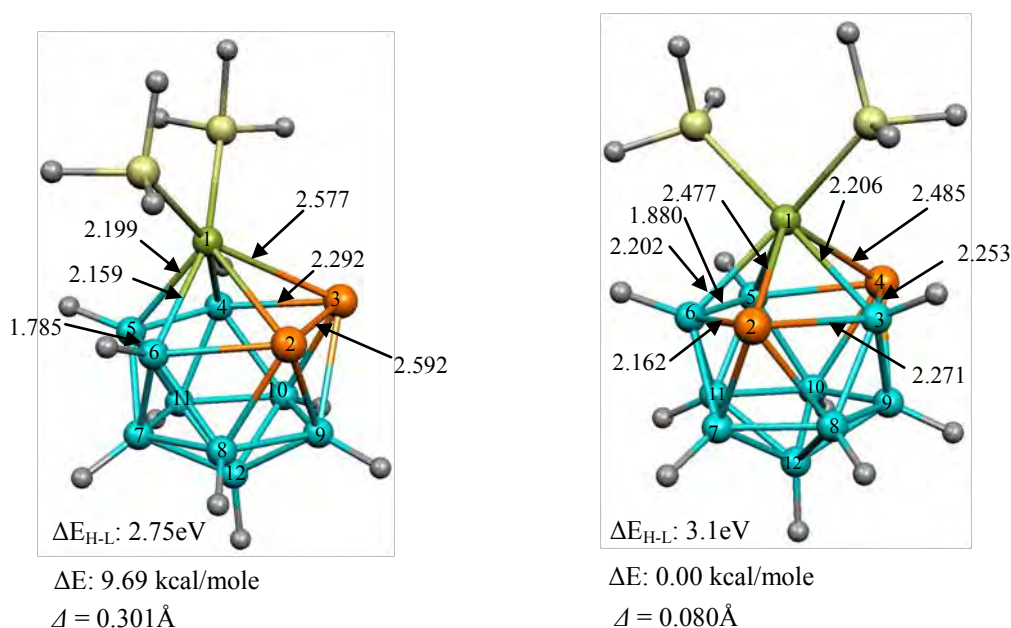


**Figure.5:** Géométries optimisées des clusters 2,3- et 2,4- $(\text{PH}_3)_2\text{-PdAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$



#### 4. Etude de la structure du cluster $(\text{PH}_3)_2\text{-NiAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$

L'optimisation de la géométrie du cluster  $(\text{PH}_3)_2\text{-NiAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$  donnée sur la Figure 6, correspond à une structure avec deux atomes d'As adjacents présentée sous forme d'un icosaèdre moins distordu que celui obtenu pour les structures du platine et du palladium, vu que les distances de liaison  $\text{Ni}_1\text{-As}_2$  et  $\text{Ni}_1\text{-As}_3$  sont identiques et égales à 2.577 Å et le fragment métallique est maintenant lié aux trois atomes de bore avec des distances de liaisons  $\text{Ni}_1\text{-B}_4$ ,  $\text{Ni}_1\text{-B}_5$  et  $\text{Ni}_1\text{-B}_6$  égales à 2.159, 2.199 et 2.159 Å, respectivement. Nous notons que la distance de liaison  $\text{As}_2\text{-As}_3$  évaluée à 2.592 Å est moins courte que celles calculées pour le Pt et le Pd évaluées à 2.756 Å et 2.851 Å. Le plan P-Ni-P est parallèle à la liaison  $\text{As}_2\text{-As}_3$  formant un angle P- $\text{As}_2\text{-As}_3$ -P de 0°, l'absence de fréquences imaginaires permet l'obtention d'un minimum sur la surface d'énergie potentielle aussi bien pour l'isomère 2,4- $(\text{PH}_3)_2\text{-NiAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$  qui est l'isomère le plus stable, dans lequel le plan P-Ni-P est perpendiculaire au vecteur  $\text{As}_2\text{...As}_4$  avec un angle P- $\text{As}_2\text{-As}_4$ -P de 60.2°. Dans cette même géométrie, les distances Ni-As qui sont de 2.485 Å paraissent courtes par rapport à celles de l'autre isomère, ceci est témoigné par une valeur de déplacement de distorsion égal 0.080 Å qui est plus petite par rapport à la valeur 0.301 Å de l'isomère le moins stable.

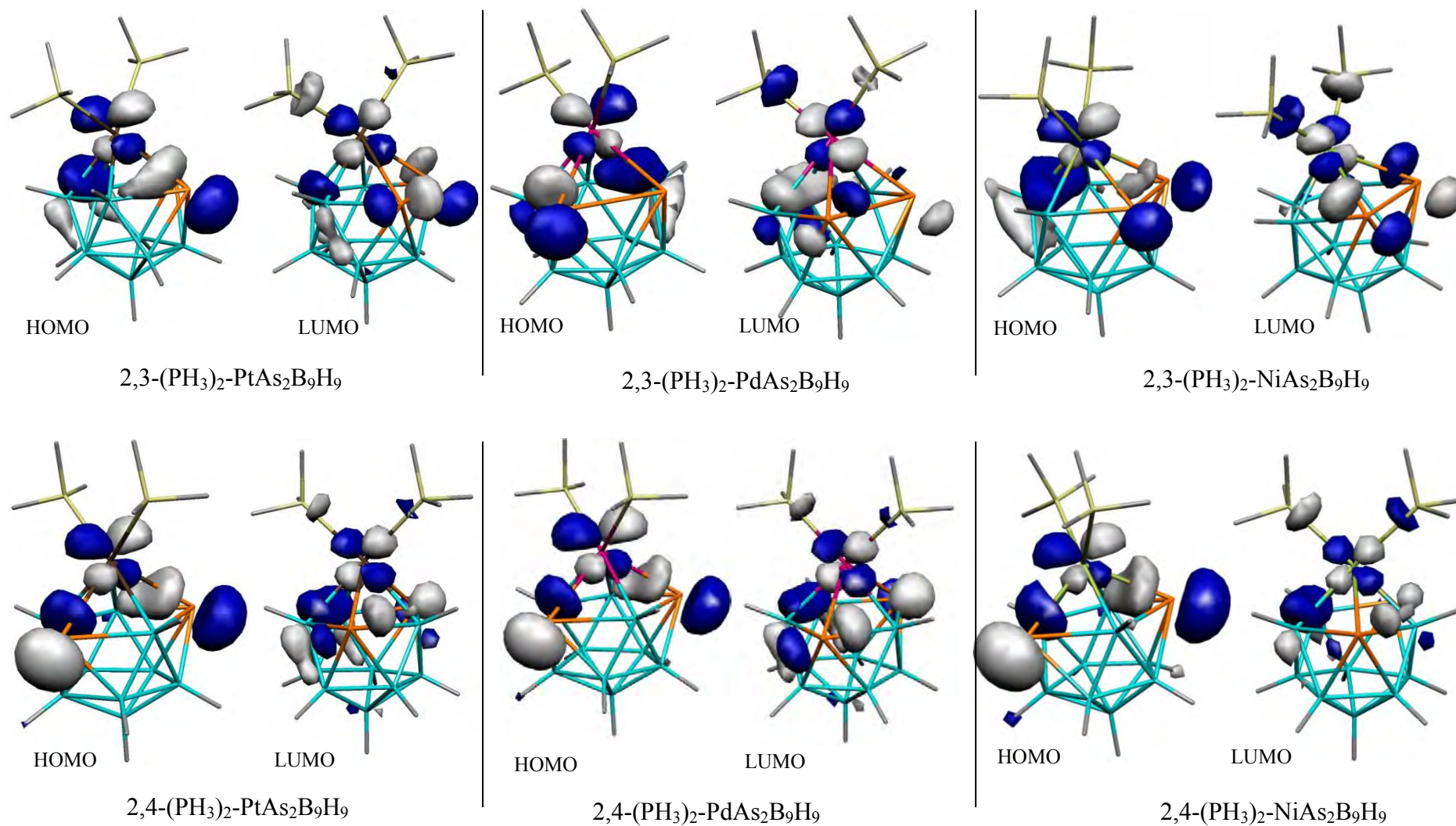


**Figure. 6:** Géométries optimisées des clusters 2,3- et 2,4- $(\text{PH}_3)_2\text{-NiAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$

## 5. Analyse des OMF

Les fragments  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ ,  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$  et  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$  ont une orbitale HOMO et une orbitale LUMO, qui vont interagir avec les OM du fragment arsaborane en établissant des recouvrements  $\pi$  et  $\sigma$ , respectivement, ces interactions vont définir l'orientation et le degré de déplacement successivement, appliqué aux clusters  $2,3\text{-(PH}_3)_2\text{-NiAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ ,  $2,3\text{-(PH}_3)_2\text{-PtAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$  et  $2,3\text{-(PH}_3)_2\text{-PdAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$  dont les deux atomes d'arsenic sont adjacents, l'orbitale  $\pi$  sur chaque centre métallique va interagir avec l'OM  $\sigma$ -liante qui est localisée sur les trois atomes de bore  $\text{B}_4$ ,  $\text{B}_5$  et  $\text{B}_6$  dans la structure  $2,3\text{-(PH}_3)_2\text{-NiAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ , ce qui donne une orientation parallèle à la liaison As-As dans la cage du cluster  $2,3\text{-(PH}_3)_2\text{-NiAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ , donc le déplacement peut se faire, selon lequel le fragment métallique est libre de bouger horizontalement vers les trois atomes de bore pour augmenter leur recouvrement liant tout en gardant une symétrie  $C_s$ , alors que l'OM  $\sigma$ -liante est localisée sur les deux atomes  $\text{B}_5$  et  $\text{B}_6$  dans le cas du Pt et sur les trois atomes  $\text{As}_3$ ,  $\text{B}_4$  et  $\text{B}_5$  dans le cas du Pd, donnant ainsi des géométries de symétries  $C_1$ , ce qui augmente la valeur de déplacement dans les structures  $2,3\text{-(PH}_3)_2\text{-PtAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$  et la diminue dans la structure  $2,3\text{-(PH}_3)_2\text{-PdAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ , puisque le recouvrement s'effectue entre l'OM métallique et l'OM située sur l'un des deux atomes d'arsenic, notons que la LUMO est non liante entre le métal et les deux atomes d'As dans la structure  $2,3\text{-(PH}_3)_2\text{-NiAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$  alors qu'elle présente un caractère antiliant entre l'OM métallique et l'OM située sur les atomes de bore dans les structures  $2,3\text{-(PH}_3)_2\text{-PtAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$  et  $2,3\text{-(PH}_3)_2\text{-PdAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ .

Pour les positions éloignées des atomes d'As : 2,4- ou le degré de déplacement est le plus petit; les OM frontières sont inversées par rapport aux cas précédents, de ce fait l'interaction liante entre l'OM du métal et les OM de la cage du cluster résulte en une orientation du fragment métallique perpendiculaire au vecteur  $\text{As}_2 \dots \text{As}_4$  avec les trois structures de symétrie  $C_1$ :  $2,4\text{-(PH}_3)_2\text{-PtAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$ ,  $2,4\text{-(PH}_3)_2\text{-PdAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$  et  $2,4\text{-(PH}_3)_2\text{-NiAs}_2\text{B}_9\text{H}_9$  dans lesquelles le fragment métallique est lié aux deux atomes d'arsenic qui l'empêchent de se déplacer, résultant en une faible valeur de  $\Delta$ . La LUMO est antiliante entre le métal et les deux atomes de bore  $\text{B}_5$  et  $\text{B}_6$  dans les trois structures.



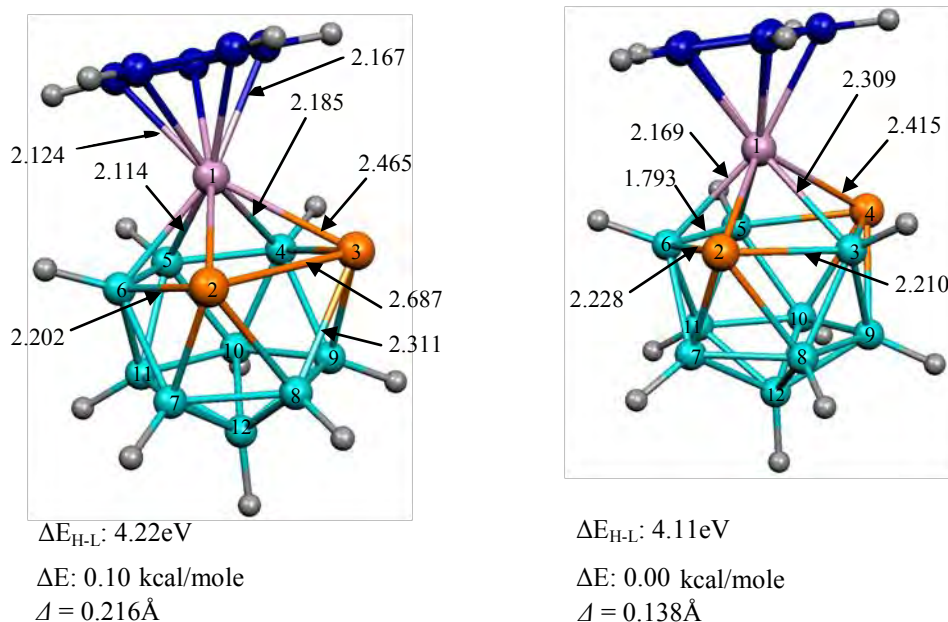
**Figure. 7:** Les OM frontières des clusters 2,3- et 2,4-( $\text{PH}_3$ )<sub>2</sub>-MAs<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub> :  $M= \text{Pt}, \text{Pd}$  et  $\text{Ni}$ .

## 6. Etude de la structure du cluster CoCpAs<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>

En partant du cluster As<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>, nous avons substitué un BH au sommet par un fragment CoCp, les géométries avec des positions adjacentes et éloignées des atomes d'arsenic ont été optimisées en symétrie Cs, les structures moléculaires avec les plus importantes distances, l'énergie relative, l'écart énergétique HOMO-LUMO et le déplacement de distorsion  $\Delta$ , sont montrés sur la Figure 8.

On peut voir que l'isomère dont les atomes d'arsenic sont éloignés est constamment l'isomère le plus stable mais avec une faible différence d'énergie égale 0.1 Kcal/mol, et le moins distordu du fait de la faible valeur de déplacement de distorsion.

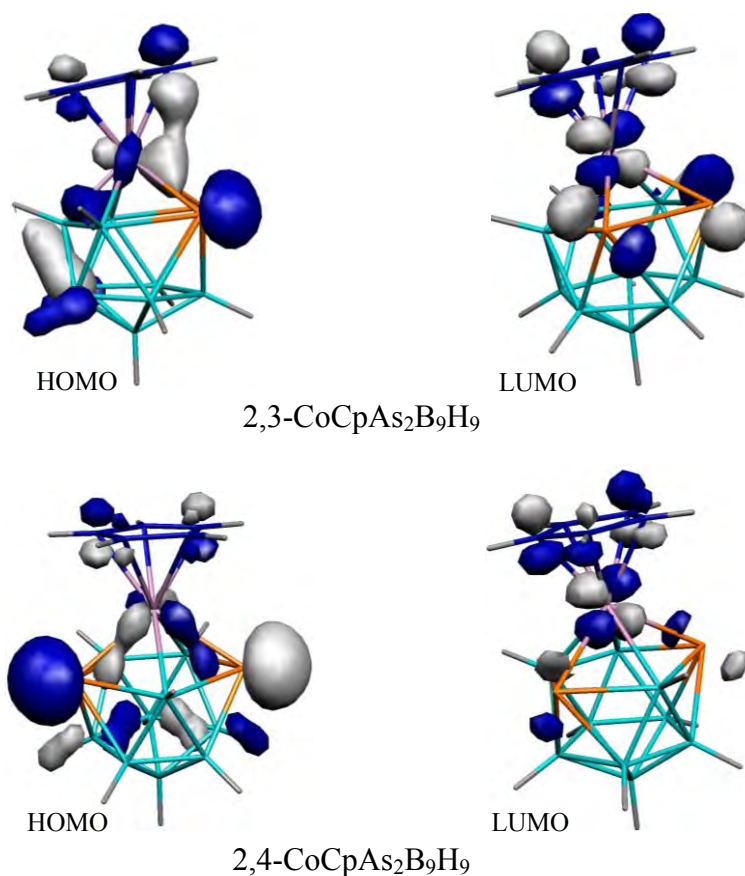
On dépit du rayon atomique de Co, supérieur à celui de Ni, on remarque que les distances de liaisons Co-As calculées pour les structures 2,3-CoCpAs<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub> et 2,4-CoCpAs<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub> sont moins courtes de 0.112 Å et 0.07Å que celles des liaisons Ni-As calculées pour les structures 2,3-(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NiAs<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub> et 2,4-(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NiAs<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub> respectivement, on peut penser que, lorsqu'un fragment CoCp substitue un BH au sommet dans un cluster hétéroborane, la cage va se distordre mais beaucoup plus faiblement que dans le cas de (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ni, (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Pd et (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Pt.



**Figure. 8:** Géométries optimisées des clusters 2,3- et 2,4-CoCpAs<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>

## 7. Analyse des OMF

L'analyse des OMF montre que la HOMO qui est majoritairement localisée sur le métal, dans le cas de l'isomère 2,3-CoCpAs<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>, présente un recouvrement  $\pi$  liant entre la  $d_{z^2}$  et l'orbitale P située sur un atome de carbone du cycle Cp et d'autre part un recouvrement  $\sigma$  liant avec l'OM située sur les trois atomes de bore: B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub> et B<sub>6</sub> ce qui laisse le fragment métallique se déplacer vers ces atomes pour renforcer leur recouvrement, donnant ainsi une valeur importante à son degré de déplacement, de plus la liaison  $\sigma$  est forte que la liaison  $\pi$ , c'est pourquoi le cycle Cp est incliné vers les atomes de bore, notons que la LUMO est de caractère  $\sigma$  antiliant avec les OM du cycle Cp et elle est non liante avec les OM logées sur les atomes d'arsenic. Cependant dans le cas de l'isomère 2,4-CoCpAs<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>, la HOMO possède un caractère  $\pi$  liant entre l'OM du métal et les orbitales p situées sur les atomes d'As se qui empêche le fragment métallique de se déplacer traduisant ainsi une valeur moins importante du degré de déplacement, alors que la LUMO qui est majoritairement localisée sur le fragment métallique peut être décrite comme la combinaison  $\sigma$  antiliante entre l'OM du métal avec les OM du cycle Cp d'une part et avec les OM situées sur les atomes d'As d'autre part.



**Figure. 9:** Les OM frontières des clusters 2,3- et 2,4-CoCpAs<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>



## 8. Conclusion

Quelque soit le fragment métallique utilisé, CoCp ou bien  $M(\text{PH}_3)_2$  :  $M = \text{Pt}, \text{Pd}$  et  $\text{Ni}$ , la stabilité du cluster métallarsaborane dépend uniquement des positions des atomes d'arsenic qui préfèrent être éloignés, dont les minimums locaux correspondent à des unités  $\text{MP}_2$  de conformations perpendiculaires au-dessus de la face  $\text{As}_2\text{B}_3$  du ligand arsaborane, cependant pour des positions adjacentes des atomes d'arsenic qui sont attribuées aux isomères les moins stables avec les trois métaux, une conformation plane est favorisée avec le nickel, alors qu'on note une déviation de la planéité vers la perpendicularité avec le platine et le palladium, le degré de déplacement du fragment métallique est le plus petit avec des positions éloignées des atomes d'As, cependant il devient important avec des positions adjacentes résultant en une déformation de la cage. Cette tendance de déplacement pourrait être attribuée à un contrôle orbitalaire. La plus courte distances de liaisons  $\text{As}_2\text{-As}_3$  calculée de 2.592 Å est attribué au cluster  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2\text{As}_2\text{B}_9\text{H}_9$ , pendant qu'elle s'allonge en substituant le Ni par le Pt ou le Pd et devient égale à 2.756 Å et 2.851 Å, respectivement, ceci est due au non recouvrement des OM situées sur les deux atomes d'arsenic avec l'OM du fragment métallique  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ , le faible recouvrement de l'OM située sur l'atome d'arsenic  $\text{As}_2$  avec l'OM du fragment métallique  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$  et le très bon recouvrement de l'OM située sur l'atome d'arsenic  $\text{As}_3$  avec l'OM du fragment métallique  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$ , ce qui laisse les deux atomes d'arsenic  $\text{As}_2$  et  $\text{As}_3$  s'éloigner l'un de l'autre dans les deux derniers cas. Notons que la distorsion de la cage du cluster correspondant à l'isomère le plus stable s'effectuée plus faiblement avec le fragment CoCp qu'avec les fragments  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$  et  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ , regardons les distances de liaisons.

## Références

- [1] K. P. Callahan, M. F. Hawthorne, *Adv. Organomet. Chem.* (1976), 14, 145-186.
- [.] a) A. K. Saxena, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* (1993), 93, 1081-1124; references therein. b) P. A. Jelliss, *Organomet. Chem.* (2004), 31, 112-129, references therein. c) N. S. Hosmane J. A. Maguire, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003), 22, 3989-3999.
- [2] a) V. L. Shirokii, V. A. Knizhnikov, I. I. Vinokurov, A. A. Bazhanov, N. A. Mayer, *Russian Journal of General Chemistry (Translation of Zhurnal Obshchei Khimii)* 1997, 67, 1185-1187. b) M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, *J. Am. Chem. Soc.* (1965), 87, 3987-3988. c) B. Štíbr, J. Holub, F. Teixidor, Viñas, C. *Collect. Czech. Chem. Commun.* (1995), 60, 2023-2027. d) A. Zalkin, D. H. Templeton, T. E. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* (1965), 87, 3988-3990. e) R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* (1974), 96, 761-770. f) D. F. Dustin, G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* (1973), 95, 1109-1115. g) V. Cerny, I. Pavlik, Kustkova-Maxova, E. *Collect. Czech. Chem. Commun.* (1976), 41, 3232-3244. h) B. J. Štíbr, *Organomet. Chem.* (2005), 690, 2857-2859. i) M. P. Garcia, M. Green, F. Stone, A. Gordon, R. G. Somerville, A. J. Welch, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981), 16, 871-872.
- [1] a) W. J. Evans, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* (1974), 13, 869-874. b) W. J. Evans, G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* (1973), 95, 4565-4574. c) M. F. Hawthorne, M. K. Kaloustian, R. J. Wiersema, *J. Am. Chem. Soc.* (1971), 93, 4912-4913. d) T. P. Hanusa, L. J. Todd *Polyhedron* (1985), 4, 2063-2066. e) R. R. Rietz, D. F. Dustin, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* (1974), 13, 1580-1584.
- [1] A. R. Kudinov, D. S. Perekalin, S. S. Rynin, K. A. Lyssenko, G. V. Grintselev-Knyazev, P. V. Petrovskii, *Angew. Chemie, Int. Ed. Engl.* (2002), 41, 4112-4114.
- [6] a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* (1976), 18, 1-66. b) K. Wade, In *Metal Interactions with Boron Clusters*; R. N. Grimes, Ed.; Plenum Press: New York, (1982); Chapter 1, pp 1– 41.
- [7] L. F. Warren Jr., M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4823.
- [8] R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4828.
- [9] N. W. Alcock, J. G. Taylor, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1987) 1805.
- [10] See, together with references therein: H. M. Colquhoun, T. J. Greenhough, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985) 761.
- [11] D. M. P. Mingos, M. I. Forsyth, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 605.
- [12] D. M. P. Mingos, M. I. Forsyth, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1978) 1363.

- [13] See, for example: G.K. Barker, M. Green, T.P. Onak, F.G.A. Stone, C.B. Ungermann, A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **(1978)** 169.
- [14] Phd Thesis. David McKay, Heriot-Watt University .December 2010
- [15] D.M.P. Mingos, *Nature (Phys, Sci.)* 236 **(1972)** 99.
- [16] D.M.P. Mingos, *Pure Appl. Chem.* 63 **(1991)** 807.
- [17] R.E. Williams, *Inorg. Chem.* 1 **(1971)** 210.
- [18] R.E. Williams, *Adv.Inorg. Chem. Radiochem* .18 **(1976)** 67.
- [19] J.D. Kennedy, in: *Disobedience Skeletons*, in: J.Casanova (Ed.), *The Borane-Carborane-Carbocation Continium*, Wiley, New York, **(1998)**, p.85 (Chapter 3).
- [20] M. McGrath, T.R. Spalding, X.L.R. Fontaine, J.D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.***(1991)** 3223.
- [21] G.K. Barker, M. Green, F.G.A. Stone, A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **(1980)** 1186.



# Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce mémoire rapportent une étude en méthode DFT de la structure électronique des clusters hétéroboranes, métalahétéroboranes ainsi que l'effet des électrophiles sur la cage des clusters  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{12}^{2-}$  et  $1,2\text{-Al}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ , cette étude, qui a été menée au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT/B3LYP en utilisant la base 6-311++G(d,p), lors des trois premiers chapitres et celle LANL2DZ dans le quatrième chapitre, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

La position relative de l'hétéroatome inséré comme le carbone ou l'aluminium dans la cage du polyèdre  $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$  et les charges délocalisées associées dans ces structures, sont essentiels pour déterminer la stabilité relative des isomères dans ces espèces closo étudiées qui dépend de la connectivité et les considérations de la stabilité des charges topologiques. Par conséquent, l'atome de carbone électro-négatif préfère d'être dans des positions totalement opposés avec la plus basse connectivité et la plus grande densité de charge, au contraire, l'atome d'aluminium électro-positif préfère des positions plus proches avec la plus haute connectivité et la plus faible densité de charge, la plus part des clusters  $\text{Al}_m\text{B}_{n-m}\text{H}_n^{2-}$  prévus devraient être assez stable pour une futur synthèse et caractérisation structural.

L'étude menée dans le deuxième chapitre nous a permis de prédire de nouvelles structures hypothétique, dérivants du cluster  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  par substitution de deux atomes de bore avec ceux d'arsenic, adoptants un arrangement ouvert de configuration nido, pour les clusters à 10-sommets et devient compactes comme leurs dianion borane apparenté pour les clusters à 12-sommets, pendant que ceux obtenues avec le Ga et le Ge adoptent des structures closo pour les clusters à 10- et à 12-sommets. À partir des valeurs des AIP et VIP on conclut que les structures de Ga sont facilement oxydables, elles sont, ainsi les moins stables parmi les espèces étudiés, ceci est témoigné par les faibles écarts énergétiques HOMO/LUMO. Pour les arsaboranes et germaboranes les valeurs des et AIP et VIP des clusters disubstitués sont deux fois de ceux monosubstitués, la stabilité est renforcée par l'incorporation de l'hétéroatome, contrairement aux galaboranes la stabilité s'affaiblie par insertion du Ga. La distribution de charge dans les clusters galaboranes et germaboranes est en accord avec les règles de Gimarc et Williams, cependant qu'elle se renverse dans les clusters arsaboranes.

Les diagrammes, des OM obtenus pour les espèces  $\text{AlB}_{11}\text{H}_{11}\text{X}^{2-}$  et  $1,2\text{-Al}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{X}_2^{2-}$  ont montré une diminution de l'écart énergétique HOMO/LUMO selon l'ordre décroissant des substituants comme suivant ( $\text{X} : \text{NH}_2 > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7 > \text{NO}_2$ ), cependant qu'il augment avec le chlore, la distribution de charge renforce l'effet donneur des substituants.

Le quatrième chapitre quant à lui, concerne une étude de la structure chimique des métallarsaborane à 12 sommets utilisant la base LANL2DZ. Quelque soit le fragment

métallique utilisé, CoCp ou bien  $M(\text{PH}_3)_2$  :  $M = \text{Pt}, \text{Pd}$  et  $\text{Ni}$ , la stabilité du cluster métallarsaborane dépend uniquement des positions des atomes d'arsenic qui préfèrent être éloignés, le degré de déplacement du fragment métallique est le plus petit avec des positions éloignées des atomes d'As, cependant il devient important avec des positions adjacentes résultant en une déformation de la cage. Cette tendance de déplacement pourrait être attribuée à un contrôle orbitalaire.

**ANNEXE**

## 1. Présentation du logiciel Gaussian 98

La série Gaussian de programme de structure électronique est probablement la plus utilisée par les chimistes, l'un de ces artisans est John. Pople prix Nobel 1998, Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les méthodes ab initio comme Hartree-Fock, le logiciel Gaussian 98 est conçu pour modéliser toute une gamme de systèmes moléculaire dans de nombreuses conditions, ainsi en chimie expérimentale, il peut servir à étudier des molécules et des réactions d'intérêt certain ou potentiel, aussi des espèces stable que des composés qui sont difficiles ou impossible à observer par l'expérience (intermoléculaire à courte durée de vie, structure de transition, etc.).

Gaussian98 peut prédire les énergies, les structures moléculaires, les fréquences de vibration et de nombreuses propriétés moléculaires pour des systèmes en phase gazeuse et en solution, et peut modéliser leurs états de repos et leurs états d'excitation, intègre de nombreuses fonctions conçues spécifiquement pour mettre les grands systèmes moléculaires à la portée.

## 2. Calculs SCF avec le programme Gaussian

### 2.1. Structure d'un fichier de données Gaussian

Le fichier de données pour un calcul d'optimisation de géométrie du cluster  $B_6H_6^{-2}$  est présenté ci-dessous.

```
#P TEST OPT B3LYP/6-311++G(d,p) GFPRINT POP=FULL #P
B6H6-2
SYMMETRY Oh
-2 1
B .000 .000 -1.160
B .000 -1.160 .000
B -1.160 .000 .000
B .000 1.160 .000
B 1.160 .000 .000
B .000 .000 1.160
H .000 .000 -2.300
H .000 -2.300 .000
H -2.300 .000 .000
H .000 2.300 .000
H 2.300 .000 .000
H .000 .000 2.300
```

} Mots-clés  
} Titre (libre)  
} Charge totale, multiplicité de spin

Les mots-clés décrivent le type de calcul souhaité; Le mot **OPT** demande l'optimisation de géométrie, **B3LYP** est la méthode; **6-31++G(d,p)** est la base. Chaque mot-clé (indifféremment en majuscules ou minuscules) doit être séparé du précédent par un espace ou une virgule ou une barre inclinée (/). Ils peuvent occuper plusieurs lignes et se terminent par une interligne.

**GFPRINT** : (facultatif) demande l'impression de la base dans le fichier de résultats

**POP** : définit l'option d'impression des orbitales et des « populations » électroniques  
= **FULL** impression de toutes ces données

**TEST** signifie que les résultats ne doivent pas être archivés dans un fichier supplémentaire.

Les atomes sont définis par leurs symboles chimiques ou leurs numéros atomiques. La géométrie peut être donnée en coordonnées cartésiennes, ou en coordonnées internes (appelée aussi *matrice Z*). Chaque atome est défini par rapport à 3 atomes précédents par une distance *r*, un angle *a* et un dièdre *d*.

1. Une interligne est obligatoire après la géométrie. Les nombres réels doivent être affectés d'un point décimal (ex : 2. et non 2) pour les distinguer des entiers.

## 2.2. Fichier de résultat : analyse et signification des grandeurs calculées

```

Entering Link 1 = C:\G98W\l1.exe PID=          768.
*****
Gaussian 98:  x86-Win32-G98RevA.9 19-Apr-2000
              07-Jan-2012
*****
Default route:  MaxDisk=2000MB
-----
#P TEST OPT B3LYP/6-311++G(d,p) GFPRINT POP=FULL #P
-----
1/14=-1,18=20,26=3,38=1/1,3;
2/9=110,17=6,18=5,40=1/2;
3/5=4,6=6,7=1111,11=2,24=1,25=1,30=1/1,2,3;
4//1;
5/5=2,38=4,42=-5/2;
6/7=3,28=1/1;
7//1,2,3,16;
1/14=-1,18=20/3(1);
99//99;
2/9=110/2;
3/5=4,6=6,7=1111,11=2,25=1,30=1/1,2,3;
4/5=5,16=2/1;
5/5=2,38=4,42=-5/2;
7//1,2,3,16;
1/14=-1,18=20/3(-5);
2/9=110/2;
6/7=3,19=2,28=1/1;
99/9=1/99;
Leave Link    1 at Sat Jan 07 23:19:48 2012, MaxMem=    0 cpu:    0.0
(Enter C:\G98W\l101.exe)
-----

```

B6H6 SYMMETRY Oh

-----  
Symbolic Z-matrix:

Charge = -2 Multiplicity = 1

B	0.	0.	-1.16
B	0.	-1.16	0.
B	-1.16	0.	0.
B	0.	1.16	0.
B	1.16	0.	0.
B	0.	0.	1.16
H	0.	0.	-2.3
H	0.	-2.3	0.
H	-2.3	0.	0.
H	0.	2.3	0.
H	2.3	0.	0.
H	0.	0.	2.3

Leave Link 101 at Sat Jan 07 23:19:48 2012, MaxMem= 6291456 cpu: 0.0  
(Enter C:\G98W\l103.exe)

Grad  
Berny optimization.  
Initialization pass.

-----  
! Initial Parameters !  
! (Angstroms and Degrees) !  
-----

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	1.6405	estimate D2E/DX2	!
! R2	R(1,3)	1.6405	estimate D2E/DX2	!
.				
.				
.				
! D48	D(11,5,6,12)	0.	estimate D2E/DX2	!

-----  
Trust Radius=3.00D-01 FncErr=1.00D-07 GrdErr=1.00D-06

Number of steps in this run= 100 maximum allowed number of steps= 100.

Grad

Leave Link 103 at Sat Jan 07 23:19:48 2012, MaxMem= 6291456 cpu: 0.0  
(Enter C:\G98W\l202.exe)

Input orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	5	0	0.000000	0.000000	-1.160000
2	5	0	0.000000	-1.160000	0.000000
3	5	0	-1.160000	0.000000	0.000000
4	5	0	0.000000	1.160000	0.000000
5	5	0	1.160000	0.000000	0.000000
6	5	0	0.000000	0.000000	1.160000
7	1	0	0.000000	0.000000	-2.300000
8	1	0	0.000000	-2.300000	0.000000
9	1	0	-2.300000	0.000000	0.000000
10	1	0	0.000000	2.300000	0.000000
11	1	0	2.300000	0.000000	0.000000
12	1	0	0.000000	0.000000	2.300000

-----  
Integral buffers will be 262144 words long.

Raffenetti 2 integral format.

Two-electron integral symmetry is turned off.

Annexe

66 basis functions      156 primitive gaussians  
 19 alpha electrons      19 beta electrons  
 nuclear repulsion energy      159.3417440093 Hartrees.  
 Leave Link 103 at Sat Jan 07 23:19:48 2012, MaxMem= 6291456 cpu: 0.0  
 (Enter C:\G98W\1401.exe)  
 Projected INDO Guess.

Distance matrix (angstroms):

		1	2	3	4	5
1	B	0.000000				
2	B	1.640488	0.000000			
3	B	2.320000	1.640488	0.000000		
4	B	1.640488	2.320000	1.640488	0.000000	
5	B	1.640488	1.640488	1.640488	1.640488	0.000000
6	B	1.640488	1.640488	1.640488	1.640488	2.320000
7	H	1.140000	2.575966	3.460000	2.575966	2.575966
8	H	2.575966	1.140000	2.575966	3.460000	2.575966
9	H	3.460000	2.575966	1.140000	2.575966	2.575966
10	H	2.575966	3.460000	2.575966	1.140000	2.575966
11	H	2.575966	2.575966	2.575966	2.575966	1.140000
12	H	2.575966	2.575966	2.575966	2.575966	3.460000
		6	7	8	9	10
6	B	0.000000				
7	H	2.575966	0.000000			
8	H	2.575966	3.252691	0.000000		
9	H	2.575966	4.600000	3.252691	0.000000	
10	H	2.575966	3.252691	4.600000	3.252691	0.000000
11	H	3.460000	3.252691	3.252691	3.252691	3.252691
12	H	1.140000	3.252691	3.252691	3.252691	3.252691
		11	12			
11	H	0.000000				
12	H	4.600000	0.000000			

-----  
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -152.724551411      A.U. after 8 cycles  
           Convg = 0.3907D-08                    -V/T = 2.0064  
                   S\*\*2 = 0.0000  
 KE= 1.517464844842D+02 PE=-6.652790250274D+02 EE= 2.104592781956D+02  
 Leave Link 502 at Sat Jan 07 23:30:45 2012, MaxMem= 6291456 cpu: 86.0  
 -----

(Enter C:\G98W\1701.exe)

\*\*\*\*\*

Population analysis using the SCF density.

\*\*\*\*\*

Alpha occ. eigenvalues	--	-6.34451	-6.34389	-6.34389	-6.34389	-6.34362
Alpha occ. eigenvalues	--	-6.34362	-0.35560	-0.11824	-0.11824	-0.11824
Alpha occ. eigenvalues	--	-0.06403	-0.03853	-0.03853	0.05009	0.05009
Alpha occ. eigenvalues	--	0.05009	0.12093	0.12093	0.12093	
Alpha virt. eigenvalues	--	0.21939	0.21939	0.21939	0.22035	0.22762
Alpha virt. eigenvalues	--	0.22762	0.29567	0.29567	0.29567	0.29851

.  
 .  
 .



Annexe

Alpha virt. eigenvalues -- 15.09358 15.09358 15.18483 15.40531 15.40531  
Molecular Orbital Coefficients

		1	2	3	4	5
		O	O	O	O	O
EIGENVALUES --		-6.31408	-6.31351	-6.31351	-6.31351	-6.31323
1 1 B 1S		0.40696	-0.68755	0.14184	-0.05629	0.55991
2 2S		0.02237	-0.03444	0.00710	-0.00282	0.02739
3 2PX		-0.00262	0.00140	-0.00029	0.00011	-0.00175
4 2PY		0.00000	0.00007	0.00040	0.00012	0.00000
5 2PZ		0.00000	-0.00006	-0.00011	0.00040	0.00000
6 3S		-0.00503	0.04366	-0.00901	0.00357	-0.05502
7 3PX		0.00724	-0.01749	0.00361	-0.00143	0.02775
8 3PY		0.00000	0.00121	0.00668	0.00204	0.00000
9 3PZ		0.00000	-0.00094	-0.00190	0.00676	0.00000

Condensed to atoms (all electrons):

		1	2	3	4	5	6
1 B		4.410601	0.123491	0.123491	0.123491	0.123491	-0.015717
2 B		0.123491	4.410602	0.123491	-0.015717	0.123491	0.123491
3 B		0.123491	0.123491	4.410602	0.123491	-0.015717	0.123491
4 B		0.123491	-0.015717	0.123491	4.410602	0.123491	0.123491
5 B		0.123491	0.123491	-0.015717	0.123491	4.410602	0.123491
6 B		-0.015717	0.123491	0.123491	0.123491	0.123491	4.410602
7 H		-0.001017	0.021720	0.021720	0.021720	0.021720	0.054679
8 H		0.021720	-0.001017	0.021720	0.054679	0.021720	0.021720
9 H		0.021720	0.021720	-0.001017	0.021720	0.054679	0.021720
10 H		0.021720	0.054679	0.021720	-0.001017	0.021720	0.021720
11 H		0.021720	0.021720	0.054679	0.021720	-0.001017	0.021720
12 H		0.054679	0.021720	0.021720	0.021720	0.021720	-0.001017
		7	8	9	10	11	12
1 B		-0.001017	0.021720	0.021720	0.021720	0.021720	0.054679
2 B		0.021720	-0.001017	0.021720	0.054679	0.021720	0.021720
3 B		0.021720	0.021720	-0.001017	0.021720	0.054679	0.021720
4 B		0.021720	0.054679	0.021720	-0.001017	0.021720	0.021720
5 B		0.021720	0.021720	0.054679	0.021720	-0.001017	0.021720
6 B		0.054679	0.021720	0.021720	0.021720	0.021720	-0.001017
7 H		1.144814	0.011574	0.011574	0.011574	0.011574	-0.027710
8 H		0.011574	1.144814	0.011574	-0.027710	0.011574	0.011574
9 H		0.011574	0.011574	1.144814	0.011574	-0.027710	0.011574
10 H		0.011574	-0.027710	0.011574	1.144814	0.011574	0.011574
11 H		0.011574	0.011574	-0.027710	0.011574	1.144814	0.011574
12 H		-0.027710	0.011574	0.011574	0.011574	0.011574	1.144814

Total atomic charges:

		1
1 B		-0.029390
2 B		-0.029390
3 B		-0.029390
4 B		-0.029390
5 B		-0.029390
6 B		-0.029390
7 H		-0.303944
8 H		-0.303944
9 H		-0.303944
10 H		-0.303944
11 H		-0.303944
12 H		-0.303944

Sum of Mulliken charges= -2.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

1

```

1 B -0.333333
2 B -0.333333
3 B -0.333333
4 B -0.333333
5 B -0.333333
6 B -0.333333
7 H 0.000000
8 H 0.000000
9 H 0.000000
10 H 0.000000
11 H 0.000000
12 H 0.000000
Sum of Mulliken charges= -2.00000
Electronic spatial extent (au): <R**2>= 434.8922
Charge= -2.0000 electrons
Dipole moment (Debye):
  X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= 0.0000 Tot= 0.0000
Quadrupole moment (Debye-Ang):
  XX= -65.2387 YY= -65.2387 ZZ= -65.2387
  XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000
Octapole moment (Debye-Ang**2):
  XXX= 0.0000 YYY= 0.0000 ZZZ= 0.0000 XYY= 0.0000
  XXY= 0.0000 XXZ= 0.0000 XZZ= 0.0000 YZZ= 0.0000
  YYZ= 0.0000 XYZ= 0.0000
Hexadecapole moment (Debye-Ang**3):
XXXX= -429.5089 YYYY= -429.5089 ZZZZ= -429.5089 XXXY= 0.0000
XXXZ= 0.0000 YYYX= 0.0000 YYYZ= 0.0000 ZZZX= 0.0000
ZZZY= 0.0000 XXYY= -119.4776 XXZZ= -119.4776 YYZZ= -119.4776
XXYZ= 0.0000 YYXZ= 0.0000 ZZXY= 0.0000
N-N= 1.503487109371D+02 E-N=-6.652790249997D+02 KE= 1.517464844842D+02
Leave Link 601 at Sat Jan 07 23:31:25 2012, MaxMem= 6291456 cpu: 1.0
(Enter C:\G98W\19999.exe)

```

Test job not archived.

```

1|1|UNPC-UNK|FOpt|RB3LYP|6-311++G(d,p)|B6H6(2-)|PCUSER|07-Jan-2012|0||
#P TEST OPT B3LYP/6-311++G(D,P) GFPRINT POP=FULL #P||B6H6 SYMMETRY Oh|
|-2,1|B,-0.0000000005,-0.0000000002,-1.2283735204|B,0.0000000002,-1.22
83735205,-0.0000000002|B,-1.2283735202,0.0000000005,0.0000000003|B,0.0
00000001,1.2283735206,0.0000000008|B,1.2283735209,0.0000000012,0.00000
00003|B,0.,-0.0000000008,1.2283735207|H,0.0000000004,0.,-2.4416017396|
H,0.0000000003,-2.4416017397,-0.0000000004|H,-2.4416017395,0.000000000
5,-0.0000000006|H,-0.0000000028,2.4416017399,0.|H,2.4416017401,-0.0000
000026,-0.0000000008|H,0.,0.0000000013,2.44160174||Version=x86-Win32-G
98RevA.9|HF=-152.7245514|RMSD=3.907e-009|RMSF=1.292e-006|Dipole=0.,0.,
0.|PG=OH [3C4(H1B1.B1H1)]||@

```

EVERYTHING'S GOT A MORAL, IF ONLY YOU CAN FIND IT.

-- LEWIS CARROL, ALICE IN WONDERLAND

Job cpu time: 0 days 0 hours 11 minutes 37.0 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 19 Int= 0 D2E= 0 Chk= 4 Scr= 1

Normal termination of Gaussian98.

\*\*\*\*\*

On voit que le fichier commence par récapituler les données. La base est imprimée. La symétrie Oh l'énergie de répulsion nucléaire calculée 159.3417440093 Hartrees, le programme imprime un tableau (Initial parameters) contenant les valeurs initiales des

variables à optimiser en coordonnées internes (deuxième colonne du tableau), le variable  $R_1$  défini avec  $R(2,1)$  spécifie la distance entre l'atome 1 et 2.

Chaque étape d'optimisation est séparée de l'autre par une ligne comme suivant :

```
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Berny optimization
```

Les principaux résultats du calcul SCF sont les suivants :

### 1. L'énergie SCF

Elle vaut  $-152.724551411$ , est donnée en u.a. ici au bout de 8 cycles. Il s'agit, en ab initio, de l'énergie absolue dont l'origine est celle de toutes les particules à distances infinies. Le calcul pour un nombre pair d'électrons est par défaut RHF. Le carré du module du spin total  $S^2 = 0$ , signifie qu'on a bien une fonction singulet.

### 2. Orbitales moléculaires

L'expression des orbitales (fonctions propres de l'opérateur de Fock) est donnée sous la forme:

Molecular Orbital Coefficients

1 2 3 .....174

numéro de l'OM

(occ)-O (virt)-V

(Symétrie)--Occupée/Vacante

EIGENVALUES

énergie (u.a.)

coefficient de chaque OA

L'énergie de chaque OM est la valeur propre de l'opérateur de Fock correspondante. Le théorème de Koopmans montre qu'elle représente pour une OM occupée l'opposé de l'énergie d'ionisation d'un électron de cette OM. Ce résultat n'est qu'approché, impliquant en particulier l'hypothèse que les OM de l'ion sont identiques à celle de la molécule neutre.

### 3. Matrice de densité

$C$  est une matrice carrée symétrique de dimension égale à celle de la base d'OA.

La matrice de densité ne présente guère d'intérêt en elle-même, mais permet le calcul rapide de certaines observables.

Matrice des populations de Mulliken, full Mulliken population analysis, dont la dimension est également le nombre d'OA. Si on additionne entre eux tous les termes diagonaux relatifs à

chaque atome, et tous les termes non diagonaux relatifs à chaque couple d'atomes on obtient la matrice « **condensed to atoms** ». Cette matrice, dont la dimension est égale au nombre d'atomes présentées sur la diagonale principale, la densité électronique sur chaque atome et hors diagonale **la population totale de recouvrement** entre chaque couple d'atomes. Cette dernière est indicative de la force de la liaison entre ces couples.

Pour calculer les charges atomiques, Mulliken proposa de partager la population de recouvrement en deux parties égales attribuées à A et B. D'où **les charges électroniques de Mulliken** des atomes A et B,

# Résumé

*(Anglais, Français et Arabe)*

## Abstract

This thesis describes a density functional theory (DFT) studies of electronic structures of real and hypothetical boranes, heteroboranes and metala heteroboranes clusters, by the use of B3LYP functional, 6-311++G(d,p) basis in chapter two, three and four and LANL2DZ in chapter five with the Gaussian98 program. The first chapter is an introduction to the density functional theory (DFT), geometry of borane clusters and PSEP theory. The second chapter concerns the prediction of geometries, relative stabilities, electronic structures and bonding analysis of mixed  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  and  $C_mB_{n-m}H_n^{m-2}$  ( $n = 6, 10, 12$  and  $m = 1, 2$ ) clusters, being compared to the  $B_nH_n^{2-}$  ones. Therefore, the DFT results suggest that the replacing of boron by aluminium or carbon is governed by natural net charges following Gimarc's and Williams's rules. The  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  structures are relatively distorted compared to those of  $B_nH_n^{2-}$  and  $C_mB_{n-m}H_n^{m-2}$ . In  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  structures Al atoms prefer the adjacent sites, however for the  $C_2B_{n-2}H_n$  cluster cages, the carbon atoms are positioned at diametrically opposed sites. The large HOMO–LUMO gaps show that the predicted clusters have chemical stabilities, principally, those of  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  ones, which are not experimentally isolated.

Based on the polyhedron skeleton electron pair theory (PSEP), structural preferences in 10- and 12-vertex *closo*- and *nido* heteroboranes,  $Ga_mB_{n-m}H_n^{2-}$ ,  $Ge_mB_{n-m}H_n^{m-2}$  and  $As_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$  [ $n=10,12$  and  $m=1,2$ ] were investigated in chapter two. The different cluster stabilities were studied according to gimarc's and wiliams rules, our calculations showed that As monosubstituted deviate to these rules. The  $As_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$  [ $n=10$  and  $m=2$ ] structures leads to nido type clusters however,  $Ge_mB_{n-m}H_n^{m-2}$  [ $n=10$  and  $m=2$ ] give rise to closo isomers closnes in energy. The galaboranes exhibits smallest HOMO-LUMO gaps suggesting that they are with lower chemical stabilities, in accordance with the computed ionisation potential

Substitution effects on  $AlB_{11}H_{12}^{2-}$  and  $1,2-Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$  cluster cage throw replacing the hydrogen attached to aluminium atom by electrophiles such as  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $NH_2$ ,  $NO_2$ ,  $OCH_3$  and  $Cl$ , was the subject of chapter three.

The structural chemistry of 12 vertex metala heteroboranes was studied in chapter 4 using LANL2DZ basis set. The tendency and degree of slip in these species could be attributed to orbital control.

Vibrational frequency calculations were performed on all the optimized geometries to verify that these structures are local minima on the potential energy surface.

**Key words:** Geometry optimisation, Density functional theory, Boranes, mixed clusters, Ionization potential, Slip distortion.

## Résumé

Cette thèse décrit une étude en méthode DFT de la structure électronique de clusters boranes, hétéroboranes et métalhétéroboranes synthétisées et hypothétiques avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant la base 6-311++G(d,p) lors du deuxième, troisième et quatrième chapitre et LANL2DZ lors du dernier chapitre à l'aide du programme Gaussian 98. Le premier chapitre est une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la géométrie des clusters boranes et la théorie PSEP. Le deuxième chapitre concerne la prédiction de la géométrie, la stabilité relative, la structure électronique et l'analyse de liaison dans les clusters mixtes  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{m-2}$  ( $n = 6, 10, 12$  and  $m = 1, 2$ ), comparées aux clusters  $B_nH_n^{2-}$ . Ainsi, les résultats de calculs DFT suggèrent que le remplacement d'un atome de B par celui d'Al ou de carbone est gouverné par la charge nette naturelle suivant les règles de Gimarc et Williams. Les structures  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  sont relativement distordues comparées à celles de  $B_nH_n^{2-}$  et  $C_mB_{n-m}H_n^{m-2}$ . Dans les structures  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  l'atome d'Al préfère les sites adjacents, cependant pour les clusters  $C_2B_{n-2}H_n$ , les atomes de C sont placés dans des positions totalement opposés. Les grands écarts énergétiques HOMO–LUMO montrent que les clusters étudiés possèdent une stabilité chimique, principalement, ceux de  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$ .

On se base sur la théorie PSEP, la préférence structurale dans les clusters *closo*- et *nido*-hétéroboranes à 10 et 12 sommets:  $Ga_mB_{n-m}H_n^{2-}$ ,  $Ge_mB_{n-m}H_n^{m-2}$  et  $As_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$  [ $n=10,12$  et  $m=1,2$ ] a été étudiée dans le chapitre trois. La stabilité des différents clusters a été étudiée selon les règles de Gimarc et Williams, nos calculs montrent que les clusters d'As monosubstitués dévient de cette règles. Les structures  $As_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$  [ $n=10$  et  $m=2$ ] conduit à des clusters *nido*, alors que les  $Ge_mB_{n-m}H_n^{m-2}$  [ $n=10$  et  $m=2$ ] donnent lieu aux clusters *closo* très proches en énergie. Les galaboranes présentent les plus faibles écarts HOMO-LUMO suggérant qu'ils sont de moindre stabilité chimique, on accord avec le potentiel d'ionisation.

L'effet de la substitution sur la cage des clusters  $AlB_{11}H_{12}^{2-}$  et  $1,2-Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$  à travers le remplacement d'un hydrogène fixé sur un atome d'aluminium par des substituants électrophiles tel que  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $NH_2$ ,  $NO_2$ ,  $OCH_3$  et  $Cl$ , été le sujet du chapitre quatre.

La structure chimique des métalhétéroboranes à 12 sommets à été étudiée dans le chapitre cinq. La tendance et le degré de déplacement du fragment métallique pourraient être attribués à un contrôle orbitalaire. Des calculs de fréquences de vibration ont été exécutés sur toutes les géométries optimisées pour vérifier que ces structures correspondent à des minimums locaux sur la surface d'énergie potentielle.

**Mots clés:** Géométries optimisées, la théorie de fonctionnel de densité, Boranes, clusters mixtes, potentiel d'ionisation, déplacement de distorsion.

خض رُ ل كشة دس لرت س هت ي ل كشة ل قوت الوف خ ش ض تب إس ط دل ت ل ك فنت DFT و ان طرت ل جت B3P2L بس ع كبل ل كشة ++G(d,p) 6-311 ف ل ح ب و ر ث اب ت ل ث ب ن ت و ن ش ب ك ت و ل كشة LANL2DZ ف ان ح س ن ل ب س ب بس خ ذ ل و ل ب ب ج GauGai 98.

ان ح س ال اول ح ك ف ي ق ف ح ل طرت ل ك ف ن ت ب ت ل ك ف ن ت ل ب س ا و طرت PESP, ان ح ب و ر ث اب خ ب ص ب ن ج ب و ب ن ن ت ل ن ت ل ل ق و س ل س ب , ل ب ت ال ق و ش و ت و ح ح ل م ن ث ل ب ط ف ل ل ش ل ب ب ت ل ك ف ن ت ل ك خ ه ت



و  $C_m B_{n-m} H_n^{m-2}$  و  $B_n H_n^{2-}$  ي ا ج م (  $m = 4, .$  و  $n = 6, 10, 4$  )

ب ب ا ك م ي ن ك , ح ح ب ج ل ب ب ب ا ل ب ل خ ذ ال ر س ل ب س ب ز س ال ن ل و ا و ك ش ب ي ك ب و ب ن ح ت ان ط ك ت ل و ت ك ب ب ر ق ب ك ذ Gimarc و Williams . ل ب ت  $Al_m B_{n-m} H_n^{2-}$  ح س , ج س ب ب ق س ي غ ل ب ت  $B_n H_n^{2-}$  و  $C_m B_{n-m} H_n^{m-2}$  ف ل ب ت  $Al_m B_{n-m} H_n^{2-}$  رس ا ت ال ل و ف ض م ي ا ق ي خ ج ب و ر , ك ل س ل ب ت  $C_2 B_{n-2} H_n$  ح ح م رس ا ت ك ش ب ي ا ق غ ي ب ب ت ح ب . و ش ق ب ط ب ق ت ل س خ , HOMO- LUMO ب ا ل ب ت ل د س و ر ت ي س خ ش ك ي ب خ ب ط  $Al_m B_{n-m} H_n^{2-}$  ل خ ر ي ح ض ش ح ب ب ل د س ب ت ل خ ح ح م ب ب و ل ح ظ م ك م ي خ ل ل ب ب ب ت ل ب ل خ ذ ال رس ا ت ل ب س ب ن ا ت ال ن ل و ا و ك ش ب , ا ف ض ج ل و ب ب ت ي ض ا ي ت و ي ذ ي ح .

ب ب ل ا ح ب ك م ي ط ر ت PESP ل ف ض ت ل ب ب ب ل ك ش ب ت ل ب س ا ل ك خ ه ط ر ا ت 41 و 4. ق ت ي ل ك م  $closo$  و  $nido$  :  $Ga_m B_{n-m} H_n^{m-2}$  ,  $Ge_m B_{n-m} H_n^{m-2}$  و  $As_m B_{n-m} H_n^{2m-2}$  ي ا ج م (  $m = 4, .$  و  $n = 2$  )  $(n=6,10,4)$  ح ج س ل ب ل خ ب ف ل ظ م ا ب ن ت . ل ب ل ش و ل ي خ ه ف ل ك ش ب ت ح ج د س ل ب ل خ ك ب ب ق ك ذ Gimarc و Williams ب ل ب ب ب ت ل ك ش ب ت ال Gs ا ح ت ال ب ل خ ذ ال م خ ر ز ك ر ل كشة . ل ب ت  $As_m B_{n-m} H_n^{2m-2}$  ي ا ج م (  $n = 10$  و  $m = .$  ) ا خ ج ل ك ش ب ت ك ف ن ت ر ا ت ل ك م  $nido$  خ ل ا ف ا ن ب ب ت  $Ge_m B_{n-m} H_n^{m-2}$  ل خ ا ك ط ج ل ب ب ب ت ر ا ت ل ك م  $closo$  ب ف ش و ط ب ق ي ط غ ن . ح ض ت ل ك ش ب ت ال galaboranes ب ا ط ف ن ف ش ق ب ق ي HOMO-LUMO ي ح ت ب ا ب ا ق م ل ق و س ا س ك ب ن . و ر ل ب ح ي ب ل ب ح خ ال ك ق ي ك . ان خ .

ج ل ش ل س خ ذ ال ت ك م ي ك ل م ن ج ض ي ل ك ل م ن ج ض ي ل ك ل ق د ي  $AlB_{11}H_{12}^{2-}$  و  $1,2-Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$  ي خ ال ل ل ب ل خ ذ ال ل د س و ج ل ش ب ل ز س ال ن ل و ب س خ ذ ال ت ك خ ش و ف ب ت ي م :  $NH_2, C_3H_7, C_2H_5, CH_3, NO$  , و OCH و Cl ك ب ي ض ع و ظ م ا ب ن ت .

ل ب ت ر ا ك ب ي ت ل ك ش ب ت ل ب س ا ل ك خ ه ط ب ك ب د ر ا ت 4. ق ت , ح ج د س ل ب ل خ ب ل ل ح س ل ن ش ل ب ل غ . و ج ذ ك ي ب ا ل ح ب و د س م خ ق ل ب ل ل خ . ف ر ال ا ع ك ف ص ش ب ب ا س ط ان ط ب ن ل ح ض و ت . ا ح ش س ج ب ب ب ت ل ب ل خ ش ا ت ل ل ض ا ص ت ك م ي ج ل د س ب ت ان ح ر ن خ ك ذ ش ب ب .

لكل م ا ت ل م ف ت ح ية : ح س ن ت ل ب ت ل ط ر ت ل ب ط ب ل ك ش ب ت ل ك ل ب ل خ ا ب س ا ل ك ش ب ت ك ف ن ت ي خ ه ط خ ق ل ب ل ل خ .



*Theoretical Study of Electronic Structure  
and Stability of Mixed  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  and  
 $C_mB_{n-m}H_n^{2-m}$  ( $n = 6, 10, 12$  and  $m = 1,$   
 $2$ ) Clusters*

**Saida Ababsa, Foued Djamaï & Bachir  
Zouchoune**

**Journal of Cluster Science**  
Including Nanoclusters and  
Nanoparticles

ISSN 1040-7278  
Volume 25  
Number 6

J Clust Sci (2014) 25:1665-1686  
DOI 10.1007/s10876-014-0765-6



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# Theoretical Study of Electronic Structure and Stability of Mixed $\text{Al}_m\text{B}_{n-m}\text{H}_n^{2-}$ and $\text{C}_m\text{B}_{n-m}\text{H}_n^{2-m}$ ( $n = 6, 10, 12$ and $m = 1, 2$ ) Clusters

Saida Ababsa · Foued Djamai · Bachir Zouchoune

Received: 2 April 2014 / Published online: 25 July 2014  
© Springer Science+Business Media New York 2014

**Abstract** Density functional theory (DFT) method with B3LYP functional and 6-311++G(d,p) basis set has been used to predict the geometries, relative stabilities, electronic structures and bonding analysis of Mixed  $\text{Al}_m\text{B}_{n-m}\text{H}_n^{2-}$  and  $\text{C}_m\text{B}_{n-m}\text{H}_n^{2-m}$  ( $n = 6, 10, 12$  and  $m = 1, 2$ ) clusters; being compared to the  $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$  ones. Therefore, the DFT results suggest that the replacing of boron by aluminium or carbon is governed by Natural net charges following Gimar's and Williams's rules. The  $\text{Al}_m\text{B}_{n-m}\text{H}_n^{2-}$  structures are relatively distorted compared to those of  $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$  and  $\text{C}_m\text{B}_{n-m}\text{H}_n^{2-m}$ . In  $\text{Al}_m\text{B}_{n-m}\text{H}_n^{2-}$  structures Al atoms prefer the adjacent sites, however for the  $\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_n$  cluster cages, the carbon atoms are positioned at diametrically opposed sites. The large HOMO–LUMO gaps show that the predicted clusters have chemical stabilities, principally, those of  $\text{Al}_m\text{B}_{n-m}\text{H}_n^{2-}$  ones, which are not experimentally isolated. The optimized geometries obtained through boron substitution by Al and C lead to compactness and to contracted structures, respectively, where B–B bonds are the shortest in mono- and di-carbaboranes.

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s10876-014-0765-6) contains supplementary material, which is available to authorized users.

S. Ababsa · B. Zouchoune (✉)

Laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux, université Larbi Ben M'Hidi- Oum el Bouaghi, 04000 Oum el Bouaghi, Algeria  
e-mail: b.zouchoune@univ-oeb.dz

S. Ababsa · B. Zouchoune

Unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale, université-Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria

F. Djamai

Département d'anglais, Université d'Alger 2, Algiers, Algeria

**Keywords** Density functional theory · Isomer stabilities · Bonding analysis · NBO analysis · Molecular structures

## Introduction

Boranes have always been of interest because of their unusual nonclassical structures, their delocalized chemical bonding, as well as their multicenter bonds proposed by Longuet-Higgins [1, 2], and developed by Lipscomb [3, 4]. Physicochemical properties promising interesting material science [5, 6] and their use in boron capture therapy [7, 8] because of their high boron content [9, 10]. Heteroatoms as N, P, Al, S, Ga, Ge and Sn can be incorporated in order to modify boranes and carboranes properties. It is commonly known, a number of main-group elements can be incorporated into *closo*-borane cages. The carbon-rich carborane structures lie on the border between classical and nonclassical structures; they depend, to a large extent, on the substituents at the boron atoms [11] and this suggests that heteroatoms such carbon usually occupy the least connected nonadjacent vertices in the thermodynamically most stable carboranes isomers.

Topological charge stabilization rule recommends that a more electronegative heteroatom would prefer sites of maximum electron density [12]. Likewise, the less electronegative elements would prefer to replace those centers with less electron density. This is what we ought to demonstrate in this ongoing study regarding the aluminium insertion into borane skeletons. The topological charge stabilization rule has been demonstrated as a valuable tool to explain the stability of the positional isomers. Thus, in this work, we were interested in a comparative study of Al and C atoms incorporation in the  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 6-12$ ) *closo*-boranes cage, in accordance with the poorer and richest atoms in electron density.

Boron and aluminium as group IIIA elements have different properties. Their differences are very well-defined. The enormous variety of physical chemistry, reflecting the preference for forming  $sp^2$  bonds in boron clusters, is not shared by aluminium. It is conceivably not unexpected that the structures of the elemental clusters show extraordinary differences.

As known, aluminoborane compounds have been less investigated [13–16] than their boranes and carboranes analogues. To this end, we were interested to develop the mixed aluminium–boron compound chemistry, in order to predict novel structures and stimulate further experimental investigations. This is what we intend to show in this work, where a theoretical study is provided by means of density functional theory (DFT) method to highlight the influence of the aluminium insertion compared to boranes and carboranes. All the optimized geometries have been carried out on  $B_nH_n^{2-}$ ,  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  and  $C_mB_{n-m}H_n^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$  and  $m = 1, 2$ ) clusters using the DFT/B3LYP functional, which has been shown to reproduce efficiently the available experimental structures, in order to probe their electronic structures and their chemical bonding. Atomic numbering in different *closo*-boranes is maintained in the related *closo*-heteroboranes.

## Results and Discussions

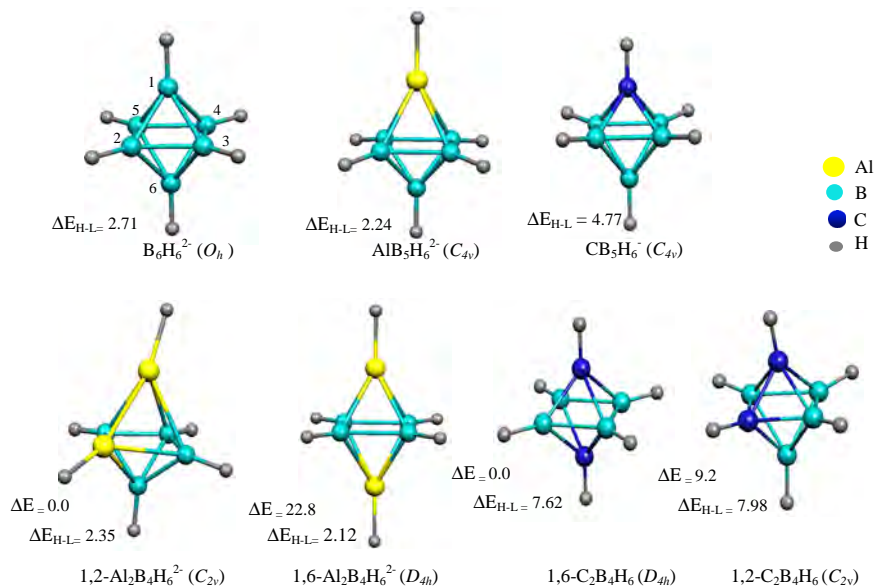
### Optimized Geometries and Isomers Stability

#### *Six Vertex Clusters*

**Mono-substituted  $CB_5H_6^-$  and  $AlB_5H_6^{2-}$  Species** One of our purposes in this theoretical study is to describe the electronic and molecular structure of the well known octahedron  $B_6H_6^{2-}$  that is moderately stable in the condensed phase [17]. Its octahedral structure has been authenticated by X-ray diffraction of its salts [18, 19] and by NMR analysis [20]. For comparative purposes the  $B_6H_6^{2-}$  species with  $O_h$  symmetry (Fig. 1), was used as a starting point. The B–B bonds are all equivalent and equal to 1.746 Å (Table 1) compared to those of previous calculations and to the experimental values. The calculated B–H bonds are of 1.123 Å comparable to those found experimentally. The NBO analysis [21] attributes negative charges for boron and hydrogen atoms of  $-0.054$  and  $-0.279$ , respectively (Table 2).

For the six-vertex *closo*-monocarborane series, only the protonated  $CB_5H_7$  has been isolated [22]. The structural and energetic data of  $CB_5H_6^-$  and  $AlB_5H_6^{2-}$  which are isoelectronic to  $B_6H_6^{2-}$  are presented (Fig. 1), thereby, carbon and aluminium can occupy one tetracoordinated site substituting one boron atom, because the others sites are equivalent by  $C_{4v}$  symmetry. The insertion of one Al or one C atom in the cluster cage makes the remaining axial boron atom different than the four equatorial ones in both  $AlB_5H_6^{2-}$  and  $CB_5H_6^-$  structures. For the  $AlB_5H_6^{2-}$  structure, DFT calculations assumed  $C_{4v}$  symmetry gave Al–B, B–B and Al–H bond lengths equal to 2.156, 1.812, and 1.635 Å, respectively, while the B–H are in the range of 1.205–1.209 Å, slightly shorter than those calculated for the  $B_6H_6^{2-}$  as gathered (Table 1). One can observe the elongation of the B–B bond lengths leading to the cluster cage expansion and a distorted structure of  $AlB_5H_6^{2-}$ , in which the Al atom acquires a large positive charge ( $+0.730$ ) and the equatorial B atoms bonded to the Al one are negatively charged ( $-0.446$ ) showing a loss of electrons from Al to the neighboring boron atoms, but the farthest  $B_6$  atom reaches the less important negative charge ( $-0.372$ ). When B atom is substituted by carbon, the heteroatom becomes negatively charged ( $-0.675$ ) as illustrated by the net charges gathered (Table 2) and as predicted by Gimarc's rule, thus, displaying a loss of electrons from vicinal boron atoms ( $+0.071$ ) to the carbon atom. On other hand, the farthest apical boron atom acquires a negative charge ( $-0.185$ ). The B–B bond lengths in  $CB_5H_6^-$  are of 1.733 Å, slightly sensitive to the boron substitution by carbon and become shorter than those in *closo*-hexaborane  $B_6H_6^{2-}$  (1.746 Å) and  $AlB_5H_6^{2-}$  (1.812 Å), leading to a compactness of the mono-carborane cage.

**$C_2B_4H_6$  and  $Al_2B_5H_6^{2-}$  Species** Two isomers are found as energy minimum of each  $Al_2B_4H_6$  and  $C_2B_4H_6$  structure obtained by substitutions of two B atoms by an equivalent number of Al and C atoms, respectively, as shown by the optimized geometries (Fig. 1). For the aluminium structures, the lowest energy corresponds to the 1,2- $Al_2B_4H_6^{2-}$ , which proves to be more stable than the 1,6- $Al_2B_4H_6^{2-}$  isomer



**Fig. 1** Optimized geometries of  $B_6H_6^{2-}$  cluster,  $AlB_5H_6^{2-}$ ,  $CB_5H_6^-$ ,  $Al_2B_4H_6^{2-}$  and  $C_2B_4H_6^{2-}$  structures. Relative energies  $\Delta E$  between isomers are given in (kcal/mol) and HOMO–LUMO gaps  $\Delta E_{H-L}$  are given in (eV)

**Table 1** Selected bond distances in (Å) calculated at B3LYP/6-311++G(d,p) for most stable six-vertex clusters. (Atomic numbering in Fig. 1)

Bond numbering	$B_6H_6^{2-}$	$AlB_5H_6^{2-}$	$1,2-Al_2B_4H_6^{2-}$	$CB_5H_6^-$	$1,6-C_2B_4H_6$
1–2	1.746	2.156	2.452	1.641	1.636
1–3	1.746	2.156	2.328	1.641	1.636
1–4	1.746	2.156	2.168	1.641	1.636
1–5	1.746	2.156	2.328	1.641	1.636
2–3	1.746	1.812	2.328	1.733	1.726
2–5	1.746	1.812	2.328	1.733	1.726
3–4	1.746	1.812	1.725	1.733	1.726
4–5	1.746	1.812	1.725	1.733	1.726
2–6	1.746	1.721	2.168	1.737	1.636
3–6	1.746	1.721	1.725	1.737	1.636
4–6	1.746	1.721	1.738	1.737	1.636
5–6	1.746	1.721	1.725	1.737	1.636

by 22.8 kcal/mol, while for the carbon structures, the lowest energy structure corresponds to the  $1,6-C_2B_4H_6$ , lying 9.2 kcal/mol below the  $1,2-C_2B_4H_6$  isomer. This trend matches very well with the experimental data [23] and with previous HF and MP2 calculations [24]. The thermodynamic measure of molecular stability is  $H$ ,

**Table 2** Natural atomic charges calculated for the most stables six-vertex isomers. (Atomic numbering in Fig. 1)

Center number	Cluster				
	$B_6H_6^{2-}$	$AlB_5H_6^{2-}$	$1,2-Al_2B_4H_6^{2-}$	$CB_5H_6^-$	$1,6-C_2B_4H_6$
1	-0.279	0.730	0.477	-0.675	-0.590
2	-0.279	-0.446	0.477	0.071	0.125
3	-0.279	-0.446	-0.494	0.071	0.125
4	-0.279	-0.446	-0.555	-0.071	0.125
5	-0.279	-0.446	-0.495	-0.071	0.125
6	-0.279	-0.372	-0.555	-0.185	-0.590
7 <sup>a</sup>	-0.054	-0.355	-0.356	0.227	0.269
8	-0.054	-0.049	-0.356	-0.016	0.036
9	-0.054	-0.049	-0.056	-0.016	0.036
10	-0.054	-0.049	-0.016	-0.016	0.036
11	-0.054	-0.049	-0.056	-0.016	0.036
12	-0.054	-0.024	-0.016	-0.016	0.269

<sup>a</sup> The hydrogen atomic numbering is from 7 to 12

which gives the enthalpy of the compound relative to the reference state of its constituent elements under standard conditions. Thus, the thermodynamic data obtained by our DFT calculations provide an opportunity to establish a stability order between different isomers as gathered (Table 3).

Clearly, aluminium atoms prefer the neighboring aluminium positions with a global minimum reached when aluminium atoms occupy the sites of maximum positive charges (+0.443) in opposition to the negative charges of boron atoms (-0.487) and (-0.520) as shown (Table 2). It is clear that the Al positions are appropriating a lower electron density compared to those of boron. The natural charges for all hydrogen bonded to aluminium and boron are largely negatives (-0.356), while the hydrogen bonded to boron atoms are weakly negatives (-0.062 and -0.017). Relatively, aluminium atoms are electron-donor; hence, they can increase electron density on boron making those atoms more susceptible to electrophilic attack. Indeed, that isomers stability depending of two crucial factors; (i) the position of aluminium atoms in the cage, (ii) the number of Al-B and Al-Al contacts.

As can be seen from (Table 1), the optimized Al-B bond lengths are in the range of 2.168–2.330 Å, considerably longer than those encountered in  $AlB_5H_6^{2-}$ , while B-B ones are in the range of 1.724–1.735 Å, indicating an important shortness than those calculated of  $AlB_5H_6^{2-}$ . However, the less stable isomer correspond to the remote sites of aluminium atoms ( $d_{Al...Al} = 3.356$  Å) corresponding to long B-B bond distances of 1.859 Å. Inversely to that observed for aluminium isomers, carbon atoms avoid the neighboring positions. Thus, they prefer to occupy the most remote sites from each other carrying the maximum negative charges of (-0.792), while the four boron atoms bonded to both carbon atoms acquire a positive charges



**Table 3** Total bonding energy with ZPE correction (E) and thermochemical data (enthalpy and Gibbs free energy) in eV obtained for the six-vertex closo-carborane and closo-aluminaborane isomers

	1,2-Al <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	1,6-Al <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	1,2-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,6-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
E	-15,994.67 (0.0)	-15,993.68 (22.8)	-4,874.02 (9.2)	-4,874.42 (0.0)
H	-15,994.44 (0.0)	-15,993.43 (23.3)	-4,873.85 (9.2)	-4,874.25 (0.0)
G	-15,995.48 (0.0)	-15,994.46 (23.5)	-4,874.74 (8.5)	-4,875.11 (0.0)

Relative energies (in kcal/mol) are given in parentheses

of (+0.259), a consequently losing electrons for the carbon atoms. The charge distribution agrees very well with the topological charge stabilization. The natural charges for all hydrogen bonded to carbon atoms are largely more positive (+0.192) than those bonded to boron atoms (+0.040). Clearly, charge transfer from boron and hydrogen to carbon enhances with carbon atoms increment.

Therefore, the 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> structure corresponding to the remote carbon positions ( $d_{C...C} = 2.178 \text{ \AA}$ ) is calculated more stable by 9.2 kcal/mol than the 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> isomer presenting a direct C–C bond. The destabilization of 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> is due to Coulombic repulsion of the two adjacent negative charges of carbon atoms occupying positions less favored by charge stabilisation. The optimized B–C bond lengths are of 1.636 Å calculated shorter than those of monocaborane of 1.641 Å, besides of relatively short B–B bond lengths of 1.725 Å between the equatorial boron atoms, indicating a slightly compactness of the cage and highlighting strong interactions for this isomer consistent with boranes cage rigidity. The B–H and C–H bonds decrease and are reinforced by the increment of carbon atoms number.

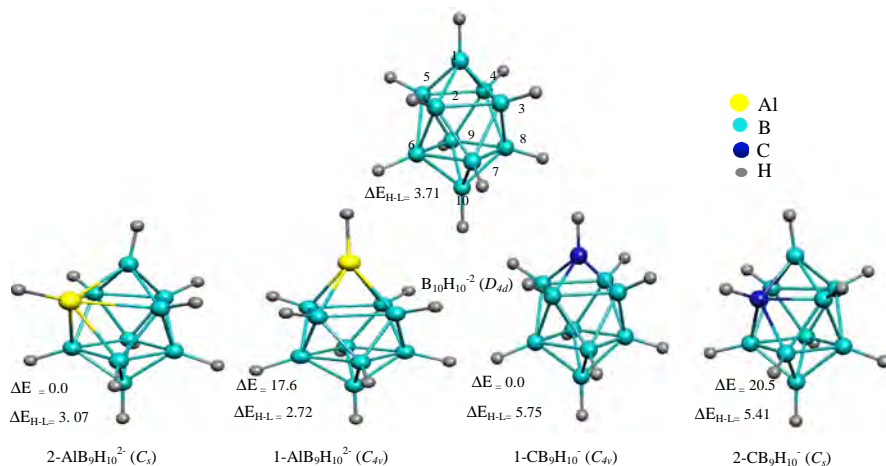
Consequently, the isomers stability depends on two crucial factors; (i) the position of carbon atoms in the cage, (ii) the number of C–C bonds.

### Ten Vertex Clusters

*Mono-substituted AlB<sub>9</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup> and CB<sub>9</sub>H<sub>10</sub><sup>-</sup> Species* The B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> has been predicted theoretically in 1954 [25] 5 years before its synthesis [26], as with many similar deltahedral boranes, it has been the focus of a good deal of theoretical speculation. Its structure can be described as a bicapped square antiprism of C<sub>4v</sub> symmetry composed by two staggered 4-membered rings of boron atoms (equatorial) and two capping boron vertices (apical). The geometry optimization of B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> sketched (Fig. 2), shows a short B–B bond lengths of 1.710 Å between apical and equatorial boron, while the B–B bond distances in both 4-membered rings are of 1.855 Å and the B–B inter-rings bond distances are of 1.826 Å as displayed (Table 4).

The AlB<sub>9</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> and CB<sub>9</sub>H<sub>10</sub><sup>-</sup> are isoelectronic with B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup>, whose structures are displayed (Fig. 2). The bicapped square antiprismatic geometry of C<sub>4v</sub> symmetry offers two types of boron atoms: the two apical boron atoms seated on the C<sub>4</sub> axis are tetracoordinated different than the eight remaining pentacoordinated equatorial boron. Thus, two isomers are possible for AlB<sub>9</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> and CB<sub>9</sub>H<sub>10</sub><sup>-</sup>





**Fig. 2** Optimized geometries of  $B_{10}H_{10}^{2-}$  cluster,  $1-AlB_9H_{10}^{2-}$ ,  $2-AlB_8H_{10}^{2-}$ ,  $1-CB_9H_{10}^{-}$  and  $2-CB_9H_{10}^{-}$  structures. Relative energies  $\Delta E$  between isomers are given in (kcal/mol) and HOMO-LUMO gaps  $\Delta E_{H-L}$  are given in (eV)

structures;  $1-AlB_9H_{10}^{2-}$ ,  $2-AlB_9H_{10}^{2-}$ ,  $1-CB_9H_{10}^{-}$  and  $2-CB_9H_{10}^{-}$  are identified as energy minimum. The  $1-CB_9H_{10}^{-}$  is the alone isomer which has been synthesized [27], and confirmed by X-ray diffraction [28]. For the  $AlB_9H_{10}^{2-}$  structures, DFT calculations showed the preference of the  $2-AlB_9H_{10}^{2-}$  isomer lying 17.6 kcal/mol below the  $1-AlB_9H_{10}^{2-}$  one as clearly shown (Table 5). The most stable isomer corresponds to the more connected Al site with the biggest positive charge of +1.066, against negative charges of the attached boron atoms, while the nonadjacent boron atoms get positive charges (Table 6). Inversely to the aluminium structures, the  $1-CB_9H_{10}^{-}$  was calculated as the global minimum of the energy lying 20.5 kcal/mol below the  $2-CB_9H_{10}^{-}$  as displayed (Table 5), where  $H$  values agree with this trend. Likewise to the previous studied series of mono- and di-carboranes, the carbon atom prefers the less connected site seated on the  $C_4$  axis displaying the biggest negative charge ( $-0.752$ ), in contrast, the boron atoms attached to the carbon acquire a weak positive charge of +0.049, though the nonadjacent boron atoms appropriate a negative charges of  $-0.171$  and  $-0.199$ . Once again, the realised calculations provide coherent results with Gimarc and Williams rules. Relatively, carbon atom is electron-withdrawing that can reduce electron density on boron making those atoms more susceptible to nucleophilic attack.

**Di-substituted  $Al_2B_8H_{10}^{2-}$  and  $C_2B_8H_{10}$  Species** The  $C_2B_8H_{10}$  dicarba-borane has been widely investigated by previous theoretical [29, 30] and experimental studies [31–33], while to our knowledge, the  $Al_2B_8H_{10}^{2-}$  species has not been experimentally characterized. In this part of this work, we will try to give an insight deeper regarding the replacement of the boron by heteroatoms namely aluminium and carbon in order to establish a comparative study. Depending on both heteroatom (Al or C) positions in the cluster cage, seven isomers were optimized as energy

**Table 4** Selected bond distances in (Å) calculated for most stable ten-vertex clusters at B3LYP/6311++G(d,p). (Atomic numbering in Fig. 2)

Bond numbering	$B_{10}H_{10}^{2-}$	$2-AlB_9H_{10}^{2-}$	$1-CB_9H_{10}^-$	$2,3-Al_2B_8H_{10}^{2-}$	$1,10-C_2B_8H_{10}$
1–2	1.710	2.063	1.614	2.150	1.610
1–3	1.710	1.772	1.613	2.150	1.610
1–4	1.710	1.702	1.614	1.758	1.610
1–5	1.710	1.772	1.614	1.758	1.610
6–10	1.710	1.708	1.709	1.702	1.610
7–10	1.710	1.708	1.709	1.711	1.610
8–10	1.710	1.710	1.709	1.702	1.610
9–10	1.710	1.710	1.709	1.711	1.610
2–3	1.854	2.248	1.862	2.571	1.870
2–5	1.854	2.248	1.862	2.234	1.870
3–4	1.854	1.841	1.862	2.234	1.870
4–5	1.854	1.841	1.862	1.834	1.870
6–7	1.855	1.944	1.856	1.915	1.870
6–9	1.855	1.832	1.856	1.832	1.870
7–8	1.855	1.832	1.856	1.915	1.870
8–9	1.855	1.855	1.856	1.832	1.870
2–6	1.826	2.194	1.812	2.203	1.816
2–7	1.826	2.194	1.812	2.298	1.816
3–7	1.826	1.906	1.812	2.298	1.816
3–8	1.826	1.827	1.812	2.203	1.816
4–8	1.826	1.816	1.812	1.892	1.816
4–9	1.826	1.816	1.812	1.814	1.816
5–6	1.826	1.906	1.812	1.892	1.816
5–9	1.826	1.827	1.812	1.814	1.816

**Table 5** Total bonding energy with ZPE correction (E) and thermochemical data (enthalpy and Gibbs free energy) in eV obtained for the ten-vertex closo mon-carborane and closo mono-aluminaborane isomers

	$1-AlB_9H_{10}^{2-}$	$2-AlB_9H_{10}^{2-}$	$1-CB_9H_{10}^-$	$2-CB_9H_{10}^-$
E	–12,845.37 (17.6)	–12,846.14 (0.0)	–7,288.14 (0.0)	–7,287.25 (20.5)
H	–12,845.11 (17.6)	–12,845.88 (0.0)	–7,287.92 (0.0)	–7,287.02 (20.8)
G	–12,846.19 (18.5)	–12,846.99 (0.0)	–7,288.92 (0.0)	–7,288.07 (19.6)

Relative energies (in kcal/mol) are given in parentheses

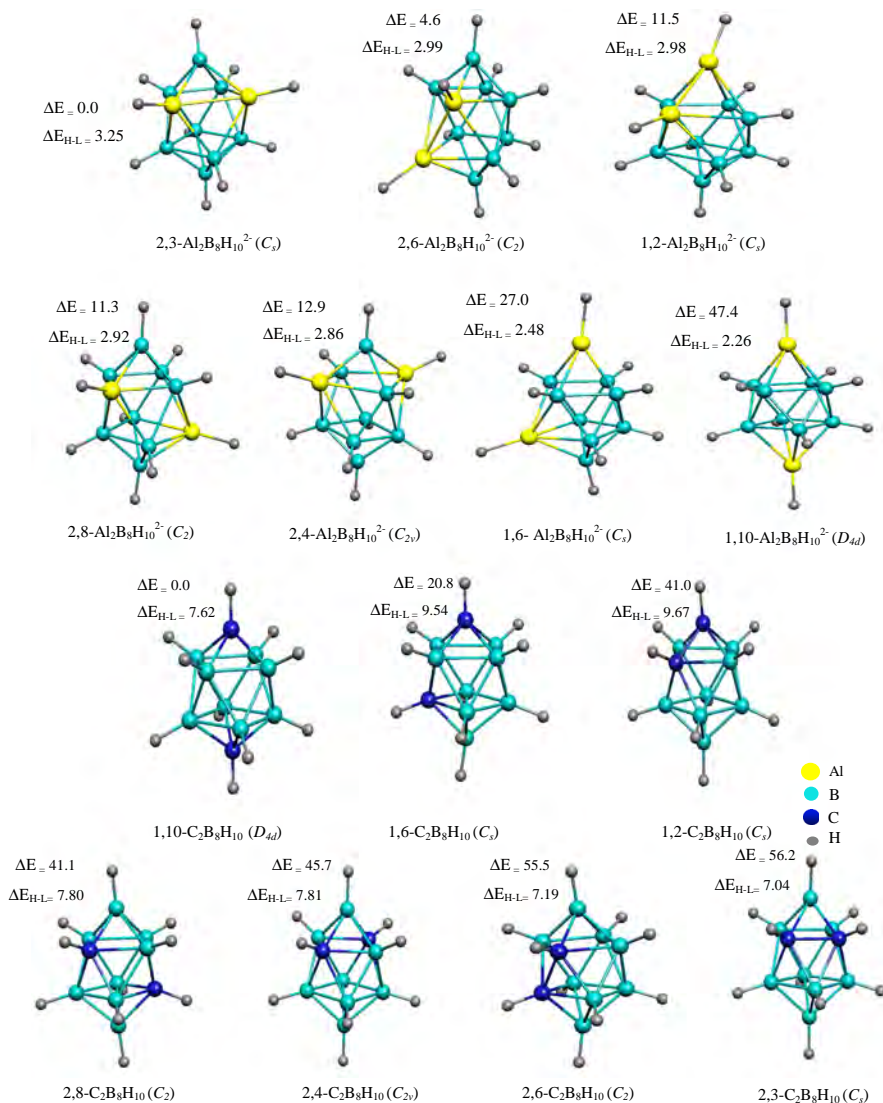
minima of each type of structure as depicted (Fig. 3). For  $Al_2B_8H_{10}^{2-}$  structures, it is worth to note that the  $2,3-Al_2B_8H_{10}^{2-}$  isomer with  $C_s$  symmetry is calculated as the global minimum more stable than  $2,6-Al_2B_8H_{10}^{2-}$ ,  $1,2-Al_2B_8H_{10}^{2-}$ ,

**Table 6** Natural atomic charges calculated for the most stables ten-vertex isomers. (Atomic numbering in Fig. 2)

Center number	Cluster				
	$B_{10}H_{10}^{2-}$	$AlB_9H_{10}^{2-}$	$2,3-Al_2B_8H_{10}^{2-}$	$CB_9H_{10}^-$	$1,10-C_2B_8H_{10}$
1	-0.296	-0.549	-0.732	-0.752	-0.707
2	-0.165	1.066	0.894	0.049	0.056
3	-0.165	-0.277	0.894	0.049	0.056
4	-0.165	-0.207	-0.329	0.049	0.056
5	-0.165	-0.277	-0.329	0.049	0.056
6	-0.165	-0.372	-0.366	-0.171	0.055
7	-0.165	-0.372	-0.525	-0.171	0.055
8	-0.165	-0.167	-0.366	-0.171	0.055
9	-0.165	-0.167	-0.172	-0.171	0.055
10	-0.296	-0.289	-0.29	-0.199	-0.706
11 <sup>a</sup>	-0.014	-0.004	-0.01	0.261	0.292
12	-0.008	-0.333	-0.332	0.014	0.048
13	-0.008	-0.017	-0.332	0.014	0.048
14	-0.008	0.005	0.001	0.014	0.048
15	-0.008	-0.017	0.001	0.014	0.048
16	-0.008	-0.003	0.005	0.027	0.048
17	-0.008	-0.003	-0.01	0.027	0.048
18	-0.008	-0.004	0.005	0.027	0.048
19	-0.008	-0.004	0.002	0.027	0.048
20	-0.014	-0.011	-0.007	0.017	0.292

<sup>a</sup> The atomic numbering for hydrogen is from 11 to 20

2,8- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$ , 2,4- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$ , 1,6- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$  and 1,10- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$  isomers by 4.6, 11.5, 11.3, 12.9, 27.0 and 47.4 kcal/mol, respectively, in agreement with stability order given by  $H$  values gathered (Table 7). It is worthwhile to mention that stability order decreases by increasing the B–B or Al–B contacts, while the Al–Al contact offers the best species stability. The most stable isomer corresponds to the adjacent Al atoms occupying the more connected sites belonging to the same 4-membered equatorial ring with Al–Al bond distance of 2.575, while B–B bond distances between apical and equatorial boron have undergone shortening (1.701 and 1.757 Å) against lengthening of equatorial–equatorial B–B ones (1.892 and 1.916) compared to those of the  $B_{10}H_{10}^{2-}$  cluster. The optimized Al–B bond distances in the range of 2.152–2.235 Å lead to a contraction of the cluster cage. The 1,10- $Al_2B_8H_{10}^{2-}$  isomer presenting the remote Al positions is the less stable ( $d_{Al...Al} = 4.721$  Å). In contrast, the 1,10- $C_2B_8H_{10}$  isomer with remote C positions is the more stable ( $d_{C...C} = 3.344$  Å) showing that the neighboring carbon positions are avoidable. This situation gives carbon atoms the biggest negative charges (–0.707) against positive ones of the boron atoms (+0.056), whereas the hydrogen atoms bonded to the carbon ones acquire more positive charges (+0.292) than those connected to the boron (+0.048) such as shown (Table 6).



**Fig. 3** Optimized geometries of  $B_{10}H_{10}^{2-}$  cluster and of various  $Al_2B_8H_{10}^{2-}$  and  $C_2B_8H_{10}$  isomers. Relative energies  $\Delta E$  between isomers are given in (kcal/mol) and HOMO-LUMO gaps  $\Delta E_{H-L}$  are given in (eV)

The different structures of  $C_2B_8H_{10}$  isomers are shown (Fig. 4), where 1,10- $C_2B_8H_{10}$  isomer is calculated more stable than 1,6- $C_2B_8H_{10}$ , 1,2- $C_2B_8H_{10}$ , 2,8- $C_2B_8H_{10}$ , 2,4- $C_2B_8H_{10}$ , 2,6- $C_2B_8H_{10}$  and 2,3- $C_2B_8H_{10}$  ones by 20.8, 40.0, 41.1, 45.7, 55.5 and 56.2 kcal/mol, respectively, in agreement with the stability order obtained by H values (Table 8). Clearly, one can observe that the structures with direct C-C contacts are less favoured. These results are in agreement with empirical rule, as all carbon atoms are positioned on low coordinated and nonadjacent sites,

**Table 7** Total bonding energy with ZPE correction (E) and thermochemical data (enthalpy and Gibbs free energy) in eV obtained for the ten-vertex closo di-carborane and closo di-aluminaborane isomers

	$2,3\text{-Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$	$2,6\text{-Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$	$1,2\text{-Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$	$2,8\text{-Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$	$2,4\text{-Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$	$1,6\text{-Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$	$1,10\text{-Al}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$
E	-18,767.28 (0.0)	-18,767.08 (4.6)	-18,766.78 (11.5)	-18,766.79 (11.3)	-18,766.72 (12.9)	-18,766.11 (27.0)	-18,765.21 (47.4)
H	-18,766.99 (0.0)	-18,766.78 (4.8)	-18,766.48 (11.8)	-18,766.50 (11.2)	-18,766.42 (13.1)	-18,765.81 (27.2)	-18,764.89 (48.4)
G	-18,768.16 (0.0)	-18,767.95 (4.8)	-18,767.68 (11.1)	-18,767.67 (11.3)	-18,767.59 (13.1)	-18,767.00 (26.8)	-18,766.07 (48.2)

Relative energies (in kcal/mol) are given in parentheses

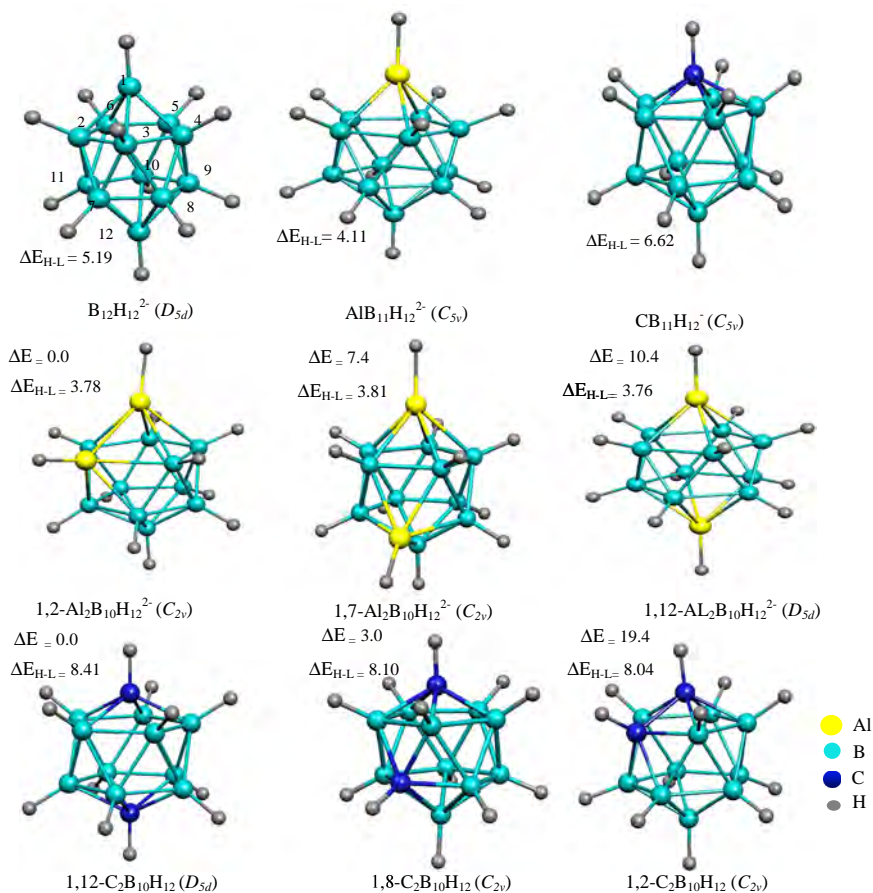
but inversely to those of aluminium. It's noticeable that boron atoms bonded directly to that carbon ones are more positive than those not directly connected. The obtained results show opposite trends between carbon and aluminium elements regarding the positions and the atomic charges.

### Twelve Vertex Clusters

*Mono-substituted  $AlB_{11}H_{12}^{2-}$  and  $CB_{11}H_{12}^-$  Species* The closo-dodecaborane  $B_{12}H_{12}^{2-}$  anion was first prepared and isolated by Pitochelli and Hawthorne [34]. Since, all boron atoms in the icosahedron  $B_{12}H_{12}^{2-}$  are equivalent (Fig. 4), indistinguishable and occupying penta-coordinated sites with an uniform distribution charge. The calculated B–B and B–H bond lengths of 1.792 and 1.199 Å (Table 9) are somewhat slightly longer and shorter than those found experimentally of 1.780 and 1.120 Å, respectively.

Thus, the substitution of one B atom by Al or C atoms leads to only one isomer for each  $AlB_{11}H_{12}^{2-}$  and  $CB_{11}H_{12}^-$  structure (Fig. 4), respectively. The  $CB_{11}H_{12}^-$  compound has been synthesized and characterized by boron-11 NMR spectra [35] and has been developed in the last decades [36–41]. For the alone isomer of  $AlB_{11}H_{12}^{2-}$  which is isostructural with the synthesized and characterized  $Al(CH_3)B_{11}H_{11}^{2-}$  [16]. The calculated B–B (1.867 Å) between boron atoms of the 5-membered ring bonded to the Al atom are comparable to those observed experimentally ranging from 1.815 to 1.856 Å. These B–B distances undergo significant lengthening compared to those of  $B_{12}H_{12}^{2-}$  (1.792 Å), thus, conducting to an expansion of cluster cage, while the B–H bond distances remain unchanged. Also, the calculated Al–B bond distances of 2.161 Å match very well with those obtained experimentally in the range 2.131–2.140 Å. On the other hand, the Al atom carries the biggest positive charge (+1.169), displaying a loss of electrons in favor to the attached five bonded boron atoms, which reach negative charges of –0.374 and –0.375, inversely, the boron not bonded to the aluminium get an average weak negative charges –0.177 (Table 10). However, all hydrogen atoms carry positive charges only that bonded to the Al which gets a negative charge (–0.323). These findings indicate clearly strong electronic transfer from Al to boron and hydrogen atom. Our DFT calculations on the alone monocarborane  $CB_{11}H_{12}^-$  structure ( $C_{5v}$  symmetry) attribute a negative charge of the carbon atom (–0.652) and weak negative charges (–0.004) for the bonded boron atoms, whereas, the farthest boron get relatively positive charges (–0.166). The calculated B–C bond lengths are of 1.717 Å, somewhat longer than the calculated ones of  $CB_5H_6^-$  and  $CB_9H_{10}^-$  which are of 1.641 and 1.613 Å, respectively. However, B–B bond distances are comparable to those of  $B_{12}H_{12}^{2-}$  and do not undergo remarkable changes, contrarily to those of B–H ones which are shortened as shown (Table 9).

*Di-substituted  $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$  and  $C_2B_{10}H_{12}$  Species* Substituting two B atoms in  $B_{12}H_{12}^{2-}$  icosahedral borane by Al or C atoms leads to the  $Al_2B_{12}H_{12}^{2-}$  and 1,12- $C_2B_{12}H_{12}$  structures, respectively. The  $B_{12}H_{12}^{2-}$  and 1,12- $C_2B_{12}H_{12}$  are experimentally characterized [42, 43]. For  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , the calculated B–B bond distances of are 1.792 Å slightly longer than those observed experimentally of 1.770 Å.



**Fig. 4** Optimized geometries of  $B_{12}H_{12}^{2-}$  and of various  $AlB_{11}H_{12}^{2-}$ ,  $CB_{11}H_{12}^{-}$ ,  $Al_2B_{10}H_{10}^{2-}$  and  $C_2B_{10}H_{12}$  isomers. Relative energies  $\Delta E$  between isomers are given in (kcal/mol) and HOMO–LUMO gaps  $\Delta E_{H-L}$  are given in (eV)

As can be seen from (Table 9), the geometrical parameters modifications are evidenced by the B–B bond elongation. The geometry optimization of  $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$  structures led to three isomers identified as energy minimum (Fig. 4). The 1,2- $Al_2B_{10}H_{12}$  isomer is most stable than 1,7- $Al_2B_{10}H_{12}$  and 1,12- $Al_2B_{10}H_{12}$  by 7.4 and 10.4 kcal/mol, respectively, as clearly represented (Table 11), showing the preference of the adjacent positions of aluminium atoms ( $d_{Al\dots Al} = 2.493 \text{ \AA}$ ), in accordance with Gimarc's and Williams's rules. Consequently, the calculated B–B bond distances for  $B_{12}H_{12}^{2-}$  of 1.792  $\text{\AA}$  against 1.875 and 1.844  $\text{\AA}$  for  $Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$ , thus, they undergo important lengthening leading to the cluster cage contraction. This situation confirms the preference of the aluminium atom of the high coordinated site with the biggest positive net charge (+0.876), while the boron atoms attached to the aluminium acquire negative charge (−0.469) and (−0.387),

**Table 8** Total bonding energy (E) and thermochemical data (enthalpy and Gibbs free energy) in eV obtained for the ten-vertex *closo*-dicarborane isomers

	1,10-C <sub>2</sub> B <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1,6-C <sub>2</sub> B <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1,2-C <sub>2</sub> B <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	2,8-C <sub>2</sub> B <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	2,4-C <sub>2</sub> B <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	2,6-C <sub>2</sub> B <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	2,3-C <sub>2</sub> B <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
E	-7,646.29 (0.0)	-7,645.39 (20.8)	-7,644.56 (40.0)	-7,644.51 (41.1)	-7,644.31 (45.7)	-7,643.88 (55.5)	-7,643.85 (56.2)
H	-7,646.07 (0.0)	-7,645.17 (20.8)	-7,644.34 (40.0)	-7,644.28 (41.3)	-7,644.08 (46.0)	-7,643.65 (55.8)	-7,643.62 (56.5)
G	-7,647.06 (0.0)	-7,646.20 (19.8)	-7,645.38 (38.7)	-7,645.31 (40.4)	-7,645.11 (45.0)	-7,644.68 (54.9)	-7,644.67 (55.1)

Relative energies (in kcal/mol) are given in parentheses



**Table 9** Selected bond distances in (Å) calculated for most stable twelve-vertex clusters at B3LYP/6-311++G(d,p). (Atomic numbering in Fig. 4)

Bond numbering	B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> <sup>2-</sup>	AlB <sub>11</sub> H <sub>12</sub> <sup>2-</sup>	CB <sub>11</sub> H <sub>12</sub> <sup>-</sup>	1,2-Al <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> <sup>2-</sup>	1,12-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
1-2	1.793	2.162	1.716	2.49	1.716
1-3	1.793	2.163	1.716	2.29	1.718
1-4	1.793	2.163	1.716	2.168	1.718
1-5	1.793	2.162	1.716	2.168	1.716
1-6	1.792	2.162	1.716	2.29	1.717
2-3	1.794	1.866	1.789	2.29	1.795
2-6	1.793	1.866	1.789	2.29	1.795
3-4	1.793	1.865	1.789	1.844	1.796
4-5	1.794	1.866	1.789	1.875	1.795
5-6	1.793	1.866	1.789	1.844	1.795
7-8	1.794	1.796	1.796	1.875	1.795
8-9	1.793	1.795	1.796	1.78	1.795
9-10	1.793	1.795	1.796	1.788	1.795
10-11	1.794	1.796	1.796	1.788	1.795
7-11	1.793	1.796	1.796	1.78	1.796
7-12	1.793	1.79	1.792	1.783	1.718
8-12	1.793	1.79	1.792	1.783	1.716
9-12	1.792	1.789	1.792	1.788	1.717
10-12	1.793	1.79	1.792	1.79	1.716
11-12	1.793	1.79	1.792	1.788	1.718
2-7	1.793	1.786	1.78	2.168	1.77
2-8	1.793	1.786	1.78	2.168	1.77
3-8	1.793	1.787	1.779	1.844	1.77
3-9	1.793	1.786	1.778	1.791	1.77
4-9	1.793	1.786	1.778	1.78	1.77
4-10	1.793	1.787	1.779	1.783	1.77
5-10	1.793	1.786	1.78	1.783	1.77
5-11	1.793	1.786	1.78	1.78	1.77
6-7	1.793	1.786	1.78	1.844	1.77
6-11	1.793	1.786	1.78	1.791	1.77

also the nonadjacent boron atoms to the aluminium reach negative charges, but with weak values of  $-0.189$  and  $-0.181$ .

For C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> species three isomers are found as energy minimum namely; 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, 1,7-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> and 1,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, which differ by the carbon positions in the carborane cage. The 1,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> isomer is most stable than 1,7-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> and 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> by 3.0 and 19.4 kcal/mol, respectively, as well given (Table 12), following the stability order established also by  $H$  values. These tendencies show the preference of the remote positions of carbon atoms ( $d_{C...C} = 3.068$  Å), in accordance with Gimarc's and Williams's rules. Our theoretical calculations using

**Table 10** Natural atomic charges calculated for the most stable twelve-vertex isomers. (Atomic numbering in Fig. 4)

Center number	Cluster				
	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$AlB_{11}H_{12}^{2-}$	$1,2-Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$	$CB_{11}H_{12}^-$	$1,12-C_2B_{10}H_{12}$
1	-0.173	1.169	0.876	-0.652	-0.627
2	-0.171	-0.375	0.876	-0.004	0.001
3	-0.171	-0.374	-0.469	-0.004	0.002
4	-0.171	-0.374	-0.387	-0.004	0.002
5	-0.171	-0.375	-0.387	-0.004	0.001
6	-0.172	-0.374	-0.469	-0.004	0.002
7	-0.171	-0.176	-0.387	-0.166	0.002
8	-0.171	-0.175	-0.387	-0.166	0.001
9	-0.172	-0.177	-0.189	-0.167	0.002
10	-0.171	-0.175	-0.181	-0.167	0.001
11	-0.171	-0.176	-0.189	-0.166	0.002
12	-0.173	-0.182	-0.181	-0.141	-0.627
13 <sup>a</sup>	0.005	-0.323	-0.316	0.273	0.298
14	0.005	0.008	-0.316	0.029	0.066
15	0.005	0.008	-0.008	0.029	0.066
16	0.005	0.008	0.016	0.029	0.066
17	0.005	0.008	0.016	0.029	0.066
18	0.005	0.008	-0.008	0.029	0.066
19	0.005	0.008	0.016	0.039	0.066
20	0.005	0.008	0.016	0.039	0.066
21	0.005	0.008	0.014	0.039	0.066
22	0.005	0.008	0.015	0.039	0.066
23	0.005	0.008	0.014	0.039	0.066
24	0.005	0.010	0.015	0.033	0.298

<sup>a</sup> The atomic numbering for hydrogen is from 13 to 24

**Table 11** Total bonding energy with ZPE correction (E) and thermochemical data (enthalpy and Gibbs free energy) in eV obtained for the twelve-vertex closo-aluminaborane isomers

	$1,2-Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$	$1,8-Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$	$1,12-Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$
E	-20,154.48 (0.0)	-20,154.16 (7.4)	-20,154.03 (10.4)
H	-20,154.17 (0.0)	-20,153.85 (7.4)	-20,153.73 (10.2)
G	-20,155.37 (0.0)	-20,155.04 (7.6)	-20,154.92 (10.4)

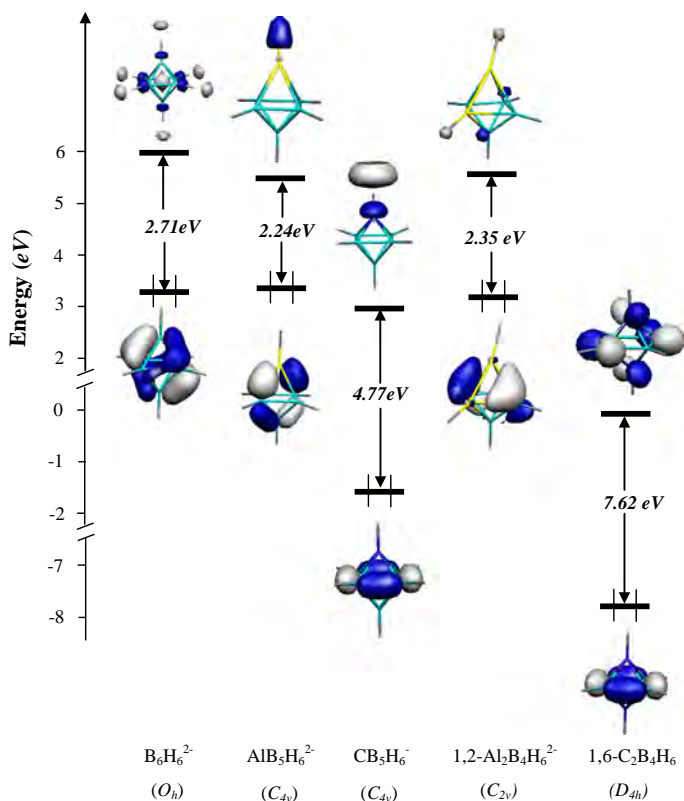
Relative energies (in kcal/mol) are given in parentheses

6-311G++(d,p) basis at DFT-B3LYP level of theory show a perfect correspondence with the experimental data obtained by X-ray diffraction [44], and also comparable to the geometrical parameters obtained in the frame of previous theoretical studies [29, 30]. Indeed, the optimized C–B bond length are of 1.718 Å,

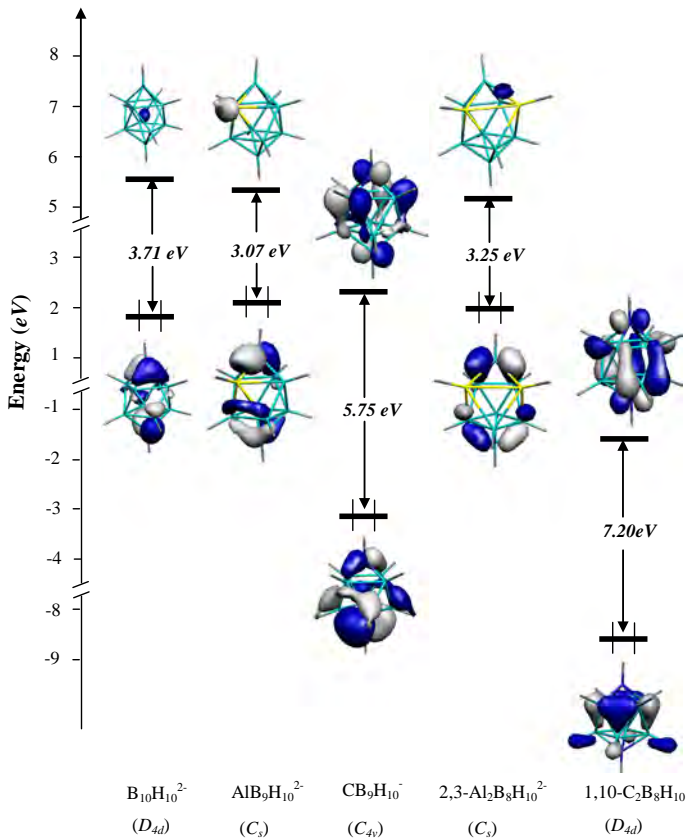
**Table 12** Total bonding energy with ZPE correction (E) and thermochemical data (enthalpy and Gibbs free energy) in eV obtained for the twelve-vertex closo-carborane isomers

	1,12-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	1,8-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	1,2-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
E	-9,031.78 (0.0)	-9,031.65 (3.0)	-9,030.94 (19.4)
H	-9,031.55 (0.0)	-9,031.42 (3.0)	-9,030.70 (19.6)
G	9,032.60 (0.0)	-9,032.49 (2.5)	-9,031.76 (19.4)

Relative energies (in kcal/mol) are given in parentheses

**Fig. 5** MO diagrams of B<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>2-</sup>, AlB<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>2-</sup>, CB<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup>, 1,2-Al<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub><sup>2-</sup> and 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub>. Contour values are ±0.065 (e/bohr<sup>3</sup>)

while the B–B bonds belonging to each 5-membered equatorial ring are equal to 1.796 Å slightly longer than those calculated between the two 5-membered rings of 1.770 Å. The B–H bond lengths of 1.175 Å are shorter than the experimental ones of 1.216 Å. Clearly, carbon atoms prefer the adjacent positions, in this fact the global minimum is reached when carbon atoms occupy the sites of maximum negative charges. For the more stable isomer, the two carbon atoms get an important negative charge of (−0.627), whereas, the boron atoms appropriate neglected

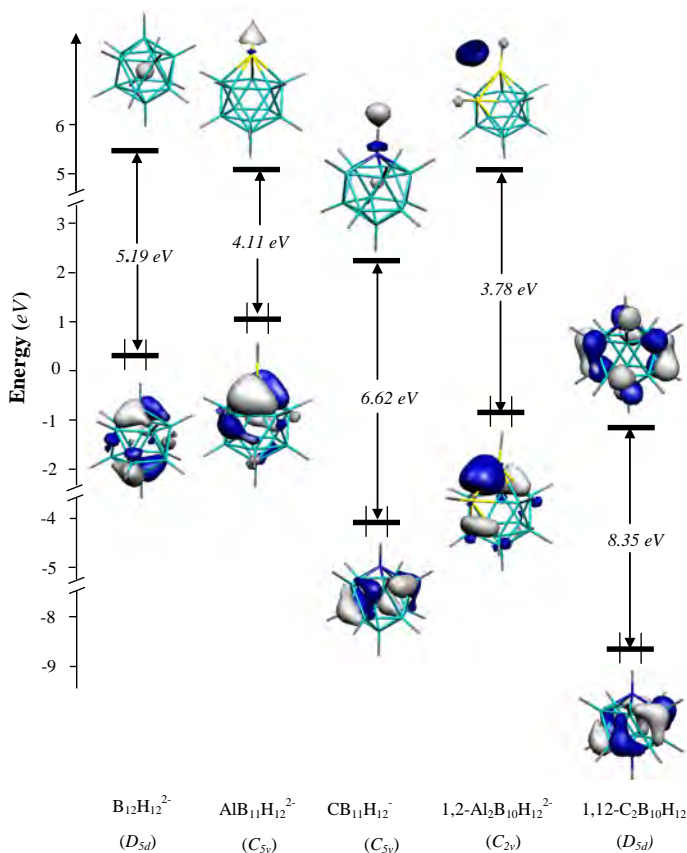


**Fig. 6** MO diagrams of  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $2-AlB_9H_{10}^{2-}$ ,  $1-CB_9H_{10}^-$ ,  $2,3-Al_2B_8H_{10}^{2-}$  and  $1,10-C_2B_8H_{10}$ . Contour values are  $\pm 0.065$  (e/bohr<sup>3</sup>)

positive charges of (+0.001) and (+0.002). Furthermore, each hydrogen atoms attached to the carbon acquire a big positive charge of (+0.298) compared to those attached to the boron ones having very weak values (+0.006).

### Molecular Orbitals and Bonding Analysis

The energy gaps between HOMO and LUMO vary with chemical stabilities of molecules, thus, a large gap confers a good thermodynamics stability of the molecule. This tendency matches very well with the calculated enthalpy of formation  $H$  values, which measure the molecular stability as discussed previously. In the all studied species, the different bonds are assured by the implication of the four valence orbitals  $sp^3$  on each vertex atom according to a delocalized scheme. These four orbitals split into one external orbital used to form a  $\sigma$  bond to hydrogen, two equivalent pair tangential internal orbitals used to form two-center bonds in the surface of the cluster cage [45], and one single internal orbital forms a single



**Fig. 7** MO diagrams of  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ,  $AlB_{11}H_{12}^{2-}$ ,  $CB_{11}H_{12}^{-}$ ,  $1,2-Al_2B_{10}H_{12}^{2-}$  and  $1,12-C_2B_{10}H_{12}$ . Contour values are  $\pm 0.065$  ( $e/\text{bohr}^3$ )

muticenter core bond with its analogs in the center of the cluster cage. DFT calculations give rise to large HOMO–LUMO gaps for all  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ) studied species ranging from 2.71 to 5.19 eV, as shown by MO diagrams sketched in Figs. 5, 6 and 7. The boron, aluminium and carbon atoms pursue the following increasing order of the electronegativity  $Al < B < C$ , thereby, replacing a boron atom by aluminium must induce destabilization of the occupied bonding and the vacant antibonding MOs, while for its replacement by C atom must lead to stabilisation of the occupied and vacant MOs. Clearly, we observe simultaneously the stabilization of HOMOs and LUMOs levels due to the progressive boron replacement by carbon, where the energy gaps spread in the range of 7.20–8.35 eV, consequently, different energies lowering are occurred.

This can be explained by the electronegativity difference, where 2s and 2p boron atomic orbitals lie at high energies than carbon ones, in accordance with MO localisation.

For the  $C_mB_{n-m}H_n^{2-m}$  clusters, the HOMOs are strongly  $\sigma$  B–B and  $\pi$  B–C bonding orbitals, while the LUMOs keep the  $\sigma$  B–B bonding, but with  $\pi$  B–C antibonding character leading to lowering of energies compared to those of  $B_nH_n^{2-}$ , mainly caused by carbon AO contributions, which gradually replace the boron ones, as shown by MOs in Figs. 5, 6 and 7. Despite the electronegativity difference between Al and B, one can observe that HOMOs of  $B_nH_n^{2-}$  and  $AlB_{n-1}H_n^{2-}$  and  $Al_2B_{n-1}H_n^{2-}$  lie approximately at the same energy, while LUMOs of  $AlB_{n-1}H_n^{2-}$  and  $Al_2B_{n-1}H_n^{2-}$  are stabilized at least by 0.5 eV than their homolog of  $B_nH_n^{2-}$ .

For the fixed  $n$  values, the HOMO–LUMO gaps obey to the decreasing following order:  $C_2B_nH_n > CB_{n-1}H_n > B_nH_n^{2-} > AlB_{n-1}H_n^{2-} > Al_2B_{n-1}H_n^{2-}$ . This sequence indicates that structures containing a maximum of C atoms correspond to largest HOMO–LUMO gaps, while those containing a maximum of Al correspond to the smallest ones. Thus the HOMOs lie at high energies when they are made essentially by boron atomic orbitals, however they gain energy when they are replaced by carbon atomic orbitals.

## Conclusion

In this paper we have investigated structural properties, chemical bonding and stabilities of mixed  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  and  $C_mB_{n-m}H_n^{2-m}$  ( $n = 6, 10, 12$  and  $m = 1, 2$ ) clusters by means of DFT/B3LYP method using 6-311(d,p) basis set. The relative position of the inserted heteroatoms like carbon or aluminium in  $B_nH_n^{2-}$  polyhedral cage and the associated delocalized of charges in these structures, is essential in determining relative cluster stabilities. Thus, the relative stabilities of the positional isomers in these *closo* studied species are dependable on connectivity and topological charge stabilization considerations. Therefore, carbon electronegative atom prefers to be in diametrically opposite positions with the lowest connectivity and the biggest charge density, in contrast, the aluminium electropositive atom prefers nearest positions with the highest connectivity and the weakest charge density.

The HOMO–LUMO gaps show that the investigated clusters possess chemical stabilities in agreement with enthalpy  $H$  values. We have shown that most of the predicted  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  clusters should be enough “stable” for further syntheses and structural characterizations, stimulating more theoretical and experimental investigations of this type of clusters. The HOMO–LUMO gaps of  $Al_mB_{n-m}H_n^{2-}$  correspond to the smallest ones compared to those of  $B_nH_n^{2-}$  and  $C_mB_{n-m}H_n^{2-m}$  clusters. The MOs diagrams show that HOMOs lie at high energies when they are made essentially by boron atomic orbitals, however they gain enormous energy when they are replaced by carbon atomic orbitals giving rise to the largest HOMO–LUMO gaps.

## Computational Details

DFT calculations were performed with the Gaussian98 program [46]. All calculations were carried out with the hybrid-type B3LYP functional (Becke's

three parameter hybrid exchange functional [47] coupled with the Lee–Yang–Parr nonlocal correlation functional [48] using the 6-311++(d,p) diffuse triple- $\zeta$  basis set, including all electrons in the calculation [49–51]. Vibrational frequency calculations [52, 53] were performed on all the optimized geometries to verify that these structures are local minima on the potential energy surface. Representations of the molecular structures and orbitals were done using the MOLEKEL4.1 program [54].

**Acknowledgments** This work was supported by the Algerian MESRS (Scientific Ministry of Higher Education and Research). BZ is grateful to Professor J.-Y Saillard (université de Rennes 1-France) for computing facilities.

## References

1. H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts (1954). *Proc. R. Soc. A* **224**, 336.
2. H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts (1955). *Proc. R. Soc. A* **230**, 110.
3. W. N. Lipscomb *Boron hydrides* (Benjamin, New York, 1967).
4. W. N. Lipscomb (1976). *Science*. **196**, 1047.
5. L. G. Snedon, M. G. Mirabelli, A. T. Lynch, P. J. Fazen, K. Su, and J. S. Beck (1991). *Pure Appl. Chem.* **63**, 407.
6. T. D. Getman, P. M. Garrett, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, K. Thorne, and J. D. MacKenzie (1992). *Organometallics* **11**, 2723.
7. M. F. Hawthorne (1991). *Pure Appl. Chem.* **63**, 327.
8. M. F. Hawthorne (1993). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, 950–984.
9. A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, and J. G. Wilson (1998). *Chem. Rev.* **98**, 1515.
10. J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein, and K. A. Stephenson (2002). *Coord. Chem. Rev.* **232**, 173.
11. R. E. Williams (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 210.
12. J. J. Ott and B. M. Gimarc (1986). *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4303.
13. F. L. Himpsl Jr and A. C. Bond (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1098.
14. J.-C. Zhao, D. A. Knight, G. M. Brown, C. Kim, S.-J. Huang, J. W. Reiter, R. C. Bowman, J. A. Zan, and J. G. Kulleck (2009). *J. Phys. Chem. C.* **113**, 2.
15. X. Chen, Y. Zhang, Y. Wang, W. Zhou, D. A. Knight, T. B. Yisgedu, Z. Huang, H. K. Lingam, B. Billet, T. J. Udovic, G. M. Brown, S. G. Shore, C. Wolverton, and J.-C. Zhao (2012). *Chem. Sci.* **3**, 3183.
16. T. D. Getman and S. G. Shore (1988). *Inorg. Chem.* **27**, 3440.
17. J. L. Boone (1964). *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5035.
18. R. Schaeffer, Q. Johnson, and G. S. Smith (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 917.
19. I. Y. Kutznetsov, D. N. Vinitskii, K. A. Solntsev, N. T. Kutznetsov, and L. A. Butman (1987). *Russ. J. Inorg. Chem.* **32**, 1803.
20. K. A. Solntsev, Y. A. Buslaev, and N. T. Kutznetsov (1986). *Russ. J. Inorg. Chem.* **31**, 633.
21. A. E. Reed and F. Weinhold (1985). *J. Chem. Phys.* **83**, 735.
22. R. N. Grimes *Carboranes* (Academic Press, New York, 1970).
23. C. Takimoto, G. Siwapinyoyos, K. Fuller, A. P. Fung, L. Liauw, W. Jarvis, G. Millhauser, and T. Onak (1980). *Inorg. Chem.* **19**, 107.
24. M. L. MacKee (1991). *J. Phys. Chem.* **95**, 9273.
25. W. H. Eberhardt, B. Crawford, and W. N. Lipscomb (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 989.
26. M. A. Hawthorne and A. R. Pitochelli (1959). *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5519.
27. W. H. Knoth (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 598.
28. K. Nestor, B. Stibr, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, and T. Jelinek (1993). *Collet. Czech. Chem. Commun.* **57**, 379.
29. P. V. R. Schleyer and K. Najafian (1998). *Inorg. Chem.* **37**, 3454.
30. A. Salam, M. S. Deleuze, and J. P. François (2003). *Chem. Phys.* **286**, 45.

31. M. Diaz, J. Jaballas, J. Arias, H. Lee, and T. Onak (1996). *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4405.
32. B. M. Gimarc and J. J. Ott (1987). *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1388.
33. Z. Janousek, J. Fusek, and B. Stiber (1992). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **17**, 2649.
34. A. R. Pitochelli and F. M. Hawthorne (1960). *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3228.
35. W. H. Knoth (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1274.
36. K. Malay, V. Subrotová, and V. Petricek (1987). *Acta Crystallogr.* **C43**, 593.
37. C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, and A. Benesi (1993). *Science* **262**, 402.
38. Z. Xie, T. Jelinek, R. Bau, and C. A. Reed (1993). *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1907.
39. Z. Xie, R. Bau, and C. A. Reed (1994). *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 2433.
40. B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, and J. Michl (1996). *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 10902.
41. B. T. King, Z. Janousek, B. Grüner, M. Trammell, B. C. Noll, and J. Michl (1996). *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3313.
42. J. A. Wunderlich and W. N. Lipscomb (1960). *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4427.
43. V. I. Bregadze (1992). *Chem. Rev.* **92**, 209.
44. R. K. Bohn and M. D. Bohn (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 350.
45. K. Wade (1976). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 1.
46. M.J. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, M.P. Gill, Gaussian98. Revision A.6. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
47. A. D. Beck (1993). *J. Chem. Phys.* **98**, 5648.
48. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr (1998). *Phys. Rev. B.* **37**, 785.
49. W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, and J. A. Pople *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Wiley, New York, 1986).
50. A. D. McLean and G. S. Chandler (1980). *J. Chem. Phys.* **72**, 5639.
51. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople (1980). *J. Chem. Phys.* **72**, 650.
52. L. Fan and T. Ziegler (1992). *J. Chem. Phys.* **96**, 9005.
53. L. Fan and T. Ziegler (1992). *J. Chem. Phys.* **96**, 6937.
54. P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32 Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001. <http://www.cscs.ch/molekel/>.