

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : chimie

Option : synthèse, analyse et environnement

Présenté

Par : BOUCHAKRI NAIMA

Intitulé :

**ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES COMPOSES
BORANES, CARBORANES, AZABORANES ET COMPOSES
APPARENTES**

Soutenu le : 20/02/2007

Devant le jury composé de :

S. E. Bouaoud	professeur	U. Mentouri-Constantine	Président
L. Belkhiri	M.C	U. Mentouri-Constantine	Examineur
A. Ferhati	M.C	U. de Batna	Examineur
B. Zouchoune	M.C	C. U Oum-El-Bouaghi	Directeur de thèse

DEDICACE

A la mémoire de ma mère

A mon père

A la petite Hadjer

A toute ma famille et mes amis

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je remercie DIEU pour m'avoir donné la volonté et le courage pour terminer ce modeste travail.

Je tiens particulièrement à remercier Mr B. ZOUCOUNE, mon directeur de thèse, d'avoir accepté d'encadrer le travail présenté dans ce mémoire, qu'il trouve ma profonde gratitude pour les encouragements, les précieux conseils et sa disponibilité

J'exprime mes sincères remerciements à Mr S.E. BOUAOUD, Professeur à l'Université de Constantine, qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse et de m'avoir accueillie dans son laboratoire LACMOM.

Mes remerciements vont aussi à Mr L.BELKHIRI, Maître de conférences pour ses conseils et son aide à la réalisation de cette thèse, je le remercie aussi d'avoir accepté de participer au jury.

Je remercie vivement Mr A. FERHATI, Maître de conférences à l'Université de Batna, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je souhaiterais remercier particulièrement: M^{elle} Bellir Karima pour son encouragement, et ses conseils qui ont été très précieux, Mr Belhocine Youghourtha qui est la gentillesse même, je le remercie pour ses propres conseils éclairés, merci infiniment, M^{elle} Samra soeur par la pensée depuis le DES, avec qui j'aurais partagé tant de bons et mauvais moments.

J'adresse également mes remerciements à mademoiselle Korichi Hanane, à Mr Zendaoui Saber pour les discussions et les échanges constructifs que nous avons eus tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi pour leurs encouragements.

A tous mes collègues et amis, passés et présents, du laboratoire. Avec qui j'ai passé des moments de travail formidables.

Un grand merci à tous les thésards, de l'option « analyse, synthèse et environnement » ils se connaissent sans cités les nom qui ont été à bien des égards des camarades d'exception. L'ambiance inoubliable qu'ils ont su créer dans le groupe.

Enfin Je remercie toute ma famille, particulièrement, mon père, ma belle mère et mes frères qui m'ont beaucoup soutenu et encouragé d'aller jusqu'au bout.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Je vous souhaite à tous bon courage.

SOMMAIRE

Introduction générale	2
Bibliographie.....	4
Chapitre I :	
Première partie :	
La méthode de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité	
I.1. Introduction	7
I.2. Généralité	9
I.2.1. Approximation de Born-oppenheimer	10
I.3. Approximation Hartree-Fock	11
I.4. Le traitement de la corrélation électronique « les méthodes Post-Hartree-Fock ».....	12
I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité	14
I.5.1. Principe de la théorie	15
I.5.2. Condition sur la fonctionnelle d'échange –corrélacion	17
I.5.3. Les différents types de fonctionnelle d'échange –corrélacion	18
I.5.4. Succès et limites de la DFT	21
I.6. Les bases des fonctions	21
Bibliographie	24
Deuxième partie: Introduction à la chimie des clusters de bore	
I.1. Introduction	27
I.2. Différents types de ligands	27
I.3. Concept général des règles de comptage électronique	28
I.4. Introduction aux clusters et aux cages	29
I.4.1. Les Clusters de métaux de transitions	29
I.4.2. Clusters métallaboranes.....	30
I.4.3. Boranes (clusters déficients en électrons)	31
I.4.3.1. Utilisation des boranes	31

I.4.3.2. Propriétés physiques et chimiques	32
I.4.3.3. Les liaisons à trois centres deux électrons (3c-2e)	32
I.4.4. Les carboranes	33
I.4.4.1. Domaines d'utilisation des carboranes	33
I.5. Les règles de comptage d'électrons des systèmes délocalisés	34
I.6. La règle des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PSEP)	36
I.6.1. Principe de la théorie (PSEP)	36
I.6.2. Extension de la théorie PSEP	38
I.6.2.1. L'analogie isolobale	38
a)- Définition	38
b)- Le principe de l'analogie isolobale	39
c)- Les clusters d'éléments des groupes principaux	40
d)- Les clusters organométalliques et les clusters mixtes	40
I.6.3. Limites d'extension de la méthode PSEP	42
Bibliographie	43
Chapitre II : Structure et stabilité des cluster boranes, carborane et composés apparentés	
II.1. Généralité	46
II.2. Première partie : Etude de la stabilité du cluster dianions closo-borane $B_{12}H_{12}^{2-}$	49
II.2.1. Description de la molécule	49
II.2.2. Structure électronique de dianions closo-borane	51
II.2.3. Nature des orbitales atomiques	52
II.2.4. Optimisation	53
II.2.5. Résultats et discussions	53
II.3. deuxième partie : Etude de la stabilité des clusters <i>closo</i> $E_2B_{10}H_{10}$	58
II.3.1. méthode de calcul	59
II.3.2. Etude de la stabilité de la structure $C_2B_{10}H_{12}$	59
II.3.2.1. résultats et discussions	60
II.3.2.2. énergie vibrationnelle de point zéro	68
II.3.3. Etude de la stabilité de la structure $N_2B_{10}H_{10}$	69
II.3.3.1. résultats et discussions	69

II.3.4. Etude de la stabilité de la structure $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$	76
II.3.4.1. Résultats et discussions	76
II.3.5. Etude de la stabilité de la structure $P_2B_{10}H_{10}$	83
II.3.5.1. Résultats et discussions	83
II.3.6. Etude de la stabilité de la structure $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$	90
II.3.6.1. Résultats et discussions	90
II.3.7. Etude de la stabilité de la structure $Si_2B_{10}H_{12}$	96
II.3.7.1. résultats et discussions	96
Bibliographie	102
Chapitre III : Effets des acides sur la cage 1.12-dicarba-closo-dodecarborane	
III.1. Introduction.....	106
III.2. Etude de la stabilité des clusters substitués	107
III.3. Les acides durs et mous	108
III.4. Méthode de calcul.....	108
III.5. Etude de la stabilité de la géométrie closo 1.12- $C_2B_{10}H_{10}(L)^x$	108
III.6. Numérotation et description	110
III.7. Résultats et discussions.....	111
III.7.1. Charge totale du cluster (CTC)	122
III.7.2. Corrélation entre structure et réactivité.....	124
Bibliographie	132
Chapitre IV : Effets de Phényle sur la cage Closo-monocarborane	
IV.1. Introduction	134
IV.2. Etude de la stabilité des clusters $[(Ph)_2CB_{11}H_{10}]^-$	134
IV.3. Méthode de calcul	135
IV.4. résultat et discussion	136
Bibliographie	143
Conclusion générale	146
Annexe	

ABREVIATIONS

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*en anglais Density Functional Theory*)

HF : Hartree-Fock

B3LYP : Trois Paramètres Hybrides de Becke (*en anglais Becke's Three Parameter Hybrid*)

HOMO : Orbitale la plus Haute Occupée (*en anglais Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO : Orbitale la plus Basse Vacante (*en anglais Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

ZPVE : Energie vibrationnelle du point zéro (*en anglais Zero point vibrational energy*)

PESP : Théorie des Paires d'électrons de Squelette dans les Polyèdres (*en anglais Polyhedral Skeletal Electrons Pair Theory*)

PES : Théorie des Paires d'électrons de Squelette.

EVC : Electrons de Valence du Cluster.

OM : Orbitale Moléculaire

OA : Orbitale Atomique

OMF : Orbitale Moléculaire Frontière

OF : Orbitale Frontière

CTC : charge totale du cluster (*en anglais Cluster-Only Total Charge*)

P-: para

m-: meta

o-: ortho

LISTE DES FIGURES

Figure I.1.	Structure électronique d'une entité moléculaire diamagnétique stable.....	30
Figure I.2.	Cluster de métaux de transition.....	32
Figure I.3.	La structure de B ₂ H ₆ et B ₄ H ₁₀	33
Figure I.4.	Les trois isomères du cluster dicarba-closo dodecarborane.....	35
Figure I.5.	Catégories structurelles closo , nido et arachno dans les cages clusters	37
Figure I.6.	Le cluster B ₆ H ₆ et son analogue C ₂ B ₃ H ₇ Fe.....	42
Figure I.7.	Exemples des clusters à élément encapsulé et élément exposé	43
Figure II.1.	Géométrie de cluster dianions closo-borane B ₁₂ H ₁₂ ²⁻ (I_h)	51
Figure II.2.	Niveaux d'énergies de la molécule B ₁₂ H ₁₂ ²⁻	53
Figure II.3.	Forme des orbitales moléculaire	55
Figure II.4.	Spectre théorique vibrationnelle de cluster dianions closo-dodecarborane B ₁₂ H ₁₂ ²⁻	59
Figure II.5.	Géométrie des clusters E ₂ B ₁₀ H ₁₀	60
Figure II.6.	Géométrie des clusters dicarba-closo-dodecarborane C ₂ B ₁₀ H ₁₂	61
Figure II.7.	Spectres théoriques vibrationnels des trois géométries ortho-, meta- et para-carborane	69
Figure II.8.	Spectres théoriques vibrationnels des trois géométries ortho-, meta- et para-azaborane neutre	77
Figure II.9.	Géométrie d du cation azaborane N ₂ B ₁₀ H ₁₂ ²⁺	83
Figure II.10.	Spectres théoriques vibrationnels des trois isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12- N ₂ B ₁₀ H ₁₂ ²⁺ obtenus en méthode DFT/B3LYP//6-31G*	84
Figure II.11.	Spectres théoriques vibrationnels des trois isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12- P ₂ B ₁₀ H ₁₀ obtenues en méthode DFT/B3LYP//6-31G*	91
Figure II.12.	Spectres théoriques vibrationnels des trois géométries a , b et c obtenues en méthode DFT/B3LYP//6-31G*	97
Figure II.13.	Spectres théoriques vibrationnels des trois isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12- Si ₂ B ₁₀ H ₁₂	103
Figure III.1.	Les différentes conformations de la géométrie 1.12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (L ₂) ^x	110
Figure III.2.	Numérotation des différents composés de la géométrie 1.12- C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (L ₂) ^x	111

Figure III.3. Les isomères substitués les plus stables obtenus en utilisant la méthode DFT/B3LYP//6-31G*	115
Figure III.4. Diagramme orbitalaire des espèces les plus stable, obtenues au niveau théorique B3LYP//6-31G* et comparés a celui de para-carborane	125
Figure III.5. Spectres vibrationnelles des conformations les plus stables obtenues au niveau DFT/B3LYP//6-31G*	129
Figure IV.1. Géométrie de cluster closo-mono-carbaborane $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^- (\text{C}_{5v})$	136
Figure IV.2. Les différentes conformations de la géométrie $[(\text{Ph})_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$	137
Figure IV.3. Diagramme orbitalaire des l'espèces $[1,12\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^{1-}$, obtenues au niveau théorique B3LYP//6-31G* et comparés a celui de $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^{1-}$	142
Figure IV.4. Spectres théoriques vibrationnels de la géométrie $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^{1-}$ obtenues en méthode DFT/B3LYP//6-31G*	144

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1.	Différentes structure polyédriques closo,nido, arachno et hypo borane	39
Tableau I.2.	Arrangement isolobale des fragments	41
Tableau II.1.	Grandeurs énergétiques du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$	55
Tableau II.2.	Longueurs de liaisons en Å du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$ (I_h)	56
Tableau II.3.	Populations de recouvrement de l'espèce $B_{12}H_{12}^{2-}$ obtenues aux niveau théorique B3LYP//6-311G**	56
Tableau II.4.	Charge nette de Mulliken de la géométrie $B_{12}H_{12}^{2-}$	57
Tableau II.5.	Modes normaux de vibrations en cm^{-1} et intensités en IR en $Km\ mol^{-1}$ de la géométrie $B_{12}H_{12}^{2-}$	59
Tableau II.6.	Grandeurs énergétiques des trois géométries 1.2-,1.7-, et 1.12- $C_2B_{10}H_{12}$	62
Tableau II.7.	Distances interatomiques des trois géométries du cluster carborane	63
Tableau II.8.	Populations de recouvrement des trois géométries carborane optimisées au niveau théorique B3LYP//6-31G*	65
Tableau II.9.	Charges nettes de Mulliken des trois isomères de $C_2B_{10}H_{12}$, obtenues en méthode DFT/B3LYP//6-31G*	66
Tableau II.10.	Modes normaux de vibrations et intensités en IR des trois géométries du cluster $C_2B_{10}H_{12}$, calculés en méthode DFT/B3LYP//6-31G*	67
Tableau II.11.	Grandeurs énergétiques des trois géométries ortho, meta et para- $N_2B_{10}H_{10}$	71
Tableau II.12.	Longueurs de liaisons en Å des trois espèces 1.2-, 1.7-, 1.12- $N_2B_{10}H_{10}$, obtenues en méthode B3LYP//6-31G*	73
Tableau II.13.	Populations de recouvrement des trois isomères du cluster $N_2B_{10}H_{10}$	74
Tableau II.14.	Charges nettes de Mulliken des trois géométries du cluster $N_2B_{10}H_{10}$	75
Tableau II.15.	Modes normaux de vibrations et intensités en IR des trois isomères du cluster $N_2B_{10}H_{10}$	76
Tableau II.16.	Grandeurs énergétiques (énergie relative en Kcal/mol et écart énergétique en eV) Des trois géométries ortho-, meta et para- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$	78

Tableau II.17.	Distances interatomiques des trois espèces du cluster $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$, calculés en méthode DFT/B3LYP//6-31G*	89 80
Tableau II.18.	Populations de recouvrement des trois isomères 1.2-,1.7, et 1.12- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$..	81
Tableau II.19.	Charges nettes de Mulliken des trois géométries du cluster $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$	
Tableau II.20.	Modes normaux de vibrations et intensités en IR des trois espèces 1.2-, 1.7-, et 1.12- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$	82
Tableau II.21.	Modes normaux de vibrations en cm^{-1} et intensités en IR en Km/mol de la géométrie d de symétrie C_s , obtenus en méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G*	84
Tableau II.22.	Grandeurs énergétiques des trois isomères du cluster $P_2B_{10}H_{10}$, obtenus en méthode DFT/B3LYP//6-31G*	86
Tableau II.23.	longueurs de liaisons des trois espèces 1.2-, 1.7-, et 1.12- $P_2B_{10}H_{10}$ obtenus au moyen de la méthode “ DFT ” avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant la base 6-31G*	87 88
Tableau II.24.	Populations de recouvrement des trois espèces ortho-, meta-, et para- $P_2B_{10}H_{10}$	
Tableau II.25.	Charges nettes de Mulliken des trois isomères 1.2-,1.7-, et 1.12- $P_2B_{10}H_{10}$, calculées en méthode B3LYP//6-31G*	89
Tableau II.26.	Modes normaux de vibrations en cm^{-1} et intensités en IR en Km/mol des trois isomères du cluster $P_2B_{10}H_{10}$, obtenus en méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G*	90
Tableau II.27.	Grandeurs énergétiques (énergie relative en Kcal/mol et écart HOMO/LUMO en eV) des trois géométries 1.2-, 1.7-, et 1.12- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$	92
Tableau II.28.	Comparaison des distances interatomiques des trois géométries du cluster $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$, obtenus en méthode DFT/B3LYP//6-31G*	93
Tableau II.29.	Populations de recouvrement des trois espèces ortho-, meta-, et para- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$	94 95
Tableau II.30.	Charges nettes de Mulliken des trois géométries du cluster $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$	
Tableau II.31.	Modes normaux de vibrations et intensités en IR des trois espèces du cluster $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ obtenus en méthode B3LYP//6-31G*	96

Tableau II.32.	Grandeurs énergétiques (énergie relative en Kcal/mol et l'écart énergétique (HOMO/LUMO en eV) des trois isomères du cluster $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$	98
Tableau II.33.	Distances interatomiques en Å des trois espèces 1.2-, 1.7-, et 1.12- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$...	99
Tableau II.34.	Populations de recouvrement des trois géométries du cluster $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$	100
Tableau II.35.	Charges nettes de Mulliken des trois isomères ortho-, meta-, et para- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$..	101
Tableau II.36.	Modes normaux de vibrations et intensités en IR des trois espèces du cluster $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ obtenus en méthode B3LYP//6-31G*	102
Tableau III.1.	Stabilités relatives (kcal/mol) des différentes conformations obtenus, en utilisant la méthode DFT/B3LYP//6-31G*	112
Tableau III.1.	Comparaison entre l'effet des électrophiles sur les cycles di-dimensionnelle et la cage carborane	114
Tableau III.1.	Les distances interatomiques en Å des géométries les plus stables, calculées en méthode DFT/B3LYP//6-31G*	119
Tableau III.1.	Charges atomiques nettes de Mulliken de la forme des différentes isomères les plus stable, calculées en B3LYP//6-31G*	122
Tableau III.1.	Charge totale du cluster (CTC) des différentes géométries calculées	123
Tableau III.1.	Energies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO en (eV) des différentes géométries optimisées par la méthode DFT/B3LYP//6-31G*	125
Tableau III.1.	Modes normaux de vibrations et intensités en IR des six géométries les plus stable, calculés en méthode DFT/B3LYP//6-31G*	127
Tableau IV.1.	grandeurs énergétiques des géométries optimisées.....	138
Tableau IV.2.	Distances interatomiques de la géométrie $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^{1-}$ et $[1,12\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^{1-}$, obtenues en méthode DFT/B3LYP//6-31G*	139
Tableau IV.3.	Charges atomiques nettes de Mulliken des deux conformations $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^{1-}$ et $[1,12\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^{1-}$, calculées en B3LYP//6-31G*	140
Tableau IV-4 :	Charge totale du cluster (CTC) des trois géométries optimisées	141
Tableau IV-5 :	Modes normaux de vibrations et intensités IR de l'espèce $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^{1-}$ obtenus en méthode B3LYP//6-31G*	143

Introduction générale

Introduction générale

Le terme cluster a été proposé en 1966 par F. Cotton [1], pour désigner des complexes métalliques polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes métal-métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux forme un arrangement polygonal ou polyédrique auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme ligands signifie d'une manière générale un substituant quelconque, lié aux atomes constituant la cage polyédrique et donc situé dans la périphérie immédiate de la cage. Depuis, l'utilisation du mot cluster a été étendue pour inclure d'autres catégories de composés ; tels que les polyèdres constitués d'éléments du groupe principal, en particulier les boranes, les carboranes et les metaloboranes [2, 3].

Les dernières années ont connu un développement considérable dans le domaine de la chimie des clusters boranes. Les théories élaborées pour la compréhension des structures électroniques de ces clusters restent limitées en raison de la complexité des composés en question. Parmi les quelques règles avancées pour la rationalisation de la structure électronique des clusters, on cite la théorie des paires électroniques de squelette des polyèdres (*en anglais polyhedral skeletal electron pair theory P.S.E.P*) [4] initiée et développée par K. Wade [5], qui a connu de très grands succès.

D'autre part, la synthèse, l'étude géométrique et les propriétés électroniques des boranes et leurs différents dérivés continuent d'attirer plus d'attention tant sur le plan fondamental que pratique en raison de leurs propriétés très intéressantes. Des classes de composés dérivés boranes appelées carboranes, azaboranes et silaboranes sont connus depuis les années 60, où un ou plusieurs atomes de bore sont remplacés respectivement par des atomes de carbone, azote et silicium [6].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité des géométries de squelette des clusters *closo* de formule générale $E_2B_{10}H_{10}$, avec $E = CH, N, NH^+, P, PH^+$ et SiH . Notons que les symboles H, B et E désignent respectivement l'atome d'hydrogène, l'atome de bore et l'hétéroatome, ainsi qu'aux effets électroniques engendrés par la substitution électrophilique et l'étude spectrale IR.

Les hétéroboranes étudiés dans ce mémoire possèdent $12+1=13$ paires électronique selon la théorie PSEP de Wade [5].

Notre se présente sous forme de quatre chapitres :

Le premier chapitre est divisé en deux parties. La première partie expose les différentes méthodes de calculs quantiques, et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La deuxième partie concerne les règles de comptage électronique.

Les résultats de l'étude de la stabilité du cluster borane et hétéroborane sont présentés et discutés dans **le deuxième chapitre**, dans un premier temps nous avons décrit et étudié la stabilité du cluster **closo** borane $B_{12}H_{12}^{2-}$, puis nous avons consacré une autre partie à l'étude des clusters $E_2B_{10}H_{10}$ avec $E = CH, N, NH^+, P, PH^+, SiH$ avec ses trois isomères (para, meta, ortho), avec les symétries D_{5d}, C_{2v} et C_{2v} respectivement, ainsi les différentes propriétés électroniques et vibrationnelles de ces clusters.

Le troisième chapitre : consiste à l'étude de la stabilité des composés de formule générale : $C_2B_{10}H_{10}(L)_2^X$ ($L = CH_3, Cl, Br, Li, Ph, CHO$). En faisant varier les positions d'attaques afin de déterminer les positions les plus favorables. Puis nous avons proposé une interprétation de l'ensemble de résultats obtenus, en méthode DFT/B3LYP//6-31G* en examinant les différentes propriétés structurales et électroniques et enfin les propriétés vibrationnelles.

Le dernier chapitre a trait à l'étude de la stabilité du *closo*-monocarpa-borane $CB_{11}H_{12}^-$, et l'effet du phényle sur la cage. En examinant les différentes propriétés structurales et électroniques et les propriétés vibrationnelles.

Références

- [1] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced inorganic chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1988; 5eme Edition, p.1052.
- [2] Corey, E. R., Dahl, L. F; Beck, W. J. *Amer. Chem. Sec.*, **1963**, 85, 1202.
- [3] Cotton, F. A.; *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1966**, 20, 389.
- [4] Zouchoune, B. Bouaoud, S. E. *notion de chimie de l'atome aux complexes métalliques*. **2002**, p. 195-196
- [5] (a): K. Wade, *Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1971**, 792; (b): K. wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**,18,1
- [6] B. Stibr, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 225-250.

CHAPITRE I

première partie

*La méthode de Hartree-Fock et la théorie de la
fonctionnelle de la densité*

Première partie

I.1 Introduction

Pour rationaliser les phénomènes chimiques, il existe trois grandes familles de modèles théoriques:

– les méthodes quantiques qui décrivent le système étudié par résolution (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron) de l'équation de **Schrödinger**. Parmi ces méthodes il faut distinguer celles de type **Hartree-Fock** (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique) qui seront employées ici. Les méthodes **Hartree-Fock (HF)** ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes **post-Hartree-Fock** soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contient la corrélation dynamique des électrons. Ces modèles nécessitent d'importants temps de calcul, ce qui limite leur domaine d'application actuellement à des systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes :

– Les méthodes semi-empiriques où un traitement quantique est effectué, mais un Hamiltonien approché est utilisé, qui est paramétré de façon à reproduire des données expérimentales ou des résultats théoriques.

Alors que les méthodes quantiques conduisent à une description quantitative de la chimie des systèmes étudiés, les méthodes semi-empiriques fournissent une approche de caractère plus qualitatif

- les méthodes de mécanique moléculaire, qui décrivent les atomes comme des particules classiques (sans expliciter les électrons) et qui utilisent des champs de force paramétrisés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions. Cette technique offre l'avantage de pouvoir modéliser de grands systèmes tels que les protéines, mais le désagrément de n'être applicable que dans les conditions pour lesquelles la paramétrisation a été effectuée. En outre ces méthodes ne peuvent rendre compte des phénomènes impliquant des ruptures de liaisons.

Les techniques basées sur les méthodes quantiques décrites sont choisies pour des systèmes complexes où une information relative à la structure électronique est nécessaire. En particulier, les méthodes basées sur la DFT offrent un très bon rapport performance des

résultats ressources informatiques comparé à la plupart des méthodes basées sur les fonctions d'onde.

Afin de réduire les temps de calculs sur les méthodes quantiques plusieurs possibilités sont offertes

- un développement d'algorithmes qui permettraient de réduire les calculs de façon à ce qu'ils deviennent proportionnels aux nombres d'atomes considérés ("linear scaling technique"). Pour ce faire, les interactions à longue distance peuvent être calculées de manière approchée ou une reformulation du problème SCF en terme de matrice de densité peut être envisagée

- une partition du système en sous-systèmes:

En utilisant des techniques différentes pour les sous-systèmes, par exemple une méthode quantique pour une partie tandis que le reste du système est pris en compte par la mécanique moléculaire; ou de manière moins approchée en gelant la densité électronique d'une partie du système puis en considérant l'autre partie selon une méthode dérivée de la DFT "standard" (abrégé par la suite KSCED pour "Kohn-Sham with constrained electron density"), soit dérivée des équations de Kohn-Sham (KS).

Dans le cadre de ce travail la méthode DFT et son exploitation sous le formalisme KSCED ont été choisis pour rendre compte de la physisorption de petites molécules sur des surfaces ioniques.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités sur le traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules. Puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : d'une part, l'approximation **Hartree-Fock** et le traitement de la corrélation électronique, et d'autre part, la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.2. Généralités

L'état d'un système à N noyaux et n électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde ψ satisfaisant l'équation de **Schrödinger** :

$$\hat{H}\psi = i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial T}$$

Dans un grand nombre de cas, le hamiltonien \hat{H} n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions, l'une dépendant des coordonnées \vec{R} des noyaux et \vec{r} des électrons, l'autre dépendant uniquement du temps :

$$\Phi = \psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) \theta(t)$$

Dans ce cas, on est amené à résoudre une équation stationnaire :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

et l'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase:

$$\theta(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

Ce terme ne joue aucun rôle dans les calculs des quantités physiques et n'est en général pas considéré.

Le hamiltonien non relativiste et s'écrit en unités atomiques ($\hbar^2 = e^2 = m_e = 1$) :

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{r=1}^n \frac{\nabla_r^2}{2} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A=1}^N \sum_{r=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ar}} + \sum_{r=1}^n \sum_{s>r}^n \frac{1}{r_{rs}}$$

où les lettres majuscules A,B..., désignent les noyaux et les minuscules r,s..., désignent les électrons. Les deux premiers termes sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons, les autres termes sont les opérateurs d'interaction de Coulomb. L'équation de Schrödinger est d'une telle complexité avec ce hamiltonien, à cause des interactions entre électrons, qu'elle ne peut être résolue exactement que dans de rares cas, par exemple l'atome d'hydrogène ou les ions hydrogénoïdes (He^+ , Li^{2+} ...). Cette complexité oblige à chercher des approximations.

I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

M. Born et R. Oppenheimer (1927) [1] ont proposé une approche qui est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. Partant du constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est beaucoup plus rapide. Par conséquent, on peut considérer que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$$

où \vec{R} et \vec{r} désignent respectivement les coordonnées $(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_N)$ des noyaux et $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ des électrons. La fonction d'onde électronique $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des \vec{R} . L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$(T_N + V_{NN} + T_e + V_{Ne} + V_{ee})(\Psi_N \Psi_e) = E(\Psi_N \Psi_e)$$

où :

$$T_N = -\sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2M_A};$$

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}};$$

$$T_e = -\sum_{r=1}^n \frac{\nabla_r^2}{2};$$

$$V_{Ne} = -\sum_{A=1}^N \sum_{r=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ar}},$$

$$V_{ee} = \sum_{r=1}^n \sum_{s>r}^n \frac{1}{r_{rs}}.$$

On suppose :

$$T_N(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e \Psi_N T_N \Psi_N$$

Cette approximation (dite adiabatique) est valable lorsque la fonction d'onde électronique s'adapte instantanément aux changements de positions des noyaux. On a alors :

$$H(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e (T_N + V_{NN}) \Psi_N + \Psi_N (T_e + V_{Ne} + V_{ee}) \Psi_e = E \Psi_N \Psi_e$$

Cette équation est résolue en deux étapes ; tout d'abord, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes :

$$(T_e + V_{Ne} + V_{ee})\Psi_e = E_e \Psi_e$$

Puis, on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons

$$(T_N + V_{NN} + E_e)\Psi_N = E \Psi_N$$

L'approximation de **Born-Oppenheimer** n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est à dire lorsque la fonction d'onde

Ψ_e ne subit pas de variations brusques lorsque les positions des noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsqu'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surface d'énergie potentielle. Dans ces cas, on fait un développement multi-états de la fonction d'onde et on considère les couplages non adiabatiques du hamiltonien pour résoudre l'équation de **Schrödinger**.

I.3. Approximation Hartree-Fock :

L'approximation orbitale décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales). Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion inter-électronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de **Schrödinger** à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales (les n spin-orbitales Ψ_y proviennent des $\frac{n}{2}$ orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \dots & \Psi_1(n) \\ & \dots & \\ \Psi_n(1) & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.1)$$

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique (E^e). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte

pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. La méthode **Hartree-Fock** est l'application du principe variationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater (ϕ). Les équations de **Hartree-Fock (HF)** peuvent être vues comme les équations de **Schrödinger** pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

$$H^{HF} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.2)$$

Une solution exacte des équations **HF**, avec l'obtention des orbitales atomiques, est possible pour les atomes comprenant un noyau et un électron. Des développements supplémentaires sont nécessaires pour résoudre l'équation de **Schrödinger** pour des systèmes poly-électroniques. La méthode de **Roothaan** est basée sur la méthode LCAO («linear combination of atomic orbitals») qui décrit les orbitales moléculaire en terme de combinaison linéaire d'orbitales atomique. Les orbitales atomiques utilisées pour représenter les orbitales moléculaires constituent ce qui est appelé les "bases " du système; plus ces bases sont étendues plus les orbitales moléculaires seront proches de celles obtenues en résolvant directement les équations **HF**, avec la limite **HF** pour des bases de dimensions infinies.

La carence majeure de la méthode **HF** est le manque de corrélation électronique. Les répulsions inter-électroniques sont moyennées et non instantanées. L'énergie de corrélation peut être définie, pour les méthodes ab initio, comme la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie donnée par la limite **HF**.

I.4. Le traitement de la corrélation électronique « les Méthodes post-Hartree-Fock »

Les méthodes les plus importantes [2], dans l'utilisation courante, pour introduire la corrélation électronique sont d'une part les méthodes appelées **post-HF** avec l'interaction de configuration (CI), les méthodes de "coupled cluster" (CC) et les "many-body perturbation theory" (MP2, MP4, ...) et, d'autre part, les méthodes qui dérivent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La résolution des équations de HF donne une fonction d'onde de référence sous la forme déterminant de Slater.

La fonction d'onde de la méthode CI est une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental et des configurations excitées. Ces dernières correspondent à l'excitation d'un, de deux ou plus électrons d'une orbitale occupée à une virtuelle. Les coefficients de cette combinaison linéaire sont déterminés selon le principe variationnel; l'énergie qui en découle est donc une limite supérieure à l'énergie exacte. L'IC totale ("Full CI") est la limite que l'on peut atteindre dans une base donnée, c'est à dire qu'elle comprend toutes les excitations possibles des n électrons. Cependant l'IC totale accroît énormément les calculs avec le nombre d'électrons et la dimension des bases utilisées. Pour ces raisons de tels calculs servent habituellement de référence pour des systèmes comprenant un petit nombre d'électrons ($n \leq 20$) La méthode CI limitée à un nombre d'excitation inférieure à la totalité des possibilités ("truncated CI) n'est pas "size consistent" (c'est à dire, par exemple, que l'énergie d'un dimère placé à distance infinie n'est pas égale à deux fois l'énergie du monomère). Cette propriété importante est garantie par des méthodes non variationnelles comme "many-body perturbation theory" ou "coupled cluster methods".

Dans le formalisme de Moller-Plesset, l'hamiltonien est représenté comme la somme de l'hamiltonien **HF** de l'état fondamental et d'une différence, entre l'hamiltonien exact et **HF**, traitée comme une perturbation. Dans la théorie de perturbation, la fonction d'onde et l'énergie, pour un état donné, donnent l'état appelé "zéro" ou fondamental auquel est ajouté des corrections successives résultant des différents ordres de perturbation pour le traitement du système. L'approximation MP2 comprend des substitutions simples et doubles, la théorie des perturbations d'ordre 4 (MP4) ajoute des substitutions triples et quadruples. Les méthodes "coupled cluster" (CC) sont actuellement les plus puissantes des méthodes ab initio.

La théorie CC commence par un postulat sur la fonction d'onde à n électrons à savoir que cette fonction d'onde est multipliée par une exponentielle naturelle d'une somme d'opérateurs d'excitation d'électrons (T); T2 implique une double substitution. CCSDT comprend jusqu'à un opérateur de triple excitation. L'étude des ruptures de liaisons homolytiques et les états électroniques excités requiert l'utilisation de fonctions d'ondes de références plus compliquées qui sont habituellement obtenues par des procédures auto-cohérentes multi-configurationnelles (MCSCF pour "multiconfiguration self-consistent field"). Cette méthode prend en compte correctement la partie d'énergie de corrélation qui provient des effets de quasi dégénérescence entre deux, ou plus, configurations électroniques (corrélation non dynamique). Assez souvent "l'espace actif complet" (CAS pour "complete

active space") est employé dans lequel toutes les fonctions de configuration d'état (CSFs pour "configuration state functions") sont incluses.

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Toutes les méthodes vues précédemment décrivent un système à électrons en recherchant une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du système. Toutefois, ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire CPU, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands, par exemple les agrégats.

Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même au risque de perdre une partie de l'information. La théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** (Density functional theory) a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(\vec{r})$ comme variable de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\vec{r})$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde $|\Psi\rangle$

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent **L. H. Thomas [3]** et **E. Fermi [4]** en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle, même amélioré par **P. A. Dirac [5]** avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Un peu plus tard, **J. C. Slater [6]** proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée **Hartree-Fock-Slater** ou X_α fut essentiellement utilisée en physique du solide. Mais la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de **Hohenberg** et **Kohn** en 1964 [7] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Dans cette partie, nous présenterons brièvement les principes de la DFT et son application en physique moléculaire en nous appuyant sur le livre de **R. G. Parr** et **W. Yang [8]**. Puis nous discuterons différentes fonctionnelles couramment utilisées et leurs propriétés. Enfin, nous évoquerons succinctement les succès et les limites de la DFT.

I.5.1 Principe de la théorie

La densité électronique d'un système à n électrons associée à une fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n, \quad (1.3)$$

où ρ est normée à n . La DFT repose sur deux théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** [7], initialement démontrés pour un état fondamental non dégénéré. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité ρ et le deuxième énonce un principe variationnel par rapport à ρ .

Théorème 1 :

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe $v(\vec{r})$ (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.) ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point $\rho(\vec{r})$. En d'autres termes, il existe une fonctionnelle universelle de la densité (indépendante de v) $F[\rho]$ telle que l'énergie du système puisse s'écrire sous la forme suivante :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}$$

Théorème 2 :

L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $E[\rho]$

$$E = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})]$$

Notons que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental et si celui-ci est non dégénéré. En effet, ils ne s'appliquent que pour les densités qui peuvent être associées, par la relation (1.3), à des fonctions d'onde qui sont elles-mêmes l'état fondamental non dégénéré d'un hamiltonien avec un potentiel externe $v(\vec{r})$. Ce problème, connu sous le nom de v -representabilité [8, 9], limite l'utilisation de la fonctionnelle de **Hohenberg** et **Kohn**. **M. Levy** [10], puis **Lieb** [11], ont étendu la validité de ces théorèmes aux états dégénérés et aux densités n -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à n particules). Malheureusement, la définition de leur fonctionnelle est purement formelle et n'est pas applicable aux calculs, de sorte qu'on travaille toujours dans le formalisme de Hohenberg et Kohn. Dans les équations moléculaires qui nous intéressent, et sans tenir compte du spin, la fonctionnelle énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E(\rho) = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.4)$$

où le potentiel externe $v(\vec{r})$ est le potentiel créé par les noyaux, $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et $V_{ee}[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** démontrent l'existence de la fonctionnelle $E[\rho]$ mais n'en donnent pas une expression analytique. En pratique on travaille avec des fonctionnelles approchées.

La fonctionnelle $E[\rho]$ est souvent écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution Cinétique T_0 d'un système d'électrons sans interaction et la contribution coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (1.5)$$

La fonctionnelle E_{xc} est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle contient les effets d'échange et de corrélation, mais aussi les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.6)$$

Le principe variationnel s'exprime, avec le multiplicateur de Lagrange μ pour imposer la conservation du nombre de particules, sous la forme suivante :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu \quad (1.7)$$

Cette équation est généralement résolue avec la méthode de **W. Kohn** et **L. J. Sham** [12] qui consiste à mettre en parallèle l'équation (1.7) avec l'équation régissant un système d'électrons sans interaction dans un potentiel externe $v^*(\vec{r})$:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\vec{r})} + v^*(\vec{r}) = \mu \quad (1.8)$$

Ces deux équations sont équivalentes en posant :

$$v^*(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

Or la solution de (1.8) est connue. Elle correspond à la densité calculée avec les orbitales régies par l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v^*(\vec{r})\right)\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (1.9)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\vec{r})|^2$$

Ainsi, l'équation (1.7) est résolue en considérant un système fictif d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif à une particule $v^*(\vec{r})$. On obtient de cette manière des équations auto-cohérentes semblables aux équations Hartree-Fock où la densité du système est obtenue par la recherche d'un déterminant de Slater construit avec les orbitales ϕ_i . La fonction d'onde ainsi obtenue ne peut pas être assimilée à la fonction d'onde réelle : les ϕ_i et les ϵ_i ne sont en principe qu'un support pour déterminer la densité $\rho(\vec{r})$ [13].

Les formules données ci-dessus sans tenir compte du spin sont généralisables aux cas spin polarisés. On considère alors deux systèmes fictifs, un pour chaque valeur de spin $\sigma = \alpha, \beta$, avec des densités ρ_α et ρ_β . L'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités ρ_α et ρ_β : $E_{xc} = [E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]]$ et l'équation de Kohn-Sham (1.9) est remplacée par deux équations, l'une avec un potentiel v_α^* l'autre avec un potentiel v_β^* .

1.5.2 Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle échange corrélation $E_{xc}[\rho]$ équation (1.6) dont l'expression analytique exacte n'est pas connue. On cherche donc des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées. Pour ce faire, on utilise, outre "le sens physique", un certain nombre de propriétés que doit satisfaire la fonctionnelle E_{xc} . Nous ne donnerons pas une description détaillée de ces relations mathématiques, mais disons simplement qu'elles peuvent être regroupées en plusieurs catégories [14] :

- **Les conditions de signes** : les énergies d'échange et de corrélation doivent toujours être négatives.
- **les relations d'échelle** : les fonctionnelles doivent conserver l'énergie dans un changement d'unité de longueur.

– **les comportements asymptotiques** : lorsque la distance entre l'électron et le noyau tend vers l'infini, l'énergie d'échange et de corrélation doit respecter certains comportement. Il en est de même aux courtes distances.

– **les règles de somme** : la fonctionnelle E_{xc} peut s'exprimer de façon exacte comme

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \iint \frac{\rho_{\sigma}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$$

où $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}')$ est la fonction de trou d'échange-corrélation. Cette quantité est très utile dans la recherche de fonctionnelle approchée. Elle représente le changement dans la probabilité de trouver un électron de spin σ' en \vec{r}' si un électron de spin σ est en \vec{r} entre la situation sans échange et non corrélée, et la situation incluant l'échange et la corrélation.

On peut montrer que $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}')$ doit satisfaire des relations de conservation de charge en tenant compte des répulsions de **Fermi** et de **Coulomb**. Ces relations sont appelées les règles de somme. Nous ne détaillerons pas les propriétés de $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}')$ ici, pour plus de précisions on peut consulter par exemple les références [8,15].

– **la limite de densité homogène** : lorsque la densité est homogène on doit retrouver la fonctionnelle LDA (définie dans le paragraphe suivant).

I.5.3 Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées. On peut les regrouper essentiellement en trois générations, en notant toutefois que de nouveaux développements sont en cours. La première génération est celle de l'approximation de la densité locale (LDA, d'après son acronyme anglais). Elle consiste à supposer que la densité $\rho(\vec{r})$ est localement uniforme, si bien que E_{xc} s'écrit :

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r},$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron. Dans ce modèle, on néglige les fluctuations locales de la densité de particules. En pratique, on divise $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ en deux termes, la densité d'énergie d'échange $\varepsilon_x(\vec{r})$ et la densité d'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\vec{r})$,

bien que cette décomposition ne soit clairement validée. $\varepsilon_x(\vec{r})$ est donnée par l'expression de **Dirac** [5].

$$\varepsilon_x(\vec{r}) = c_x \rho^{1/3}$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. Les plus élaborées sont celles de **J. P. Perdew** et **A. Zunger** [16], de **J. P. Perdew** et **Y. Wang** [17] et de **S. H. Vosko** et collaborateurs [18]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par **D. M. Ceperley** et **B. J. Alder**[19]. La plupart des calculs tiennent compte de la polarisation de spin, et l'approximation locale s'appelle dans ce cas LSDA pour Local Spin Density Approximation.

L'approximation de la densité locale se justifie dans deux cas limites : lorsque la densité électronique varie lentement et lorsque la densité est très grande ^[12]. Toutefois, cette approximation donne des résultats relativement convenables pour de nombreux systèmes, y compris dans des cas présentant d'importantes variations de la densité électronique comme les molécules. Ceci est probablement dû, au moins en partie, à une compensation des erreurs. Les résultats sont, pour un coût égal, généralement meilleur que ceux obtenus par un calcul **Hartree-Fock**. En particulier, les structures géométriques et les fréquences de vibration sont souvent correctes même si les distances inter-atomiques sont généralement sous-estimées. Par contre, les énergies absolues ne sont pas satisfaisantes, et souvent les énergies de liaison sont surestimées.

Cela vient du fait que ces fonctionnelles ne traitent pas de la même façon les différents types de corrélation. On distingue généralement la corrélation dynamique, qui est la corrélation présente dans les atomes, de la corrélation non-dynamique (souvent appelée corrélation gauche-droite) qui est présente dans les molécules et qui provient à la fois d'interaction entre électrons à courte distance et aussi d'interaction à plus longue distance, et qui permet une bonne description de la liaison chimique. L'approximation de gaz homogène traite bien la corrélation dynamique mais ne peut pas prendre en compte correctement la corrélation gauche-droite.

Les fonctionnelles de la deuxième génération dépendent à la fois de la densité $\rho(\vec{r})$ et de ses dérivées. L'idée est de faire un développement en gradient de la densité (appelé GEA pour Gradient Expansion Approximation):

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} + \int B_{xc}(\rho(\vec{r})) |\nabla \rho(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \dots$$

Les premiers résultats obtenus avec ces méthodes se sont avérés nettement moins bons que ceux de LSDA. Les raisons sont notamment reliées au fait qu'une fonctionnelle quelconque de type GEA ne vérifie pas les règles de somme, contrairement à la fonctionnelle LSDA [20]. Des fonctionnelles de gradient corrigé vérifiant ces règles ont été proposées à partir de 1986. On les appelle GGA pour Generalized Gradient Approximation. Les plus répandues sont celles de **A.D. Becke** [21] pour l'échange, et celle de **J. P. Perdew** [22, 23] ou de **Lee-Yang-Parr** [24] pour la corrélation, ainsi que celles de **Perdew** et **Wang** [25, 26]. Avec ces méthodes, les résultats sont meilleurs qu'avec LSDA, notamment la surestimation des énergies de liaisons est fortement réduite.

La troisième génération des fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides basées sur la méthode de la connexion adiabatique [27, 28]. Ces fonctionnelles prennent mieux en compte l'énergie d'échange. Les fonctionnelles hybrides contiennent à la fois un terme d'échange calculé en DFT (comme précédemment) et un terme d'échange exact (c'est à dire avec l'opérateur d'échange exact appliqué sur les orbitales **Kohn Sham**). Ainsi, **Becke** a développé des fonctionnelles de la forme [28]

$$E_{xc} = aE_x^{exact} + (1-a)E_x^{LDA} + bE_x^{GGA} + cE_c^{GGA}$$

où les paramètres a, b, c sont optimisés sur un jeu de valeurs connues. L'une des fonctionnelles les plus couramment utilisées aujourd'hui est **B3LYP**, elle s'écrit sous la form

$$E_x^{B3LYP} = 0.2E_x^{exact} + 0.8E_x^{LDA} + 0.72E_x^{Becke} + E_c^{VWN} + 0.81E_c^{LYP} \quad (1.10)$$

où E_x^{Becke} est la fonctionnelle d'échange de **Becke** [21], E_c^{VWN} est la fonctionnelle de corrélation de **Vosko** et collaborateurs [18], E_c^{LYP} est la fonctionnelle de corrélation de **Lee, Yang** et **Parr** [24]. Ces fonctionnelles fournissent généralement de meilleurs résultats que les fonctionnelles GGA. En particulier, les énergies de dissociation ne sont plus, ou très peu, surestimées.

Enfin, notons que d'autres fonctionnelles sont en développement, parmi lesquelles les fonctionnelles dépendant de la densité, de son gradient et de son laplacien [29, 30, 31]. Une telle approche permet une meilleure description du système électronique mais avec un calcul nettement plus coûteux que les méthodes GGA.

I.5.4 Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs **post-Hartree-Fock**. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs **post-Hartree-Fock** ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ses dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organo-métalliques, ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...). On pourra par exemple consulter l'article de **H. Chermette** pour une revue plus détaillée [32].

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer un fonctionnelle donné, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire fournit une description des états excités [33,34].

I.6. LES BASES DE FONCTIONS

Les traitements mathématiques induits par la résolution de l'équation de **Schrödinger** électronique ou des équations **Kohn-Sham** nécessitent par commodité de développer les orbitales φ_i sur une base de fonctions choisies et fixées χ_p . Dans un cas général, pour représenter une fonction des trois coordonnées de l'électron, on devrait normalement utiliser très grand nombre de termes dans le développement afin que la fonction φ_i soit correctement décrite. C'est uniquement parce que l'on suppose à l'avance que l'orbitale φ_i ne prendra des valeurs importantes qu'au voisinage des atomes où entre les atomes sur les liaisons chimiques que l'on peut espérer utiliser un nombre beaucoup plus restreint de fonctions de base. A condition toutefois de choisir pour base des fonctions χ_p appropriées. On utilise en général

des fonctions décrivant les orbitales des différents atomes de la molécule. Les **fonctions de Slater** (STO) qui sont dérivées des solutions exactes pour l'atome d'hydrogène ont été le premier type de fonctions utilisées couramment pour les calculs moléculaires. Cependant celles-ci ne sont pas appropriées pour un calcul rapide des intégrales bi-centriques, on leur préférera les **fonctions gaussiennes** (GTF):

$$G(x, y, z) = N x^i y^j z^k \exp(\alpha r^2) \quad (1.11)$$

où $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Ces fonctions présentent un avantage évident: le calcul des intégrales bicentriques peut se faire analytiquement. En revanche, elles ont le désavantage d'être moins bien adaptées à la description de la forme des orbitales atomique près des noyaux et il faut donc plusieurs fonctions gaussiennes pour obtenir la même précision qu'avec une seule fonction de Slater. Une base est définie par ses **fonctions primitives** du type de l'équation (1.11), c'est-à-dire par un ensemble d'exposants α et de puissances i, j et k . Si $i + j + k = 0$: la fonction est de type s, si $i + j + k = 1$: la fonction est de type p et si $i + j + k = 2$: la fonction est de type d.

Les exposants α sont généralement déterminés en optimisant l'énergie de l'atome. Ainsi qu'il a été dit, il faut plusieurs primitives pour représenter une fonction de Slater. Toute combinaison linéaire de primitives établie à cet effet est appelée **contraction**.

$$\chi_p(x, y, z) = \sum_K a_K G_K(x, y, z)$$

Le choix le plus simple consiste à prendre une contraction pour décrire chaque orbitale atomique, on construit alors des **bases minimales** ou **simple zeta**. Cependant, ces bases ont beaucoup de défauts comme leur incapacité à décrire convenablement l'anisotropie des distributions de charges. On leur préférera les bases dites **double** ou **triple zeta**: on utilise respectivement deux ou trois contractions pour chaque orbitale atomique. Cela permet à la fonction φ_i de s'adapter au mieux en se contractant ou en se gonflant du fait de la meilleure flexibilité de la partie radiale de la base. Une série de bases dites "**split valence**" ont été développées par la suite. Les orbitales de valence sont dans ce cas décrites par plus de contractions que les orbitales de coeur, elles ont donc plus de poids dans les calculs de structure électronique.

Les bases présentées ci-dessus peuvent également être augmentées, et c'est souvent le cas, avec des fonctions de **polarisation** ou **diffuses**. Les fonctions de polarisation correspondent à des fonctions primitives dont le moment angulaire est plus grand que le maximum correspondant aux orbitales occupées de l'atome (par exemple des orbitales p pour H, des orbitales d pour C ...). Elles conduisent à une meilleure répartition des charges et sont nécessaires en particulier pour traiter la corrélation électronique. Les fonctions diffuses sont quant à elles indispensables pour décrire les liaisons faibles et dans les calculs d'affinité électronique. Elles privilégient les situations où le nuage électronique est étendu: ce sont des gaussiennes ayant un faible exposant et donc faiblement décroissantes avec la distance r . On attire l'attention sur le fait que l'addition de fonctions de polarisation ou diffuses augmente sensiblement les temps de calcul.

La nomenclature des bases de fonctions gaussiennes reflète la qualité de la base. Plusieurs types de notations sont utilisés, nous n'en présentons que quelques-uns. Le groupe de **Pople** a développé à partir de 1980 une série de bases "split valence" connues sous l'acronyme **n-ijG** (ou **n-ijkG**). Cette notation symbolique s'interprète comme suit: chaque orbitale de coeur est représentée par une contraction de n primitives et chaque orbitale de valence par deux (ou trois) contractions composées respectivement de i et j (et k) primitives. Des fonctions de polarisation peuvent être ajoutées sur les atomes lourds seulement, la base s'écrit **n-ijG*** (**n-ijkG***), ou sur tous les atomes, la base s'écrit **n-ijG**** (**n-ijkG****). L'addition de fonctions diffuses sur les atomes lourds se note **n-ij+G** (**n-ijk+G**) et si l'on en ajoute également sur les atomes d'hydrogène, la notation devient **n-ij++G** (**n-ijk++G**). Les bases "correlation consistent" introduites par Dunning (1989) ont pour atout d'avoir été optimisées par des calculs faisant intervenir la corrélation électronique (elles sont adaptées aux méthodes corrélées). Ces bases également "split valence" sont notées **cc-pVXZ** où le **X** indique si la base est de valence double (D), triple (T), quadruple (Q) ... zeta. Le caractère **p** indique que ces bases de fonctions sont par nature polarisées, l'ajout de fonctions diffuses ne peut être réalisé que sur l'ensemble des atomes (**aug-cc-pVXZ**).

Références

- [1] M, Born; R, Oppenheimer , Ann. Physik, **1927**, *84*, 457.
- [2] P. Botschwina, S. Schmatz, "The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions", **1996**, John Wiley and Sons Ltd, Edited by T. Baer, C.Y. Ng and I. Powis
- [3] L, Thomas, H, Proc. Cambridge Philos. Soc., **1927**, *23*, 542.
- [4] E, Fermi; Rend. Accad. Lincei, **1927**, *6*, 602.
- [5] P, Dirac. A, Proc. Cambridge Philos. Soc., **1930**, *26*, 376.
- [6] J, C, Slater. Phys. Rev., **1951**, *81*, 385.
- [7] P, Hohenberg; W, Kohn, Phys. Rev. B, **1964**, *136*, 864.
- [8] R, G, Parr; W, Yang ;. The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules; Oxford University Press, **1994**.
- [9] R ,M, Dreizler;. Gross, E. K. U, Density Functional Theory ; Springer, Berlin, **1990**.
- [10] M ,Levy ;. Proc. Natl. Acad. Sci., **1979**, *76*, 6062.
- [11] E, Lieb;. H, Int. J. Quantum Chem., **1983**, *24*, 243.
- [12] W ,Kohn;. L, J, Sham;. Phys. Rev. A, **1965**, *140*, 1133.
- [13] E , J, Baerends; O, V, J, Gritsenko. Phys. Chem. A, **1997**, *101*, 5383.
- [14] C, Filippi; X, Gonze; C, J ,Umrigar. in Recent Developments and Applications of Density Functional Theory ; Elsevier, Amsterdam, **1996**
- [15] A, D ,Becke. in Modern Electronic Structure Theory ; Vol. II ; Editor : D. R. Yarkony, World Scientific, Singapore, **1995**.
- [16] J, P, Perdew ; A, Zunger, ,Phys. Rev. B, **1981**, *23*, 5048.
- [17] J ,P, Perdew ; Y, Wang. Phys. Rev. B, **1992**, *45*, 13244.
- [18] S, H, Vosko; L, Wilk ; M, Nusair. Can. J. Phys., **1980**, *58*, 1200.
- [19] D, M, Ceperley; B, J, Alder. Phys. Rev. Lett, **1980**, *45*, 566.
- [20] J, Perdew; Phys. Rev. Lett., **1985**, *55*, 1665.
- [21] A, D, Becke. Phys. Rev. A, **1988**, *38*, 3098.
- [22] J, P, Perdew. Phys. Rev. B, **1986**, *33*, 8822.
- [23] J, P, Perdew. Phys. Rev. B, **1986**, *38*, 7406.
- [24] C, Lee; W, Yang; R, G, Parr. Phys. Rev. B, **1988**, *37*, 785.
- [25] J, P, Perdew. Electronic Structure of Solids 91 ; Ed. P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin), **1991**.

- [26] J, P, Perdew; K, Burke; Y, Wang. *Phys. rev. B*, **1996**, *54*, 16533.
- [27] D, C, Langreth; J, P, Perdew. *Phys. Rev. B*, **1977**, *15*, 2884.
- [28] A, D, J, Becke. *Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- [29] E, I, Proynov; A, Vela; D, R, Salahub. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *230*, 419.
- [30] E, I, Proynov ; A, Vela; D, R, Salahub. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *234*, 462.
- [31] E, I, Proynov; S, Sirois; D, R, Salahub. *Int. J. Quant. Chem.*, **1997**, *64*, 427.
- [32] H, Chermette. *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, *178*, 699.
- [33] M, E, Casida; C, Jamorski; K, C, Casida; D, R, J, Salahub. *Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 4439.
- [34] M, E, Casida. in *Recent Advances in Density Functional Methods. Part I*, p. 155 ; D.P. Chong Ed. (Singapore, World Scientific), **1995**.

deuxième partie

Introduction sur les clusters du bore

Deuxième partie

I.1. Introduction

Un cluster peut être décrit comme une association d'un groupe de deux atomes ou plus liés entre eux par deux liaisons direct métal-métal **[1a]**.

Jusqu'au 1960, peu de clusters ont été connus par manque de moyens et de technique de synthèses sophistiquées. C'est qu'après 1960 que la synthèse et les caractéristiques des clusters ont été éclaircies après des travaux entrepris par les cristallographes tel que DAHL **[1b]**.

La première définition du terme « cluster » en chimie de coordination (on emploie également le mot agrégat en français) semble avoir été faite par Cotton au début des années 60**[1a]**. Cette définition s'appliquait plus particulièrement aux clusters dont le squelette était formé d'atomes métallique et mettait l'accent sur la grande connectivité des atomes le constituant. Plus récemment, le même auteur a proposé une définition plus générale : les clusters sont des composées dans lesquels un groupe d'atomes forme un arrangement polygonale ou polyédrique et auxquels sont attachés des ligands situées à l'extérieur**[2a]**. Le terme ligand est à apprendre ici dans son sens le plus général de substituant quelconque, lié de quelque façon que se soit aux atomes constituant la cage polyédrique.

I.2. Différents types de ligands

Depuis l'utilisation du mot cluster à été étendue pour inclure d'autres catégories de composés tel que les polyèdres constitués d'éléments du groupe principal, en particulier les boranes, les carboranes, et les métalaboranes. Les ligands se divisent en deux grandes parties selon que les ligands sont donneurs ou accepteurs. Pour les clusters à ligands donneurs, sont généralement constituées des éléments de transition situés à droite du tableau périodique qui s'associent aux ligands suivants : O_2^- , S_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , et OR^- **[2b]**, le métal étant le plus souvent dans des états d'oxydations de +II ou +IV. La structure moléculaire se base sur des faces triangulaires à cœur métallique tel que $[Re_3Cl_9L_3]$, ou octaédrique présent dans $[MO_6Cl_8L_6]$ ou dans $[Ta_6Cl_2L_6]^{+2}$ (L représente un ligand a deux électrons) **[2c]**. On peut voir que dans le composé $[MO_6Cl_8L_6]$ les atomes de chlore coiffent les huit faces triangulaires de l'octaèdre. Ils sont formellement considérés comme donneurs de cinq électrons chacun, par contre dans $[Ta_6Cl_2L_6]^{+2}$ chaque atome de chlore pontent une arête de l'octaèdre, et sont considérés comme donneurs de trois électrons.

La seconde catégorie, celle des clusters à ligands accepteurs, est celle qui a été la plus étudiée. Les structures moléculaires à ligands de type CO, NO⁺, CNR, PR₃ ou C₅H₅ sont extrêmement variées et la compréhension de leur stabilité a fait l'objet de nombreuses études théoriques.

I.3. Concept général des règles de comptage électronique

La structure des clusters a depuis longtemps fasciné les chimistes et leur a inspiré de nombreuses théories cherchant à rationaliser leur mode de liaison [3]. La plus part de ces théories ont visé à établir une relation entre le compte électronique d'un cluster et sa géométrie.

En fait, il ne faut pas perdre de vue qu'un cluster est une molécule. Or, pour toute molécule stable, il existe une relation entre son compte électronique et sa structure. Cette relation est la conséquence d'une loi très générale en chimie de coordination qui stipule que lorsqu'une entité moléculaire diamagnétique a toutes ses orbitales moléculaires (OM) liantes et non-liantes occupées et toutes ses OM antiliantes vacantes, celle-ci est stable thermodynamiquement et cinétiquement [4]. Une telle situation est schématisée sur la figure-. Elle correspond à un grand écart énergétique HOMO/LUMO [5].

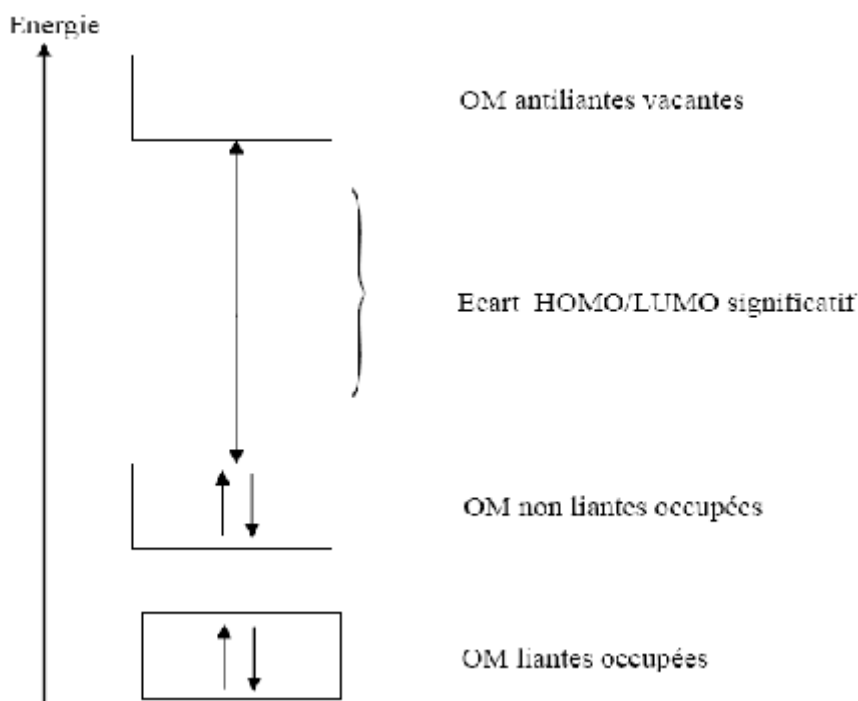


Figure I-1: structure électronique d'une entité moléculaire diamagnétique stable

On comprend aisément, sur le plan de la stabilité thermodynamique, la nécessité de peupler les **OM** liantes et l'interdiction d'occuper les **OM** antilliantes. L'occupation ou non des **OM** non-liante apparaît à première vue plutôt neutre sur le plant thermodynamique. Il existe en effet des exemples de molécules stables présentant des **OM** non-liante vacantes. Ce n'est cependant généralement pas le cas, car une occupation partielle du bloc des **OM** non-liantes correspond souvent à un faible écart énergétique **HOMO/LUMO**. Cela entraîne une instabilité de type Jahn-Teller, qui n'est pas autre chose qu'une certaine forme d'instabilité thermodynamique [4]. Dans ce cas, la molécule pourra exister mais avec une structure différente de la structure considérée, dérive de cette dernière par distorsion. D'autre part, l'occupation non complète des **OM** non-liantes correspond à une situation où l'on a des niveaux vacants à basse énergie et donc très accepteurs, ce qui confère à la molécule une instabilité cinétique [5].

Le nombre d'**OM** liantes et non-liantes étant déterminé par la structure de la molécule, et en particulier par sa topologie, la relation structure/compte d'électrons apparaît donc évidente.

I.4. Introduction aux clusters et aux cages

La chimie des clusters a connu une expansion importante durant ces 30 dernières années, en partie grâce à l'amélioration des instruments disponibles (spectrométrie de masse, RMN et en particulier la cristallographie aux rayons X) qui ont rendu possible la caractérisation de structures moléculaires complexes.

Hormis les structures fascinantes qu'ils adoptent, les clusters possèdent des propriétés qui en font d'excellents candidats à de nombreuses applications:

- **Boranes** : carburants pour fusées
- **Carboranes** : thérapie par capture de neutrons de bore
- **Fullérènes** : lubrifiants, supraconducteurs et applications biomédicales
- **Ions de Zintl** : matériaux électroniques

I.4.1. Les Clusters de métaux de transitions : deux principaux groupes:

Les clusters de métaux de transitions à gauche du tableau périodique sont stabilisés par la présence de ligands π -donneurs.

Les clusters de métaux de transitions à droite du tableau périodique sont stabilisés par la présence de ligands π -accepteurs.

Les complexes de clusters de métaux de transitions à gauche du tableau périodique sont associés à des ligands tel que des ions halogénures, O_2^- , S_2^- et des anions alkoxydes. Les

métaux sont généralement dans l'état d'oxydation formel +2 ou +3. Les clusters octaédriques sont particulièrement courants:

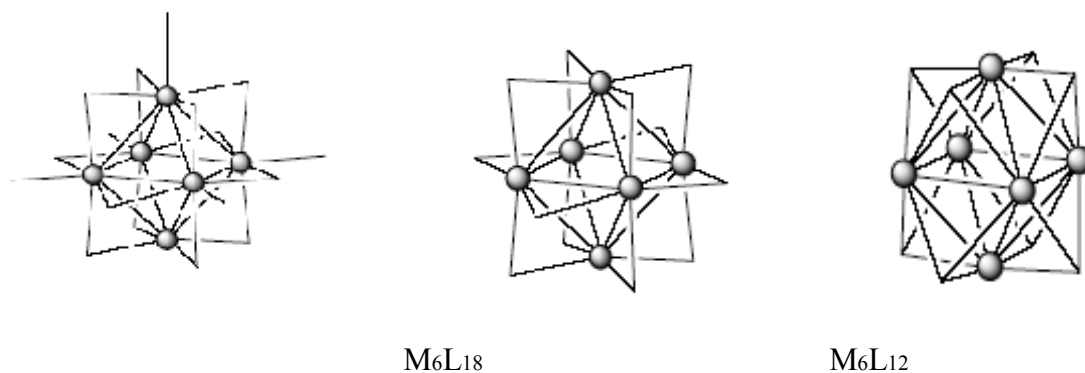


Figure I.2 : cluster de métaux de transition

D'autres groupes de ligands tels que Se, Te, Sb sont aussi connus.

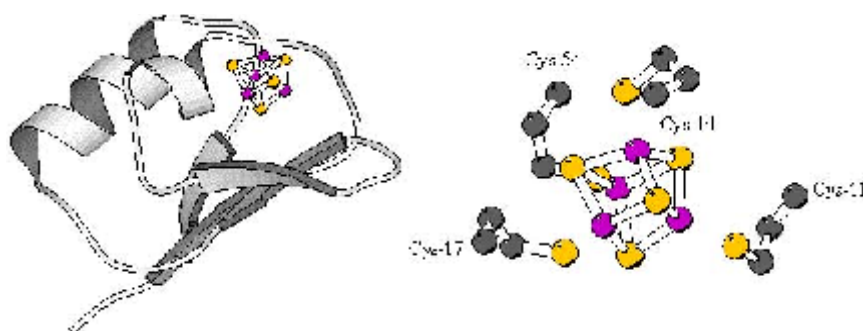
Le ligand sulfido est particulièrement important puisqu'il mène à une série de clusters du molybdène qui ont des conductivités électriques intéressantes. Certains sont supraconducteurs même dans un champ magnétique très fort, ce qui est une propriété importante pour faire de grands aimants.

Clusters liés contenant des ligands de type " π -acide" (ou clusters à état d'oxydation faible)

C'est le domaine de la chimie des clusters qui a connu la croissance la plus importante pendant ces 30 dernières années grâce aux applications en catalyse. Les clusters de ce type servent également de modèles aux réactions de petites molécules organiques sur des surfaces métalliques dans des processus de catalyse hétérogène [6-7].

I.4.2. Clusters mixtes éléments des colonnes principales-métaux de transition

On trouve des clusters de fer et de soufre dans des systèmes biologiques, en particulier les cubanes Fe₄S₄ dans les ferrédoxines qui sont des enzymes redox importantes [8].



I.4.3. Boranes (clusters déficients en électrons)

Les boranes n'existent pas à l'état naturel, et doivent être fabriqués en laboratoire. Le mot de borane désigne des hydrures de bore, ainsi que des composés organiques de formule générale R-BH (3) résultant de la substitution d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du borane le plus simple BH₃. Le premier qui réussit à préparer ces composés insolites fut l'Allemand Alfred Stock. Il connaissait leur composition centésimale, mais leur aspect structural lui échappait complètement, et il les décrivait comme des substances renfermant deux atomes de bore pour six d'hydrogène. Le problème de leur structure ne fut véritablement abordé qu'en 1945 par le célèbre théoricien anglais Longuet-Higgins [9], qui les décrivit comme des composés accusant un défaut en électrons du point de vue de la théorie de la résonance. En revanche, du point de vue de la théorie des orbitales moléculaires, il les considérait comme des molécules présentant des liaisons à trois centres, autrement dit comportant deux électrons qui assurent la liaison entre trois atomes (deux de bore et un d'hydrogène).

Le plus connus de ces composées sont :

Le diborane ou diborane (6) B₂H₆

Le pentaborane ou pentaborane (9) B₅H₉

Et et le décarborene ou décarborene (14) B₁₀H₁₄



Figure I-3: la structure de B₂H₆ et B₁₀H₁₄

I.4.3.1. Utilisation des boranes

Les boranes peuvent être utilisés pour la production de carburants à haute énergie, leurs applications industrielles sont restées limitées : ils peuvent servir notamment de gaz dopant dans l'industrie électronique (diborane). De vulcanisant pour caoutchouc (décarborene). De catalyseur de polymérisation et d'agent en synthèse organique [10].

I.4.3.2. Propriétés physiques et chimiques

Dans les conditions normales, le diborane est un gaz incolore d'odeur caractéristique nauséuse, détectable dans les limites de 2 à 4 ppm.

Les boranes ne sont pas solubles dans l'eau au contact de laquelle ils s'hydrolysent. Certains solvants organiques les dissolvent, notamment les hydrocarbures.

Les boranes sont des produits peu stables, très réactifs, donnent avec l'eau de l'acide borique et un dégagement d'hydrogène. Ils sont des agents réducteurs puissants, ils peuvent réagir violemment avec les produits oxydants et les halogènes, avec l'air ou l'oxygène. Les boranes peuvent s'enflammer spontanément. Ils brûlent avec formation d'oxyde de bore B_2O_3 et d'eau.

Le mélange des boranes avec les solvants halogènes ou oxygènes peut exploser spontanément ou sous l'effet d'un choc avec les métaux réactifs tels que l'aluminium et le lithium, le diborane donne des hydrures qui peuvent s'enflammer spontanément.

Les boranes n'exercent pas d'action corrosive sur les métaux usuels mais attaquent la plupart des caoutchoucs et matières plastiques (excepté certaines formes telles que le polytétrafluorethylène et le polychlorotrifluoroéthylène) [10].

I.4.3.3. Les liaisons à trois-centre deux électrons (3c-2e)

W. N. Lipscomb [11] a eu le grand mérite d'élucider la structure des boranes en s'appuyant sur les théories de la mécanique ondulatoire, et en utilisant les deux puissantes méthodes analytiques que sont la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la cristallographie. Il a calculé les diverses possibilités de liaisons qui peuvent s'établir dans ces composés, prédisant leur stabilité et leur réactivité dans diverses conditions. Ses travaux ont beaucoup contribué au développement de la chimie préparative de telles substances, et à la recherche de leurs applications.

Au plan théorique, W. N. Lipscomb a montré qu'à l'état fondamental l'atome de bore possède trois électrons de valence, alors qu'il dispose de quatre orbitales de valence pour former des liaisons chimiques, ce qui explique qu'il puisse fixer l'hydrogène pour donner des molécules déficientes en électrons. Selon la règle de Hund, énoncée en 1931, on sait que les fonctions d'onde électronique construites à partir des orbitales du bore et de l'hydrogène ne peuvent pas être associées à un couple d'atomes bien définis, et que certaines d'entre elles sont caractéristiques de liaisons à trois centres du type B...H...B. Les calculs quantiques ont confirmé cette proposition, et ont en même temps expliqué la plus grande stabilité du diborane

B₂H₆ par rapport au monomère BH₃. Les boranes forment une classe insolite de molécules; si nous les connaissons bien aujourd'hui, c'est grâce à Lipscomb. Il a su, ce qui est de plus en plus rare en chimie, découvrir une terre vierge.

I.4.4. Les carboranes

Les carboranes, sont connus depuis les années 60, ce sont des composés dérivés des clusters du bore où un ou plusieurs sommets polyédriques du bore sont remplacés par autant d'atomes de carbone [12]. Les premiers carboranes qui ont été découverts aux **Etats-Unis** et en **URSS** sont : C₂B₃H₅, C₂B₄H₆ et C₂B₅H₇ [13]. L'année 1963 a connu la synthèse des trois isomères du dicarba-closo-dodecaborane C₂B₁₀H₁₂. Les carboranes constituent une discipline de chimie très complète dans le domaine des boranes et des hétéroboranes [14]. Le premier mono-carborane a été synthétisé dans l'ancienne Tchécoslovaquie en 1980 [15]. L'isomère du cluster dicarba-closo dodecaborane, se présente sous forme de trois types " **o** -, **m** -, et **p** -" carborane: **c.-à-d** « 1.2 -, 1.7- et 1.12 » dicarba -closo-dodecaborane. Les trois isomères correspondants sont montrés sur la **figure 4**.

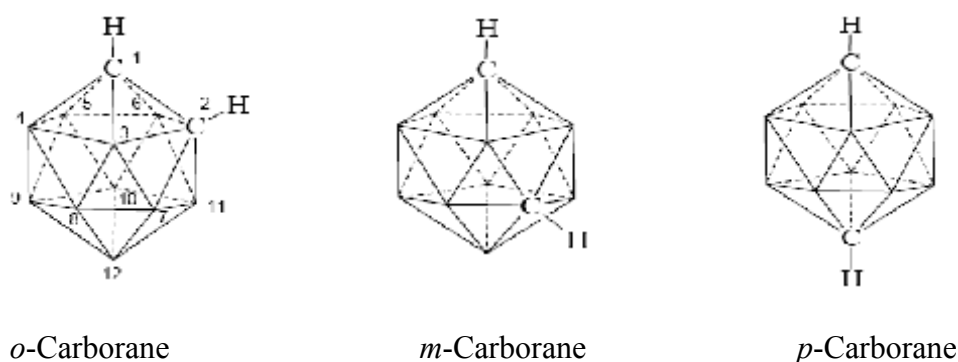


Figure I-4 : Les trois isomères du cluster dicarba-closo dodecaborane

I.4.4.1 Utilisation de carborane

L'application des carboranes inclut leurs utilisations en chimie médicinale [16], dans le champ du traitement des tumeurs, La thérapie pour capture de neutron de bore (BNCT) en anglais boron neutron capture therapy [17]. Et leur application optique et électrochimique ainsi leur importance considérable dans la chimie organique, organométallique et inorganique.

I.5. Les règles de comptage d'électrons des systèmes délocalisés

Les différentes règles de comptage électronique ont été appliquées au début sur les boranes, considérés comme des clusters dans le sens défini par Cotton [18]. Ils contiennent un squelette d'atomes liés entièrement. Il existe quatre catégories structurales principales des boranes:

- La catégorie la plus simple est celle des boranes **closo** de formule générale $B_nH_n^{2-}$. Ils s'inscrivent dans des deltaèdres à n sommets où chacun est occupé par un fragment B-H.
- Les boranes de formule générale B_nH_{n+4} s'inscrivent dans des deltaèdres à n sommets dont un est vacant. Le cluster prend ainsi la forme d'une cage ouverte, il est connu sous le nom de cluster **nido** en raison de leur forme de nid. La formule déprotonée de ces boranes **nido** est $B_nH_n^{4-}$, Cette dernière à l'avantage de mettre en évidence la différence entre les boranes **closo** et les boranes **nido**. Les seconds sont riches en électrons. L'ajout d'une paire électronique à un cluster **closo**, oblige cette dernière à occuper une **OM** antiliante de squelette, entraînant une rupture de liaison et une évolution vers une géométrie de type **nido**.
- Les boranes de formule générale B_nH_{n+6} s'inscrivent dans des deltaèdres à n sommets dont deux sont vacants. Le cluster prend ainsi la forme d'une cage plus ouverte, il est connu sous le nom du cluster **arachno** en raison de son enchaînement. La formule déprotonée de ce type du cluster boranes est $B_nH_n^{6-}$.
- Il existe une autre catégorie du cluster boranes, de formule générale B_nH_{n+8} , désignés par clusters boranes **hypho**, ceux-ci sont très rares.

Signalons enfin que le choix des sites vacants dans les géométries ouvertes **nido**, **arachno** et **hypho** peut conduire à plusieurs isomères, l'isomère observé est généralement le plus compact.

La figure I-5 représente la relation structurale entre les différentes catégories des clusters boranes.

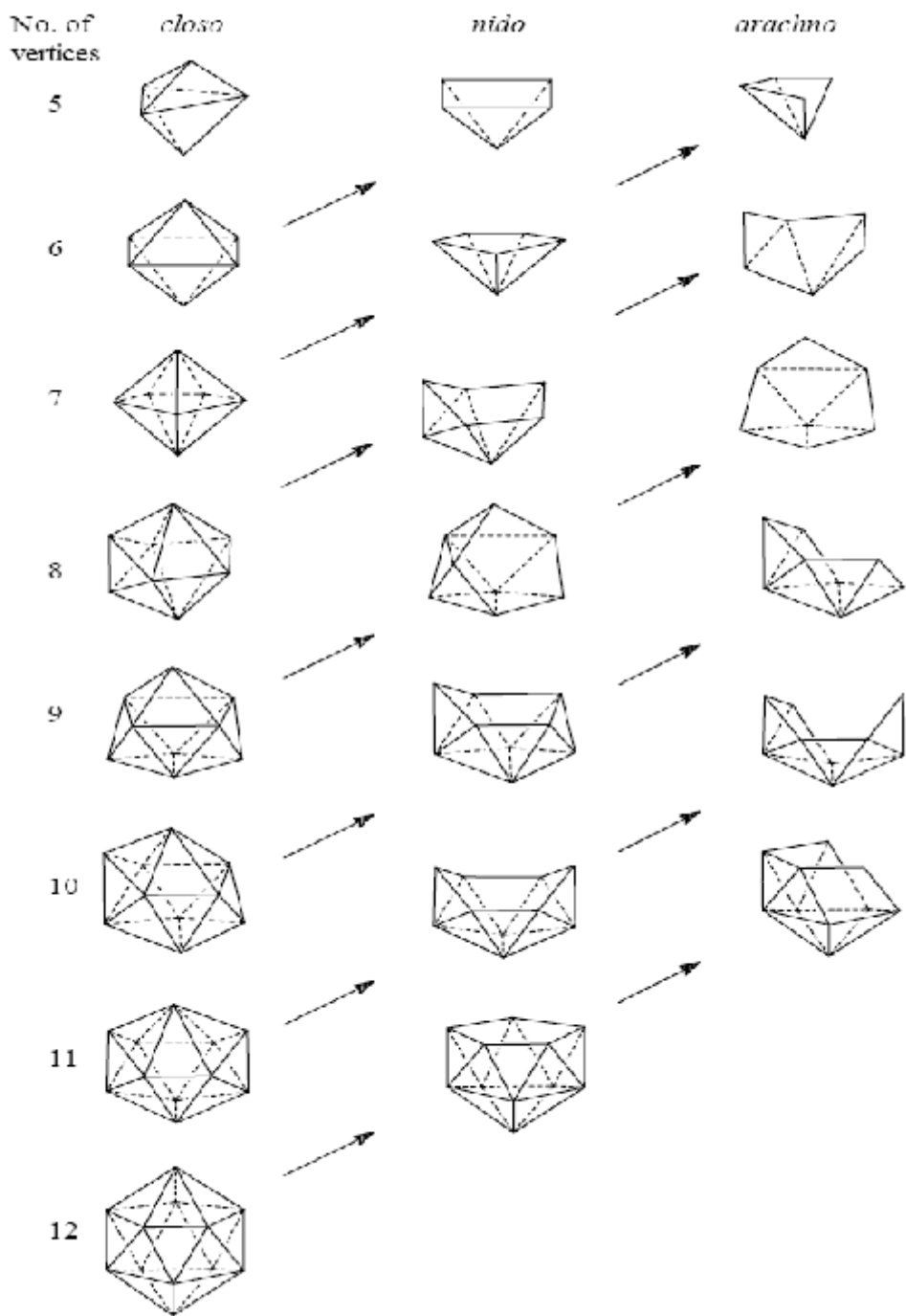


Figure I-5 : Catégories structurelles **closa**, **nido** et **arachno** dans les cages clusters

Les structures des boranes, **nido**, **arachno** et **hypho** sont considérées comme dérivées des structures **clos** les plus proches [19]. En se basant sur cette constatation, Wade [20] a établi une règle de décompte des paires d'électrons de squelette pour les structures **clos**. Celle-ci est connue par la règle $n+1$ où n est le nombre de sommets du polyèdre. Cette règle est basée sur des résultats déduits de calculs d'OM sur les clusters boranes ayant une forme de deltaèdre fermé. Pour de tels clusters, il n'existe qu'une seule possibilité où l'orbitale PZ de l'atome de squelette donne une OM liante et n possibilités où les orbitales PX et PY donnent des OM liantes [21]. Ces arguments ont été justifiés par King et Rouvray [22], en utilisant la théorie des graphes et aussi par Stone [23], en employant la théorie des harmoniques des tenseurs de surface.

Une règle plus récente, dite règle **mno** [24], a été établie pour décrire la corrélation entre le nombre d'électrons de valence et la structure des boranes et des hétéroboranes. Ce type de composés obéit en fait à une règle de comptage électronique plus générale, applicable aussi aux clusters d'éléments du groupe principal [25]. Cette règle donne la condition $(m+n)$ des paires électroniques pour les clusters macropolyédriques des boranes, où m est le nombre de polyèdres et n est le nombre total de sommets de polyèdres. Par exemple, dans le borane $B_{20}H_{16}$, le compte des paires électroniques est égale à 22 ($m+n=2+20$) : (16 paires d'électrons pour 16BH et 6 paires pour les quatre atomes de bore).

Cette règle est valable pour les structures **clos**. Pour étendre cette règle aux différentes catégories des clusters boranes, Balakrishnarajan et collaborateurs [25] ont inclus le nombre de sommets simples de condensation, donnant ainsi une nouvelle règle dite la règle **mno** où o est le nombre de sommets simples de condensation. Cette règle est applicable généralement aux boranes macropolyédriques, métallocènes, métalloboranes ou toute autre combinaison similaire. La règle $n+1$ de Wade [20] est un cas particulier de la règle **mno** où $m=1$ et $o=0$.

VI- La règle des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PSEP)

VI-1- Principe de la théorie (PSEP)

Le terme des paires électroniques de squelette dans les polyèdres (Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory) a été introduit pour la première fois par Mason et collaborateurs [26]. Mais les règles de cette théorie ont été développées par Wade et collaborateurs [20b]. Ces règles ont été établies initialement pour décrire la corrélation entre le nombre d'électrons de valence d'un cluster borane et sa géométrie, et ont été étendues par la suite aux clusters

d'éléments de métaux de transitions, aux clusters organométalliques et aux clusters mixtes. Selon cette théorie les électrons sont délocalisés sur l'ensemble de la cage cluster au lieu de les considérer comme associés à des liaisons à deux centres et à deux électrons. Ces liaisons ne peuvent pas être rationalisées par la règle de l'octet ou la règle des 18 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. La différence entre le nombre d'électrons de valence et le nombre d'électrons de squelette est donné par le nombre d'électrons engagés pour faire des liens covalents et des électrons non liants.

Selon le formalisme de la règle PSEP, un cluster *closo* à n atomes de squelette possède $n+1$ orbitales de squelettes liantes (ou non liantes) occupées par $n+1$ paires électroniques de squelette. Le nombre des paires électroniques des différentes catégories du cluster est représenté dans le tableau 1.

Tableau I-1: différentes structure polyédriques *closo*, *nido*, *arachno* et *hypo* borane

Géométrie	Série	Exemples	Nemarque	Nombre de PES
<i>Closo</i> « cage »	$B_nH_n^{2-}$	$n = 6-12$	Cage polyèdre <i>closo</i>	$n + 1$
<i>Nido</i> « nid »	B_nH_{n+4}	$B_2H_6, B_5H_9, B_6H_{10}, B_{10}H_{14}$	Enlèvement d'un sommet de <i>closo</i>	$n + 2$
	$B_nH_{n+3}^{1-}$	$B_4H_7^{1-}, B_5H_8^{1-}, B_9H_{12}^{1-},$ $B_{10}H_{13}^{1-}$	Enlèvement d'un H de B_nH_{n+4}	
	$B_nH_{n+2}^{2-}$	$B_{10}H_{12}^{2-}, B_{11}H_{13}^{2-}$	Enlèvement de 2 H de B_nH_{n+4}	
<i>Arachno</i> « toile d'araignée »	B_nH_{n+6}	$B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{12}, B_8H_{14}$	Enlèvement d'un sommet de <i>nido</i>	$n + 3$
	$B_nH_{n+5}^{1-}$	$B_2H_7^{1-}, B_3H_8^{1-}, B_5H_{10}^{1-},$ $B_9H_{14}^{1-}$		
	$B_nH_{n+4}^{2-}$	$B_{10}H_{11}^{2-}$		
<i>Hypo</i> « filet »	B_nH_{n+8}		Enlèvement d'un sommet d' <i>arachno</i>	$n + 4$
	$B_nH_{n+7}^{1-}$			
	$B_nH_{n+6}^{2-}$	$B_5H_{11}^{2-}$		

Les nombres d'électrons de valence d'un cluster, *closo*, *nido*, *arachno* et *hypho* 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.

VI-2- Extension de la théorie PSEP

L'analogie entre les boranes qui sont des espèces déficientes en électrons et les clusters de métaux de transitions qui sont riches en électrons est la base des travaux de Hoffmann et collaborateurs [27] qui ont permis d'étendre la règle PSEP aux grandes variétés des clusters.

VI.2.1- L'analogie isolobale

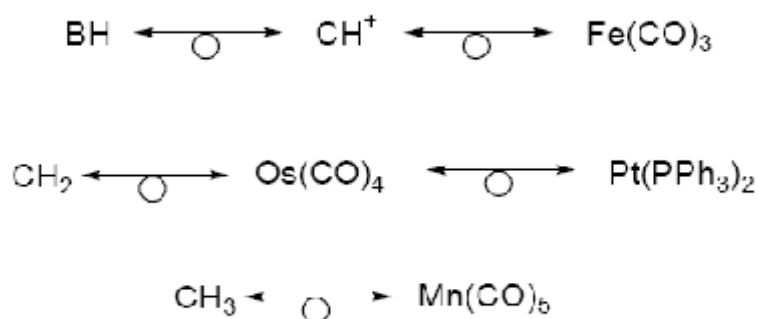
a)- Définition

Si deux fragments moléculaires ont les mêmes caractéristiques de liaison ils sont dits **isolobaux**.

La définition formelle, donnée par Hoffmann et Mingos, est:

*Deux fragments sont **isolobaux** si le nombre, les propriétés de symétrie, l'énergie approximative et la forme de leurs orbitales frontières ainsi que le nombre d'électrons qui les occupent sont semblables.*

Le symbole \longleftrightarrow indique que des fragments sont isolobaux. Par exemple



Ce concept peut être élargi pour inclure une large gamme de fragments et est très utile pour déterminer la contribution d'un fragment particulier en termes de nombre d'électrons à la liaison de la cage.

b)- Le principe de l'analogie isolobale

Les règles développées au début pour les clusters boranes et carboranes, ont été étendues ensuite aux clusters organométalliques ayant des fragments coniques en s'appuyant sur le concept de l'analogie isolobale [27] entre B-H et ML_n . Cette règle stipule que deux fragments sont dits **isolobaux** s'ils présentent des jeux d'orbitales moléculaires frontières identiques en nombre et en symétrie, d'énergies et de formes voisines et occupées par un même nombre d'électrons. Par exemple, le fragment C-H et l'atome de phosphore ont cinq électrons de valence. Le premier emploie deux électrons pour le lien C-H et le second emploie deux électrons pour une seule paire. Les deux fragments peuvent donner trois électrons à un cluster. Donc chaque fragment a trois électrons libres pour une utilisation maximale de leurs quatre orbitales de valence (s et $3 \times p$) en réalisant un octet.

Les deux clusters C_4H_4 et P_4 ont le même nombre d'électrons de squelette et adoptent la même forme. Le fragment organométallique $Co(CO)_3$ a 15 électrons de valence, l'atome de métal CO a 9 électrons de valence et chaque CO donne deux électrons au métal, ce fragment peut donc donner 3 électrons à un cluster. Ce fragment a ainsi les mêmes caractéristiques que CH et P. Donc le cluster $[Co(CO)_3]_4$ adopte la même géométrie tétraédrique que les clusters C_4H_4 et P_4 , il est également possible de permuter les trois fragments.

Le tableau 2 représente un arrangement **isolobale** de différents fragments.

Tableau I-2 : Arrangement isolobale des fragments

8 électrons	18 électrons	16 électrons

c)- Les clusters d'éléments des groupes principaux

La substitution partielle ou totale des fragments BH dans les clusters boranes par un ou plusieurs fragments d'éléments du groupe principal, en se basant sur le principe de l'analogie isolobale des fragments conduit à des clusters analogues des boranes. La série la plus connue est celle des clusters carboranes, qui s'inscrivent dans des deltaèdres. Le cluster $C_2B_3H_5$ de structure bipyramide à base triangulaire en est un exemple. D'autres clusters à formes allotropiques existent aussi, par exemple ceux du carbone et du phosphore. Le cluster le plus connu est celui de phosphore blanc P₄ [28], lequel possède une structure tétraédrique dans l'état solide et maintient sa forme en solution. Dans le cas du carbone, une nouvelle forme allotropique est constituée des molécules du cluster C_n, tel le fullerène C₆₀, découvert récemment, présentant la troisième forme allotropique du carbone. Ces espèces de carbones sont géantes et également stable en solution [29]. Ces composés obéissent à la règle PSEP, en effet le cluster **closo** P₄ de structure tétraédrique avec quatre sommets, présente $4+1 = 5$ PES.

d)- Les clusters organométalliques et les clusters mixtes

L'extension de la théorie des paires électroniques de squelette aux clusters d'éléments de métaux de transitions est basée sur le principe de l'analogie isolobale qui permet d'évaluer le nombre des paires d'électrons de squelette de ces clusters. De ce fait, la substitution des fragments BH par un ou plusieurs fragments organométalliques coniques ML_n tel que Fe(CO)₃, qui possèdent un jeu d'orbitales frontières similaires à celui de BH conduit à des clusters analogues aux boranes. Les clusters boranes et leurs analogues ont le même nombre de paires d'électrons de squelette avec des nombres d'électrons de valence différents. Cette substitution est illustrée sur la figure 6.

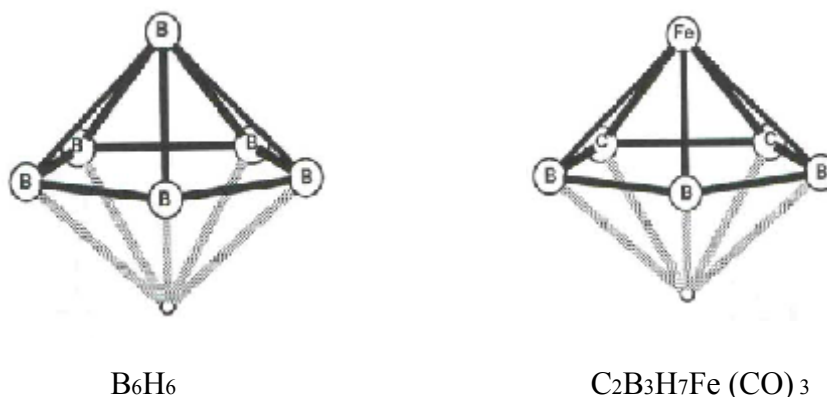
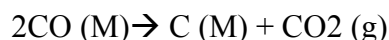


Figure I-6: Le cluster B_6H_6 et son analogue $C_2B_3H_7Fe$

La théorie PSEP s'applique aussi sur les clusters organométalliques possédant un élément encapsulé ou exposé (élément interstitiel). Cet élément est situé au centre ou à proximité du centre du polyèdre fondamental [30], pouvant être un élément du groupe principal (H, C, N, Si, P, S). Les clusters polyédriques géants ont des cavités centrales suffisamment grandes pour accepter un atome métallique interstitiel comme dans $[\text{Rh}_{12}\text{Pt}(\text{CO})_{24}]_4$. Les atomes de carbone interstitiels proviennent de la dismutation de quelques ligands CO suivant le schéma :



Les clusters suivants, ayant une géométrie octaédrique, montrent un atome de carbone encapsulé comme dans la figure (7a) ou un atome de carbone exposé comme dans les figures (7b) et (7c) [31-32], n'occupe pas un sommet du polyèdre. Les clusters $\text{Ru}_6(\text{CO})_{17-4}$, $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15-4}$ et $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12-6}$, Obtenus en enlevant le noyau $\text{C}+4$, correspondent respectivement aux structures **closo**, **nido** et **arachno**. La règle PSEP prévoit pour chacun de ces composés 7 PES.

L'élément encapsulé ou exposé apporte ses électrons de valence au cluster. Aussi, ses orbitales de valence de cet élément interagissent fortement avec les orbitales du squelette du cluster formant une liaison covalente forte entre l'élément considéré et la cage cluster.

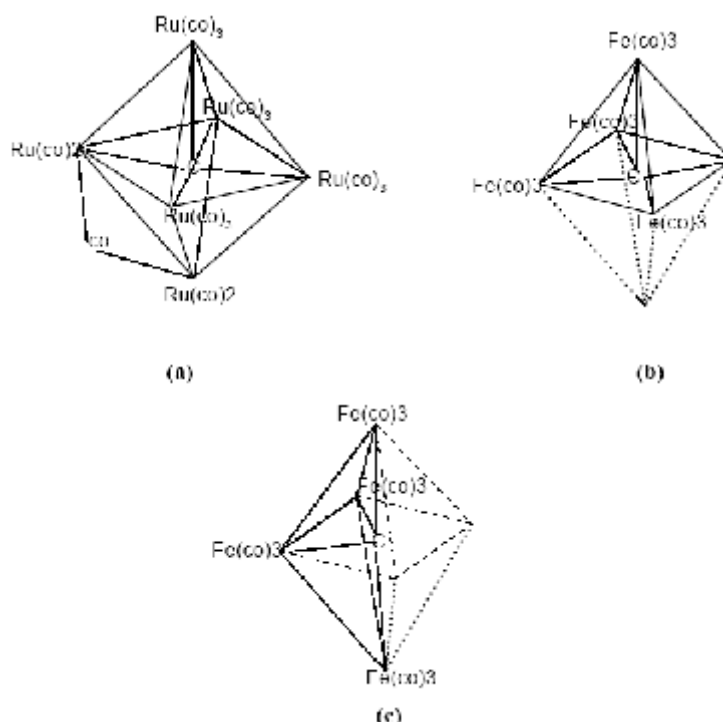


Figure I-7: Exemples des clusters à élément encapsulé et élément exposé

Les clusters contenant des éléments exposés, ont suscité un grand intérêt consistant en la recherche des clusters à haute réactivité et simulation de surface [27]. Il est important aussi que l'élément encapsulé ou exposé augmente la stabilité thermique et cinétique des clusters en stabilisant certaines OM occupées et en augmentant l'écart énergétique HOMO/LUMO.

VI.3- Limites d'extension de la méthode PSEP

Généralement dans les clusters de platine, de palladium et d'or, le comptage électronique n'est pas établi par la théorie des paires d'électrons de squelette, comme dans le cas des clusters boranes, carboranes et clusters d'éléments de métaux de transitions [29]. Ces clusters possèdent un nombre d'électrons de valence différent de celui prévu par cette théorie [29]. Citons à titre d'exemple, le cluster tétraédrique de platine $\text{Pt}_4(\text{PR}_3)_4\text{H}_8$ qui possède 56 électrons de valence tandis que la règle PESP prévoit, pour ce composé, 58 électrons de valence.

Nous avons vu que les règles de la théorie PSEP ne s'appliquent qu'aux clusters qui sont analogues aux boranes. Aussi le comptage d'électrons dans les clusters possédants des fragments non coniques, tel que ML_4 n'obéissent pas à ces règles. La principale limitation de la théorie PSEP vient de l'analogie isolobale. Tel que, les orbitales moléculaires frontières (OMF) des fragments présentent quelques différences en énergie et en étendue spatiale. En effet, la structure électronique d'un cluster organométallique et celle analogue d'un cluster borane, ne représentent pas une identité absolue. En particulier, l'écart énergétique entre la bande des OM liantes, non liantes et la bande des OM antiliantes est généralement plus faible dans le cas des clusters organométalliques. Il arrive même que certaines orbitales faiblement antiliantes, situées à basse énergie, se retrouvent peuplées, conduisant ainsi à des clusters à compte excédentaire d'électrons, c'est le cas du cluster **closo** $\text{P}_2(\text{p-Toluène})_2[\text{Fe}(\text{CO})_3]_4$, qui adopte la géométrie d'un octaèdre et possède 8 PES au lieu de 7 PES prévue par la théorie PSEP [34-35]. D'autres clusters de compte électronique déficitaire sont observés, tel le cluster **closo** $\text{V}_2(\text{Ph})_2\text{C}_6\text{H}_6$ qui possède 6 PES au lieu de 9 PES [35, 36]. Notons que ce cluster adopte la géométrie d'une pyramide à base hexagonale.

Références

- [1] (a): F. A. Cotton; quart. Rev. Chem. Soc., **1966**, 20,389 (b): F. R. Corey; L. F. J. Dahl; Amer. Chem. Soc. **1963**, 85, 1202
- [2] (a): F. A. Cotton; Chemical applications of group theory. John Wiley ET sons: New York. 3^{ème} Ed, **1990**, 230. (b): A. Perrin; M. Sergent; New. J. Chem., **1988**, 12, 367. (c) J. D. Corbett; Acc. Chem., Res., **1986**, 14, 239
- [3] K. J. Wade; Chem., Chem. Soc. Commun., **1971**, 792
- [4] (a): T. A. Albright; J. K. Burdett; M. H. Whangho; Orbital interactions in chemistry , Jhon Wiely et Sons: New York, **1985**. (b) : Y. Jean ; F. Volatron. les orbitales moléculaires en chimie, Ed. Mc Graw Hill. **1990**
- [5] S. Kahal, These de l'université de Rennes I, **1992**
- [6] C. E. Housecroft. Cluster Molecules of the p-Block Elements.
- [7] C. E. Housecroft. Metal-Metal Bonded Carbonyl Dimers and Clusters.
- [8] P. J. Dyson and J. Scott McIndoe. Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry.
- [9] H. C. Longuet-Higgins, J. Chem. Phys., **1949**, 46, 268.
- [10] diborane, fiche de données de sécurité. Paris. L'aire liquide. 1978.
- [11] W, H, Eberhardt; B, Jr, Crawford; W ,N, Lipscomb; *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 989
- [12] (a):W,N,Lipscomb...,*Science.*,**1966**,153,373.(b): L, Pauling ; Z, Weinbaum ;Kristallogr. **1934**, 87, 181.
- [13] V, I, Bregadze. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 209.
- [14] J, Plešek ; T, Jelínek ; B, Štíbr ; S, Hermánek.*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 348.
- [15] Rudolph. R.W., *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 446.
- [16] E. Yasuyuki, I. Toru, Y. Yuko, F. Hirochi, M. Chisato, I. Massaki, K. Asako, I. Akiko, *J.Chem. Bio.* **2000**, 8, 341.
- [17] (a): R. F. Barth, A. H. Soloway, R. G. Fairchild and R. M. Brugger, *Cancer*, **1992**, 70 2995. (b): J. H. Morris, *Chem. Br.*, **1991**, 331.
- [18] (a): F. A. Cotton, *Quart. Rev., chem. Soc.*, **1966**, 20, 389; (b): F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.*, John Wiley and Sons, New York, 5^{ème} Ed. **1988**, 1052.
- [19] R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 210
- [20] (a): K. Wade, *Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1971**, 792; (b): K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1.

- [21] P. Brint, J. P. Cronin, E. Seward, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1983**, 675.
- [22] R. B. King, D. H. Rouvray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7834.
- [23] (a): A. J. Stone, *Mol. Phys.*, **1980**, *41*, 1339; (b): A. J. Stone, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20* 563; (c): A. J. Stone, M. J. Alderton, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 2297.
- [24] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4313.
- [25] M. M. Balarishnarajan, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4516.
- [26] R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *96*, 3802
- [27] (a): M. Elian, M. M. -L. Chen, D. M. P. Mingos., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1976**, *15* 1148; (b): R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1982**, *21*, 711.
- [28] H. G. von Schnering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, 33.
- [29] Guillermo Gonzalez-Moraga, *Cluster Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1993**.
- [30] (a): E. L. Muetterties, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *200*, 177; (b): P. Chini. *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *200*, 37; (c): M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *Prog. Inorg. Chem.*, **1981**, *28*, 203; (d): J. Vidal, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 243
- [31] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Brauntein, *Chem. Rev.*, **1983**, *83*, 203.
- [32] G. Jaouen, A. Marinetti, R. Mentzen, R. Mutin, J. -Y. Saillard, B. G. Saye, M. J. Mc Glinchey, *Organometallics*, **1982**, *1*, 753.
- [33] (a): S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, *Liebigs Ann. Chem.*, **1968**, *719*, 54; (b): P. O. Frisch, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 5082.
- [34] H. Vahrenkamp, D. Walter, *Organometallics*, **1982**, *1*, 874.
- [35] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H. J. Krauss, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5479.
- [36] P. T. Chesky, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5186.

CHAPITRE II

*Structure et stabilité des clusters boranes,
Carboranes et composés apparentés*

II.1. Généralités

Les clusters boranes ont attiré l'attention de beaucoup de chimistes au cours de ces dernières années [1-3]. L'étude des hydrures de bore est un domaine dans la chimie inorganique, son développement était toujours caractérisé par une interaction de progrès théorique et synthétique. Après les recherches d'Alfred Stock, qui a réussi à préparer les boranes (hydrure de bore) [4], la description de la structure dans ces molécules déficientes en électrons posait un problème dans la chimie quantique pendant plusieurs années. On peut expliquer la formation de liaison dans les boranes avec l'existence de deux liaisons électroniques à trois centres 3-centres/2-electrons, un concept qui a mené Lipscomb de créer sa formulation, qui permet la description et la prédiction de la topologie des boranes [5-6].

Selon les règles de Wade [7-9], les boranes peuvent être classés quatre catégories selon le nombre de paires électroniques associées à la structure de cage du cluster. Les désignations sont *closo*, *nido*, *arachno* et *hypo* caractérisés, respectivement par $n + 1$, $n + 2$, $n + 3$ et $n + 4$ paires électroniques, où n est le nombre de sommets. En général, comme le nombre de paires électroniques pour une cage augmente avec un nombre constant de sommets, la structure devient plus ouverte. Les clusters le plus attirant sont les hydrocloso-borane $B_nH_n^{2-}$, dont les structures s'inscrivent généralement dans des polyèdres à faces triangulaires, parfois appelés deltaèdre [10]. L'existence des espèces dianioniques $B_nH_n^{2-}$ ($n= 5-12$) ont été prédits théoriquement en 1954 [11-13], cinq ans avant la synthèse des espèces $B_{10}H_{10}^{2-}$ [14] et $B_{12}H_{12}^{2-}$ [15].

La substitution de l'atome de bore par un ou plusieurs atomes de cette série dans le polyèdre, basée sur le principe de l'analogie isolobale [16], conduit aux hétéroboranes analogues des boranes polyédriques. Un certain nombre d'éléments du groupe principal peuvent être utilisés dans la substitution sur la cage des clusters boranes. Une fois substitués; ils donnent lieu à une grande variété d'hétéroboranes. L'élément qui forme une vaste série de composés avec les atomes de bore est l'atome de carbone, cette série de composés connue donne les carboranes. On rencontre dans la littérature d'autres éléments tels que N, P, Si, S, Ga, Ge, Sn et Pb [1], qui peuvent être également utilisés dans la cage cluster.

Nous nous intéresserons dans ce chapitre à une description du cluster closo-borane puis à l'étude des composés comprenant comme élément de groupe principal E les atomes de carbone, d'azote, de phosphore et de silicium. Les clusters qui contiennent également des atomes de bore et d'azote

sont dits azaboranes, ainsi que les clusters silaboranes et phosphaborane qui comportent des atomes de bore et de silicium pour le premier type et les atomes de phosphores et les bores pour le dernier. De tels systèmes, n'ont pas été observés expérimentalement [17]. Les calculs sur les structures moléculaires de ces composés permettent la compréhension des différents modes de liaisons 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. La stabilité des différentes géométries de ces composés dépend de plusieurs facteurs, dont :

- la taille du groupement E,
- la position du groupement E dans le deltaédre,
- la nature diffuse de l'orbital p de ce groupement [18],
- l'électronégativité des hétéroatomes [19].

Trois considérations qualitatives rationalisent et prédisent la stabilité relative des closodicarboranes, $C_2B_{n-2}H_n$ ($n= 5-12$).

Le premier principe est la règle de la stabilisation des charges topologiques indiquant 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 [20] 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 [21]. 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 [22-24] 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 atomes de carbone. Les atomes de carbone occupent donc les positions les plus éloignées possibles.

- Les distances dans les hétéroboranes. Ces dernières peuvent être comprises en considérant la cage cluster comme résultant de l'interaction de l'anneau B_nH_n avec les deux hétéroatomes [25a]. La distance bore-bore varie pour s'adapter à la liaison B-E et aussi pour renforcer son interaction avec le groupement E [18].

- Le principe du recouvrement orbitalaire [25], basé sur la compatibilité des orbitales moléculaires.

II.2. Première partie

● Etude de la stabilité du cluster closo-borane $B_{12}H_{12}^{2-}$

La première partie de ce chapitre consiste dans un premier temps à la description du cluster closo-borane $B_{12}H_{12}^{2-}$ et leurs différentes orbitales moléculaires, par la suite nous nous intéressons à l'étude de la stabilité de ce cluster en utilisant la méthode DFT//B3LYP [26, 27] avec différentes bases.

II.2.1. Description de la molécule

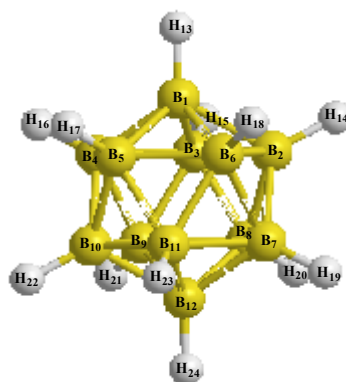


Figure II-1 : Géométrie de cluster dianions closo-borane $B_{12}H_{12}^{2-}$ (I_h).

L'hydrure de bore comme l'icosaèdre $B_{12}H_{12}^{2-}$ a beaucoup d'intérêt en raison de sa haute symétrie et de la nature inhabituelle de sa forme, il se présente dans des cages polyédriques à faces triangulaires.

La chimie du bore est caractérisée par ses espèces déficitaires en électrons, où tous les clusters du bore présentent une caractéristique commune : ils s'inscrivent dans des polyèdres (appelés deltaèdres) dont toutes les faces sont triangulaires [28,29].

En effet, la structure électronique et la délocalisation tridimensionnelle inhabituelle, la haute stabilité et l'aromaticité des dianions *closo*-boranes $B_nH_n^{2-}$ ($n= 5-12$) [28,29], sont maintenant bien compris. La délocalisation à trois dimensions dans les *closo*-boranes avec n sommets en incluant $n + 1$ paires électroniques dans le squelette de la cage cluster, qui a été discutée par Roi et Rouvray [29, 30].

Chaque sommet du deltaèdre est occupé par un fragment B-H et l'axe de la liaison B-H 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.

Le cluster *closo*-dodecaborane (I_h), constitué de douze atomes de bore, se forme dans un icosaèdre possédant 12 sommets et 20 faces triangulaires, dans ce modèle les atomes de bore occupent les sommets, et constituent avec les atome d'hydrogène des liaisons situées à l'extérieur de la cage cluster.

L'icosaèdre $B_{12}H_{12}^{2-}$ possède $12+1=13$ paires électronique selon les règles de la théorie PSEP de Wade et ses collaborateurs ; c'est-à-dire $13 \times 2 = 26$ électrons pour assuré la cohésion de la cage cluster et pour obtenir le nombre total d'électrons de valence de cluster, il faut ajouter au nombre d'électrons de squelette celui des électrons périphériques, c'est-à-dire les électrons associés au liaisons B-H qui assurés par 2 électrons au total $12 \times 2 = 24$ électrons périphériques. Le nombre total d'électrons de valence de ce cluster est égal à 50 électrons.

II.2.2. Structure électronique du dianion dodecaborane $B_{12}H_{12}^{2-}$

La structure électronique du $B_{12}H_{12}^{2-}$ est représentée sur le schéma II-2 par des niveaux d'énergies occupés et non occupés qui sont séparés par un grand écart énergétique.

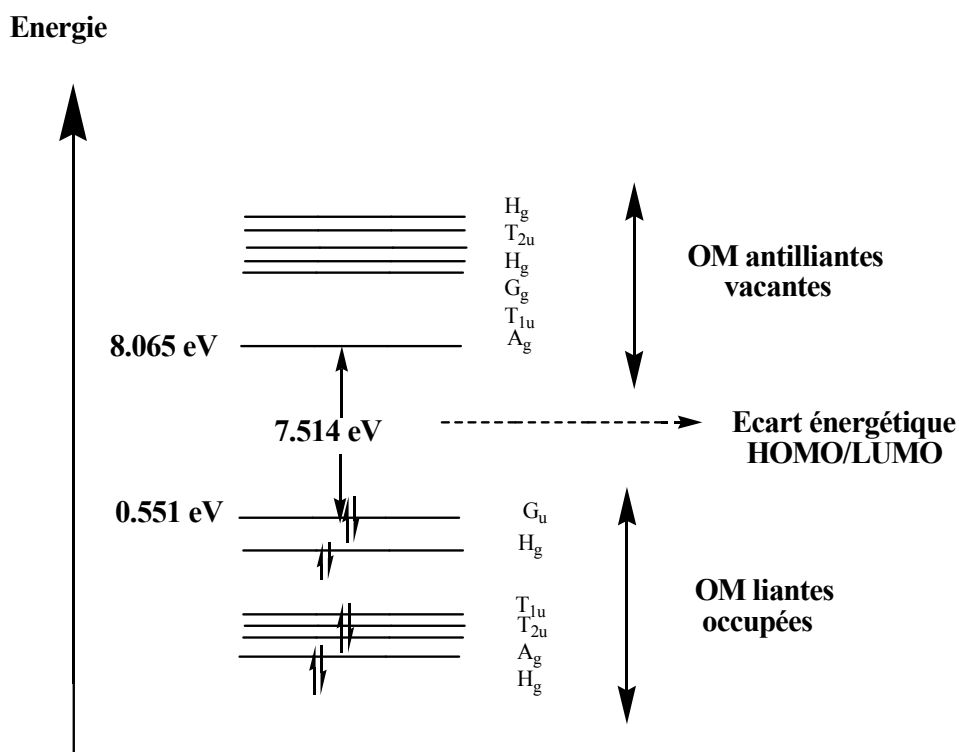


Schéma II-2 : Diagramme des orbitales moléculaires de $B_{12}H_{12}^{2-}$

L'écart énergétique HOMO/LUMO, qui sépare les orbitales moléculaires (OM) dites HOMO (ou la plus haute occupée) et LUMO (ou la plus basse vacante).

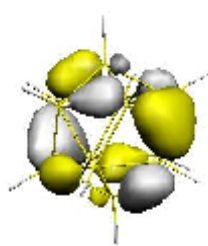
Les abréviations utilisées signifient HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Notons que l'écart énergétique est lié à la stabilité des différentes géométries.

La dernière orbitale occupée HOMO située à **0,551 eV**. La première orbitale non occupée LUMO se situe à **8,065 eV**, l'écart énergétique HOMO/LUMO est d'environ **7,514 eV** en utilisant la base 6-311G**.

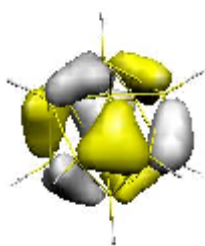
II.2.3. Nature des orbitales moléculaires

Nous avons montré sur le Schéma II-3 la localisation et la nature des orbitales moléculaires occupées et vacantes les plus importantes de part et d'autre de l'écart énergétique. Nous pouvons remarquer que les orbitales occupées sont plus stables que les orbitales non occupées. La HOMO, la HOMO-1 et la HOMO-2 présentent un caractère liant B-B. Par contre, la LUMO est localisée seulement sur les atomes.

Les orbitales occupées



HOMO



HOMO-1

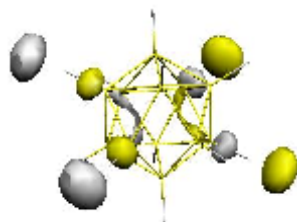


HOMO-2

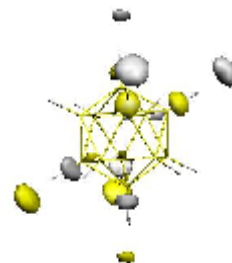
Les orbitales non occupées



Lumo



lumo+1



lumo+2

Schéma II-3 : Représentation des orbitales moléculaire

II.2.4. Optimisation

La géométrie de la molécule a été optimisée en utilisant le programme Gaussian98 [31] La corrélation électronique a été introduite dans les calculs en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » combinée avec des différentes bases suite a des calculs exploratoires avec la fonctionnelle B3LYP [26, 27].

Les calculs d'intensité IR et de fréquences ont été menés dans le cadre de B3LYP/6-31G*

II.2.5. Résultats et discussions

Le tableau ci-dessous résume les résultats trouvés dans la littérature ainsi les résultats de toutes les grandeurs énergétiques (énergie totale en eV, écart énergétique HOMO/LUMO en eV) plusieurs calculs effectués au moyen de la méthode “ DFT ” avec la fonctionnelle B3LYP [26, 27] en utilisant les bases 6-311+G*, 6-311G* et 6-31G* a l'aide de la chaîne de programme gaussian 98 [31] et on procédant a une optimisation complète de la géométrie de la molécule.

Tableau II-1 : grandeurs énergétiques du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$

Grandeurs énergétiques	méthodes	Géométrie $B_{12}H_{12}^{2-}$ (I_h)
E totale (Hartree)	B3LYP//6-311G** [a]	-305,760
	B3LYP//6-31G* [a]	-305,690
	B3LYP//6-311+G** [a]	-305,763
	B3LYP//6-311+G* [32a]	-305,763
	MP2//6-31G* [32b]	-304,445
Ecart HOMO/LUMO (eV)	B3LYP//6-311G** [a]	7,513
	B3LYP//6-31G* [a]	9,00
	B3LYP//6-311+G** [a]	5,078

[a] : résultats obtenus dans nos calculs.

La géométrie $B_{12}H_{12}^{2-}$ a été étudiée par plusieurs auteurs utilisant différentes méthodes théoriques, telle que la méthode DFT les méthodes semi-empiriques, et l'approximation HF.

L'analyse des résultats montre que l'ajoute des fonctions de polarisation et de diffusion à la base 6-31G* conduit à une minimisation de l'énergie totale du système étudié, d'où une minimisation optimale est atteinte pour la base 6-311+G**, aussi l'écart énergétique est une propriété très importante de la molécule car elle reflète sa stabilisation, la molécule est d'autant plus stable que l'écart énergétique est grand, ce grand écart va favoriser un grand recouvrement.

Les paramètres géométriques optimisés au niveau B3LYP/6-31G*, 6-311G** et 6-311+G**, et les valeurs trouvées dans la littérature sont exposées dans le tableau ci-dessus

Tableau II-2 : Longueurs de liaisons en Å du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$ (I_h)

Géométrie	distance	B3LYP// 6-311G**	B3LYP// 6-31G*	B3LYP// 6- 311+G**	MP2// 6-31G* [32b]	B3LYP// 6-311++G* [33]	B3LYP// 6-311+G* [33]
$B_{12}H_{12}^{2-}$	B-B	1,787	1,787	1,787	1,782	1,787	1,787
	B-H	1,202	1,208	1,202		1,201	

A partir de ces résultats nous pouvons constater que toutes les longueurs de liaison calculées B-B sont identiques de l'ordre 1,787 Å pour les différentes bases utilisées, et nous remarquons une petite variation de l'ordre 10^{-3} Å pour la liaison B-H cette longueur est de l'ordre de 1,202 Å, en utilisant la base 6-311G**, ces distances sont présentées par des valeurs des populations de recouvrement qui sont de l'ordre 0,210.

Nos résultats sont comparables par celles trouvées dans la littérature [32b, 33].

Tableau II-3: Populations de recouvrement de l'espèce $B_{12}H_{12}^{2-}$ obtenues au niveau théorique B3LYP//6-311G** et 6-31G* entre parenthèses.

Géométrie $B_{12}H_{12}^{2-}$ (I_h)	
liaison	valeur
B3-B4	0,210 (0,256)
B4-B7	0,210 (0,256)

Nous avons porté dans le tableau **II-4**, les charges nettes de Mulliken, en utilisant la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-311G** et 6-31G* entre parenthèses.

Tableau II-4 : Charge nette de Mulliken de la géométrie $B_{12}H_{12}^{2-}$

Géométrie $B_{12}H_{12}^{2-}$	
Centre	Charge
H	-0,220 (-0,173)
B	0,054 (0,007)

L'examen des valeurs des charges nettes, montre que les atomes de bore portent des faibles charges positives, et les atomes d'hydrogènes portent des charges négatives importantes, qui explique un transfert des électrons des atomes de bore vers les orbitales vacantes d'hydrogènes. En revanche P. V. R. Schleyer [32] a trouvé des valeurs négatives sur les atomes de bore en utilisant la méthode HF/6-31G*.

Nous avons effectué des calculs des fréquences de vibration IR, en utilisant la méthode B3LYP//6-31G*, les résultats sont répertoriés dans le tableau **II-5**.

Les fréquences et leurs intensités IR, sont obtenues en mettant en évidence un facteur multiplicatif approprié de 0,96 [34] qui permet une évaluation rigoureuse des valeurs calculées.

D'après les résultats obtenus, nous constatons, que toutes les fréquences sont réelles indiquant que la géométrie obtenue correspond à un état stationnaire.

Nous remarquons deux bandes significatives, la première se compose de trois pics qui se trouvent aux environs de $1088,12 \text{ cm}^{-1}$ (T_{1u}), $1088,13 \text{ cm}^{-1}$ (T_{1u}) et $1088,14 \text{ cm}^{-1}$ (T_{1u}), avec des intensités de 64,18 km/mol, 64,19 km/mol et 64,22 km/mol, respectivement, qui correspondent à la déformation de la cage, la deuxième bande est constituée de trois pics plus remarquables, qui sont observée aux environs de $2536,86 \text{ cm}^{-1}$ avec la symétrie (T_{1u}), avec des intensités IR de 1149,13 km/mol, 1149,15 km/mol, et 1149,20 km/mol correspondant au mode d'élongation des les liaisons B-H, expérimentalement observée à 2480 cm^{-1} .

Tableau II-5: Modes normaux de vibration en cm^{-1} et intensités IR en Km.mol^{-1} de la géométrie $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$

Géométrie $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (I_h)	520,93 ($H_u, 0$)	574,20 ($H_G, 0$)	661,24 ($G_G, 0$)	709,21 ($T_{1u}, 7.18$)	743,83 ($A_G, 0$)	746,44 ($G_u, 0$)
	876,42 ($G_u, 0$)	943,87 ($G_G, 0$)	957,00 ($H_u, 0$)	1088,12 ($T_{1u}, 64.18$)	1088,13 ($T_{1u}, 64.19$)	1088,14 ($T_{1u}, 64.22$)
	2511,38 ($T_{2u}, 0$)	2518,14 ($H_G, 0$)	2536,86 ($T_{1u}, 1149.13$)	2536,86 ($T_{1u}, 1149.15$)	2536,86 ($T_{1u}, 1149.20$)	2574,04 ($A_G, 0$)

Le spectre des vibrations théoriques de la géométrie $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, est représenté sur la Figure II-4.

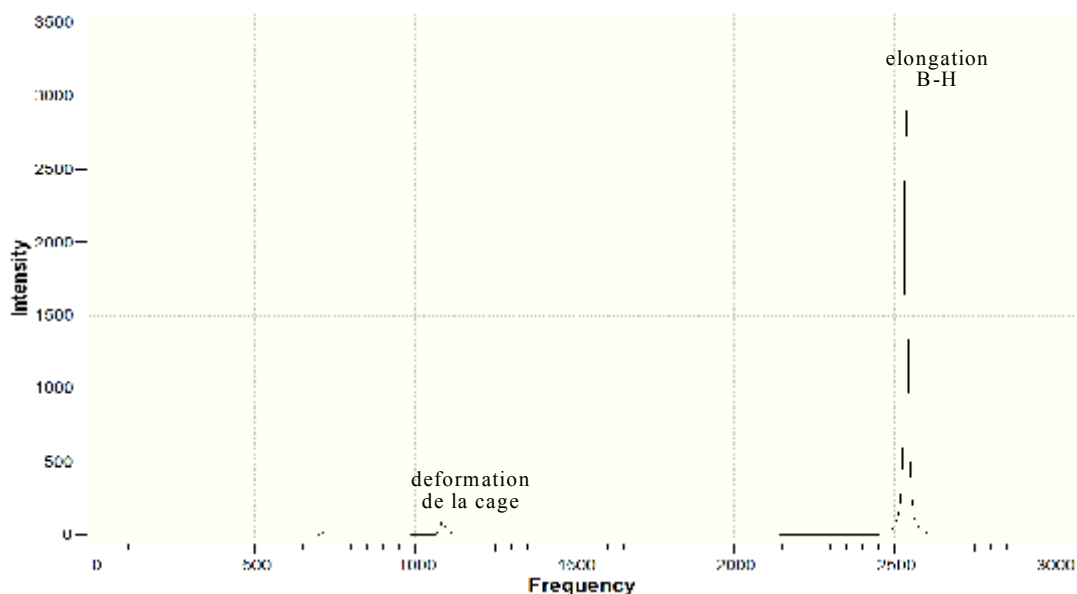


Figure II-4: Spectre théorique vibrationnel du cluster *closo*-dodecarborane $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$

II.3. Deuxième partie

● Etude de la stabilité des clusters *closo*-E₂B₁₀H₁₀

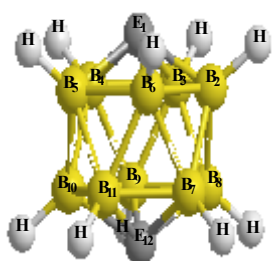
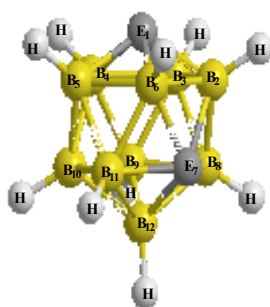
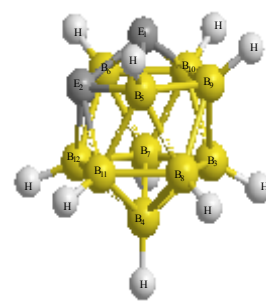
Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de la stabilité des clusters de formule générale E₂B₁₀H₁₀, avec E = CH, N, NH⁺, P, PH⁺ et SiH.

Ces clusters s'inscrivent dans des polyèdres et sont classés avec les hétéroboranes de type *closo*, réalisent ainsi la règle de Wade [7-9].

Ces clusters possèdent 12+1=13 paires électronique selon les de la théorie PSEP de Wade et Mingos [35] donnant lieu à 13×2 =26 électrons pour la cage cluster. L'obtention du nombre d'électrons de valence des clusters neutres de type E₂B₁₀H₁₀, où E = CH, N, P et SiH. ou ceux chargés positivement, E = NH⁺ et PH⁺, se fait par l'ajout des électrons périphériques assurant les liaisons B-H par 2 électrons chacune (12×2=24 électrons périphériques) au nombre électrons de squelette pour le nombre total d'électrons de valence égal à 50 électrons de valence.

Chaque cluster étudié possède trois géométries possibles de symétries D_{5d}, C_{2v} et C_{2v} dans les différentes positions para, meta et ortho respectivement.

Nous montrons les structures de trois isomères avec la nomination IUPAC et leurs différentes symétries dans la figure ci-dessous.

Géométrie *a* (D_{5d})para-*closo*-hétéroboraneGéométrie *b* (C_{2v})meta-*closo*- hétéroboraneGéométrie *c* (C_{2v})ortho-*closo*-hétéroboranedes clusters E₂B₁₀H₁₀

II.3.1. Méthode de calcul

Pour mener l'étude théorique des espèces $E_2B_{10}H_{10}$ ou $E = CH, N, NH^+, P, PH^+, SiH$.

Plusieurs méthodes de calcul ont été utilisées.

Les structures, énergies et spectres vibrationnels ont été calculés avec des méthodes plus sophistiquées qui permettent de traiter la corrélation électronique. Nous avons fait le choix d'utiliser la fonctionnelle DFT: la fonctionnelle hybride non locale avec correction du gradient de la densité B3LYP [26, 27]. Cette dernière méthode, par ailleurs peu coûteuse en temps de calcul, est réputée pour donner des nombres d'onde de vibration proches des valeurs expérimentales [36]. Les stabilités des espèces ont également été estimées au niveau B3LYP par des calculs d'énergie utilisant la base 6-31G*

Les calculs d'intensités IR et des fréquences ont été menés dans le cadre de B3LYP/6-31G* L'ensemble de ce travail a été réalisé avec le logiciel Gaussian 98 [30].

II.3.2. Etude de la stabilité de la structure $C_2B_{10}H_{12}$

Dicarba-closo-dodecaboranes existe sous trois forme isomérique 1,2 -, 1,7 - et 1,12-dicarba-closo-dodecaborane, c.-à-d. o -, m-, et p-carborane, qui diffèrent dans les positions relatives des atomes de carbone dans le cluster. Ces clusters ont presque une géométrie icosaédrique dans laquelle tous les atomes de carbone et de bore sont hexacoordonnés.

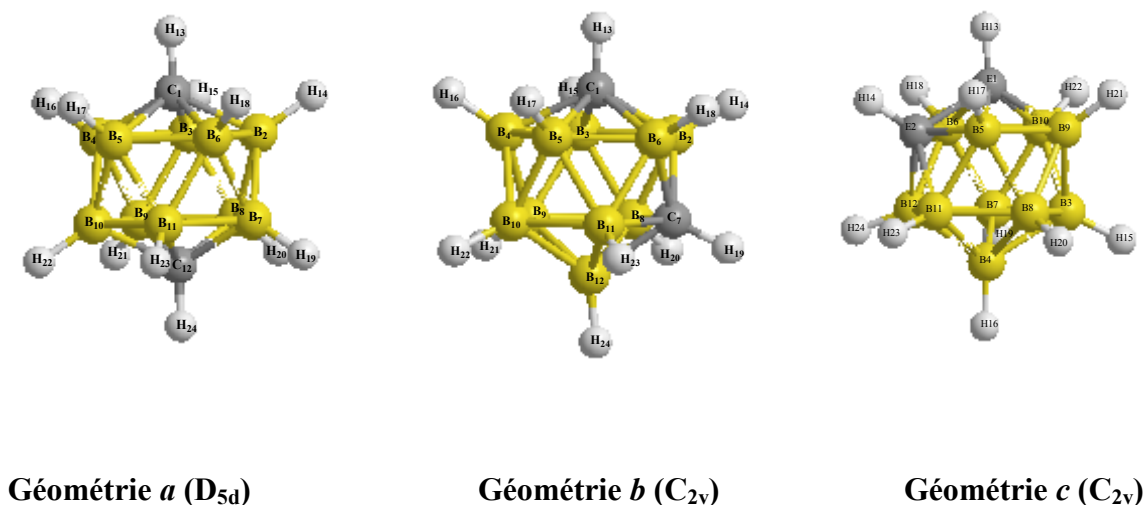


Figure II-6 : Géométrie des clusters dicarba-closo-dodecaborane $C_2B_{10}H_{12}$

II.3.2.1. Résultats et discussions

L'énergie relative ΔE , l'écart énergétique HOMO/LUMO, des trois géométries sont portés dans le tableau ci-dessous

Tableau II-6 : grandeurs énergétiques des trois géométries 1.2-,1.7-, et 1.12- $C_2B_{10}H_{12}$

Grandeurs énergétiques	méthode	géométrie <i>a</i> p-carborane (D_{5d})	géométrie <i>b</i> m-carborane (C_{2v})	géométrie <i>c</i> o-carborane (C_{2v})
ΔE (Kcal/mol)	B3LYP/6-31G* [a]	0	2,82	19,20
	RMP2/6-31G* [32]	0	3,53	19,10
	STO-3G [32]	0	4,6	35,9
écart HOMO/LUMO (eV)	B3LYP/6-31G*	8.67	8,52	8,34

[a] : résultats obtenus dans nos calculs.

B3LYP/6-31G* : signifie que les calculs sont obtenus au moyen de la méthode DFT/B3LYP en utilisant une géométrie optimisée avec la base 6-31G*

L'analyse de ce tableau montre que la géométrie *a* est plus stable que les deux géométries *b* et *c* avec des différences d'énergie, respectivement égales à 2,82 Kcal/mol et 19,20 Kcal/mol. Donc nous constatons que les atomes de carbone préfère se situer dans les positions les plus éloigner pour minimiser les répulsions en accord avec les règles de rationalisation de géométrie de carbone de Williams et collaborateurs [22-24].

Nos résultats sont comparables aux énergies trouvées par Salam et collaborateurs [37] ainsi par d'autres résultats trouvés dans la littérature, utilisant la méthode HF ou ab initio [32].

Toutes Les distances interatomiques obtenues des trois géométries *a*, *b* et *c* sont rassemblé dans le tableau II-7

Tableau II-7 : Distances interatomiques des trois géométries du cluster carborane

	Distance	B3LYP/6-31G* [a]	B3LYP/cc- pvDZ [37]	MP2/6-31G* [37]	valeurs Expérimentales [38]
Géométrie a p-carborane (D_{5d})	C1-B3, C12-B7	1,708	1,711	1,703	1,710
	B-B	1,786	1,791	1,781	1,792
	B3-B11	1,767	1,774	1,762	1,772
	C-H	1,084	1,089		
	B-H	1,184	1,191		1,216
Géométrie b m-carborane (C_{2v})	C1-B3, C1-B5, C7-B11, C7-B8	1,715	1,717		1,719
	C1-B4, C7-B12	1,713	1,714	1,709	
	C1-B2, C1-B6, C7-B2, C7-B6	1,693			
	B4-B5, B4-B3, B11-B12, B12-B8	1,783			
	B2-B3, B5-B6, B11-B6, B2-B8	1,768		1,766	
	B2-B6	1,790	1,797	1,765	1,828
	B11-B10, B8-B9, B3-B9, B10-B5	1,780			
	B10-B9,	1,793		1,780	1,798
	B9-B12, B10-B12, B9-B4, B4-B10	1,777			
	B5-B11, B8-B3	1,771	1,783		1,777
	C1-H13, C7-H19	1,084	1,078		
	B11-H23, B8-H20, B3-H15, B5-H17	1,185	1,186		
	B4-H16, B12-H24	1,185	1,182		
	B9-H21, B10-H22	1,187	1,189		
	B2-H13, B6-H18	1,182	1,186		
Géométrie c o-carborane (C_{2v})	C1-C2	1,624	1,627	1,619	1,676
	B10-B6, B5-B9, B5-B11, B12-B6	1,780			
	C2-B6, C2-B5, C1-B6, C1-B5	1,722	1,723		
	B9-B10, B11-B12	1,785	1,791	1,773	1,800
	C1-B10, C1-B9, C2-B11, C2-B12	1,699	1,701	1,692	1,708
	B12-B7, B8-B11, B9-B8, B7-B10	1,781	1,787	1,786	1,787
	B7-B3, B3-B8, B8-B4, B7-B4	1,793	1,799		
	B8-B5, B6-B7	1,764	1,772	1,761	1,800
	B3-B4	1,784	1,790	1,786	1,810
	B4-B12, B4-B11, B3-B9, B10-B3	1,778			
	C1-H13, C2-H14	1,083	1,087		
	B5-H17, B6-H18	1,183	1,189		
	B9-H21, B12-H24, B11-H23, B10-H22	1,185	1,192		
	B8-H20, B7-H19	1,187	1,194		
	B3-H15, B4-H16	1,188			

[a] résultats obtenus dans nos calculs

L'examen des résultats de ce tableau montre que la distance bore-carbone dans la géométrie *a*, est égale 1,708 Å, cette dernière explique la forte interaction entre les deux atomes, qui donne une grande stabilité de la géométrie.

Dans cette même espèce les distances B-B et B₅-B₁₁ qui sont de 1,786 Å et 1,767 Å respectivement paraissent courtes, d'une variation de 10^{-3} Å à 10^{-2} Å par rapport à celle de la géométrie closo-borane B₁₂H₁₂²⁻ qui est égale 1,787 Å. ce résultat est dû à l'électronégativité de l'atome de carbone.

Pour le meta-carborane, nous remarquons que les distances C-B se raccourcit quand l'atome de bore soumis sous l'influence des deux carbones, ce qui conduit à une grande interaction entre les atomes de bore et de carbone, qui est de l'ordre de 1,768 Å, par contre la liaison B₉-B₁₀ qui se trouve loin de l'effet de deux carbones et qui est de 1,793 Å, paraît plus longue par rapport aux autres liaisons B-B.

Enfin, pour l'o-carborane nous remarquons que les liaisons C-B augmentent quand les atomes de bore situent au voisinage des atomes de carbone, estimé à 1,722 Å. Cependant, les liaisons B-B qui sont en positions les plus loin de l'effet de carbone est estimé à 1,793 Å.

Signalons que les distances B-H dans les trois géométries sont comprises entre 1,182 Å et 1,188 Å. Et les résultats obtenus par notre calcul est proche aux valeurs expérimentales [38], et comparables avec ceux trouvés dans la littérature sauf ceux obtenus, en utilisant les méthodes semi-empirique [37].

Pour évaluer la force des différentes liaisons, on est obligé de regarder les valeurs des populations de recouvrements réparties entre les atomes. Les valeurs les plus importantes des populations de recouvrement sont répertoriées dans le tableau **II-8**.

Tableau II-8 : Populations de recouvrement des trois géométries carborane optimisées au niveau théorique B3LYP//6-31G*

Géométrie <i>a</i> p-carborane (D _{5d})		Géométrie <i>b</i> m-carborane (C _{2v})		Géométrie <i>c</i> o-carborane (C _{2v})	
liaison	valeur	liaison	valeur	liaison	valeur
C-B	0,219	C1-B3, C1-B5, C7-B11, C7-B8	0,199	C1-C2	0,184
(B-B) _{P1}	0,205	C1-B4, C7-B12	0,208	B10-B6, B5-B9, B5-B11, B12-B6	0,220
(B-B) _{P2}	0,205	C1-B2, C1-B6, C7-B2, C7-B6	0,226	C2-B6, C2-B5, C1-B6, C1-B5	0,177
B _{P1} -B _{P2}	0,257	B4-B5, B3-B4, B11-B12, B12-B8	0,224	B9-B10, B11-B12	0,218
		B2-B3, B5-B6, B11-B6, B2-B8	0,224	C1-B10, C1-B9, C2-B11, C2-B12	0,204
		B2-B6	0,173	B12-B7, B8-B11, B9-B8, B7-B10	0,237
		B11-B10, B8-B9, B3-B9, B10-B5	0,241	B7-B3, B3-B8, B8-B4, B7-B4	0,239
		B10-B9,	0,223	B8-B5, B6-B7	0,246
		B9-B12, B10-B12, B9-B4, B4-B10	0,251	B3-B4	0,250

En supervisant les valeurs des populations de recouvrement, on constate que les valeurs correspondantes aux liaisons B-B inter-plan et B-B intra-plan pour la géométrie para-carborane qui est de l'ordre de 0,257 et 0,205 respectivement indique la présence d'une forte interaction entre les atomes de bore, ce qui permet de stabilisé la géométrie, cela est confirme les résultats discuté dans le tableau.

Pour la géométrie o-carborane nous remarquons une augmentation de la population de recouvrement entre les atomes de bore-bore quand les atomes de bore situer aux positions plus loin possibles de l'influence de carbone tel que la liaison B3 – B4 qui possède une valeur de 0,250 En revanche pour le meta-carborane on remarque une très forte interaction entre les atomes B10-B12 et B9-B12 avec des valeurs de population de recouvrement de l'ordre de 0,251, ces atomes sont situer dans les positions les plus loin possible des atomes de carbone, par contre les

valeurs correspondantes aux liaisons B2-B6 indiquent que l'interaction est faible par rapport les autre liaisons qui sont de l'ordre de 0,173.

Nous pouvons conclure que la population de recouvrement est d'autant plus grande que la distance entre deux atomes est courte. Qui stabilise ainsi la géométrie para-carborane.

Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken, dont les résultats sont reportés dans le tableau II-9

Tableau II-9 : Charges nettes de Mulliken des trois isomères de $C_2B_{10}H_{12}$, obtenues en méthode DFT/B3LYP//6-31G*

Géométrie <i>a</i> P-carborane (D5d)		Géométrie <i>b</i> m-carborane (C2v)		Géométrie <i>c</i> o-carborane (c2v)	
atome	charge	atome	charge	atome	Charge
C1, C12	-0,424	C1, C7	-0,391	C1, C2	-0,332
B	0,004	B4, B12	-0,035	B3, B4	-0,059
H	0,038	B2, B6	0,037	B5, B6	0,017
H13, H24	0,216	B9, B10	-0,015	B7, B8	-0,011
		B3, B5, B8, B11	0,003	B9, B10, B11, B12	0,002
		H13, H19	0,217	H13, H14	0,228
		H16, H24	0,033	H15, H16	0,015
		H14, H18	0,057	H17, H18	0,049
		H21, H22, H15, H17	0,019	H19, H20	0,019
		H20, H23	0,036	H21, H24	0,035

Dans ce tableau figurent les charges nettes de Mulliken porté par les atomes, nous remarquons que les deux atomes de carbone dans tous les trois composés sont situés dans des emplacements ou ils possèdent des charges négatives plus grandes. Tandis que dans les géométries *b* et *c*, les deux atomes possèdent des charges négatives mais moins importante que celle dans la géométrie *a* qui est plus stable, ce qui déstabilise un peut ces géométries, en revanche, toutes les atomes de bore dans la géométrie *a* portent une charge positive identique, Pendant que la charge dans les autres deux molécules est distribuée symétriquement ou les atomes de bore B4, B12 et B9, B10 pour le meta-carborane et les bores B3, B4 et B7, B8 pour l'ortho-carborane, portent une charge négative qui montre un transfert de charge de bore vers les orbitales vacantes de carbone, qui due a la différence de l'électronegativité entre ces deux atomes. Les résultats obtenus ont un bon accord avec la règle de la stabilisation de charge topologique [20, 21]. la distribution des charges montre le repérage des sites réactifs [39].

Pour l'examen des spectres vibrationnelles avec l'énergie vibrationnelle de point zéro [40] et les intensités IR des trois espèces avec leurs symétries, des calculs sont effectués en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G*, à l'aide de la chaîne de programme Gaussian 98 [30].

Notons que les valeurs des fréquences calculées sont multipliées par un facteur de correction égal à 0,96 [37], qui permet une évaluation rigoureuse des fréquences de vibration.

Les résultats des fréquences importantes sont représentés dans le tableau II-10

Tableau II-10 : Modes normaux de vibrations et intensités IR des trois géométries du cluster $C_2B_{10}H_{12}$, calculés en méthode DFT/B3LYP//6-31G*

1,12-C2B10H12 (D_{5d})	461,83 (B _u , 0)	465,85 (A _u , 0)	726,97 (B _u , 10,75)	733,91 (B _u , 3,94)	736,96 (A _u , 12,64)
	738,77 (B _u , 10,11)	761,71 (B _u , 1,6)	762,08 (A _u , 1,69)	921,43 (A _u , 2,40)	922,61 (B _u , 2,41)
	1009,33 (B _u , 7,57)	1009,95 (A _u , 7,46)	1115,22 (B _u , 38,72)	1201,91 (B _u , 3,16)	1202,37 (A _u , 3,25)
	2732,04 (B _u , 154,43)	2737,34 (B _u , 247,96)	2737,43 (A _u , 248,21)	3223,43 (B _u , 1,61)	3224,03 (A _u , 0)
ZPE (Kcal/mol)	111,776				
1,7-C2B10H12 (C_{2v})	478,44 (B ₂ , 0)	731,00 (B ₂ , 12,58)	732,39 (A ₁ , 11,69)	736,18 (B ₁ , 10,71)	1018,27 (B ₁ , 13,72)
	1054,13 (A ₁ , 23,67)	1098,18 (B ₂ , 36,92)	1194,19 (B ₁ , 5,0)	1202,07 (A ₁ , 1,16)	2703,12 (B ₁ , 22,27)
	2706,89 (A ₁ , 61,93)	2720,03 (B ₂ , 9,16)	2721,68 (A ₁ , 37,93)	2728,37 (B ₂ , 189,54)	2729,92 (B ₁ , 159,90)
	2735,51 (A ₁ , 49,24)	2746,91 (B ₁ , 70,39)	2755,36 (A ₁ , 71,86)	3227,98 (A ₁ , 0,58)	3227,98 (B ₂ , 2,62)
ZPE (Kcal/mol)	111,857				
1,2-C2B10H12 (C_{2v})	454,53 (A ₂ , 0)	590,17 (B ₂ , 0,5)	728,49 (B ₁ , 11,83)	731,67 (B ₂ , 11,59)	1014,77 (B ₂ , 1,44)
	1043,22 (B ₂ , 15,12)	1068,89 (A ₁ , 20,17)	1173,54 (A ₁ , 8,99)	1253,87 (B ₂ , 1,46)	2697,96 (B ₂ , 26,96)
	2699,17 (A ₁ , 14,40)	2704,23 (B ₁ , 69,51)	2708,95 (A ₁ , 126,66)	2721,99 (B ₁ , 68,33)	2728,12 (B ₂ , 212,06)
	2729,72 (A ₁ , 15,94)	2747,55 (B ₁ , 122,44)	2749,80 (A ₁ , 36,43)	3236,72 (B ₂ , 1,38)	3240,99 (A ₁ , 3,58)
ZPE (Kcal/mol)	111,396				

Les spectres vibrationnelles expérimentaux sont enregistré [37] pour les trois isomères para-, meta-, et ortho-carborane, qui permette une comparaison de données expérimentales avec les valeurs théoriquement et présentées dans le tableau II-10.

Ces spectres restent peu compliqués et peuvent être rationalisé facilement par les déductions à partir de spectre de closo-borane, un icosaèdre parfaitement régulier.

L'analyse de ce tableau, montre que les valeurs de fréquences, sont toutes réelles, indiquant que les trois espèces correspondent a des états stationnaires.

Dans les spectres obtenus nous remarquons l'absence de modes vibrationnelle aux dessous de 454 cm^{-1} ainsi la plus basses bande observée expérimentalement atteinte 450 cm^{-1} , indiquant la rigidité de la cage carborane [37].

Comparant les spectres de la géométrie $C_2B_{10}H_{12}$ par celle de l'icosaèdre dianions $B_{12}H_{12}^{2-}$, nous remarquons que plusieurs vibrations sont inactives dans la symétrie (I_h), devient actives dans les symétries D_{5d} et C_{2v} .

Pour les trois isomères nous constatons qu'il y a trois bandes significatives, et une bande située dans la région de 450 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} montre des vibrations d'origine complexe et non identifier.

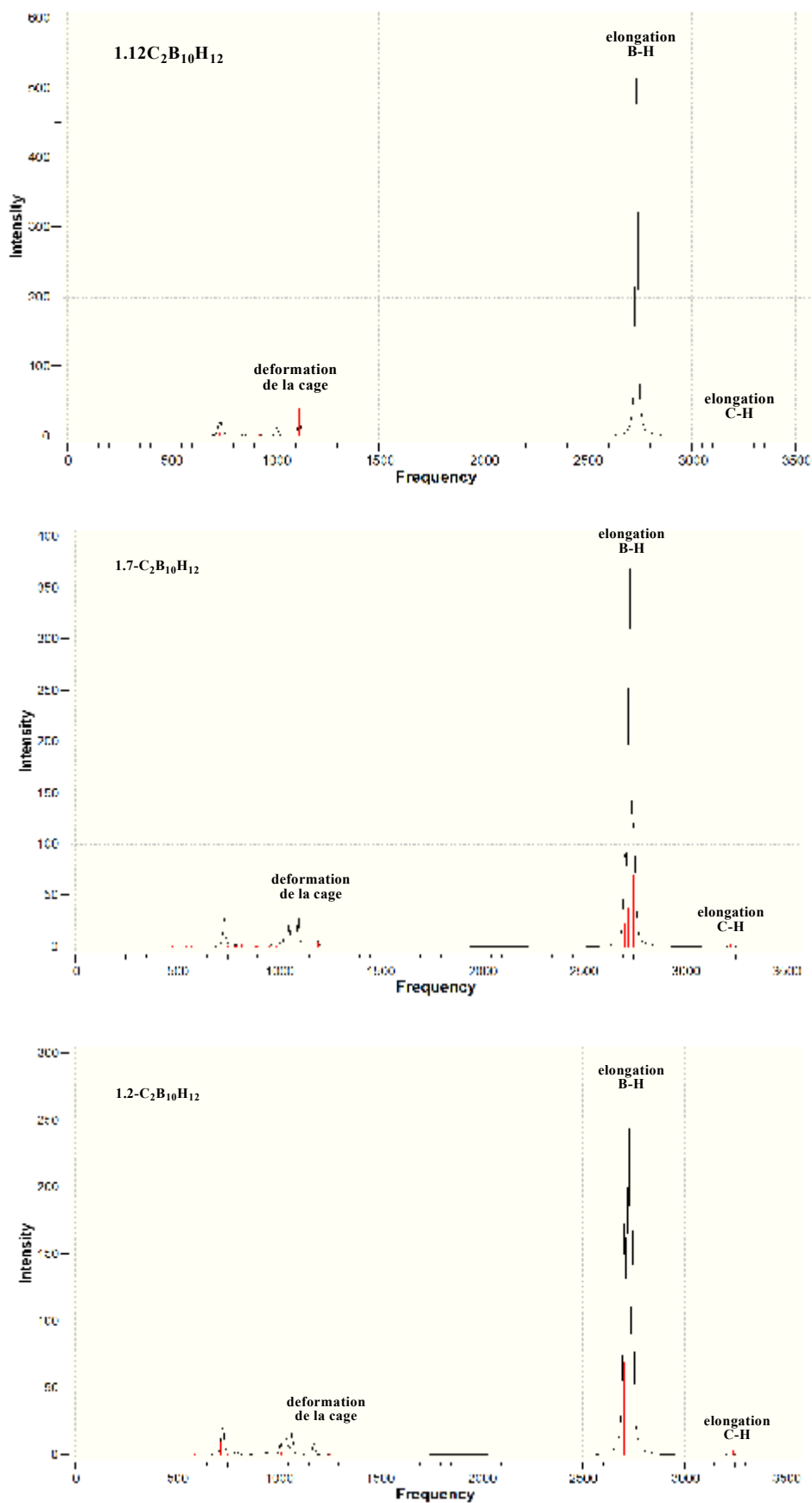


Figure II-7 : Spectres théoriques vibrationnels des trois géométries ortho-, meta- et para-carborane

II.3.2.2. Energie vibrationnelle de point zéro

L'énergie la plus basse d'une molécule n'est pas zéro. Cette énergie est appelée énergie vibrationnelle de point zéro est défini comme

$$Z.P.E. = \frac{1}{2} h \nu_0$$

Cette énergie, en général faible, est habituellement négligée dans les calculs, car on tient compte uniquement de l'énergie électronique.

II.3.3. Etude de la stabilité de la structure $N_2B_{10}H_{10}$

Le développement de la chimie d'azaboranes a été toujours lent, Depuis la découverte des clusters boranes contenant les nitrogènes en 1967[41].

Pendant que plusieurs azaboranes sont synthétisée par plusieurs méthodes, la procédure la plus utilisée en présent c'est la réaction de decaborane avec nitrite du sodium [42].

Dans cette étude nous intéressons aux composées azaborane neutre, ou la charge de la cage égale zéro, et nous rapporterons aussi les valeurs de fréquences avec les intensités IR.

II.3.3.1. Résultats et discussions

Les grandeurs énergétiques calculées sont rassemblées dans le tableau II-11, en utilisant la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G* qui contribue les orbitales de polarisations, (l'énergie relative en Kcal/mol et l'écart énergétique en eV)

Tableau II-11 : grandeurs énergétiques des trois géométries ortho, meta et para- $N_2B_{10}H_{10}$

Grandeurs énergétiques	Méthode	Géométrie <i>a</i> 1,12- $N_2B_{10}H_{10}$ (D_{5d})	Géométrie <i>b</i> 1,7- $N_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})	Géométrie <i>c</i> 1,2- $N_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})
ΔE (Kcal/mol)	B3LYP /6-31G*	0	0,4	12,73
Ecart HOMO/LUMO (Ev)	B3LYP /6-31G*	6,47	6,89	3,30

L'analyse de ces résultats montre une légère différence entre l'énergie relative de para- et meta-azaborane, cette dernière est égale 0,4 Kcal/mol indiquant que les deux géométries sont Stables, mais la structure para-azaborane est plus stable, en revanche la géométrie *c* est moins stable que *b* avec une énergie de 12,73 Kcal/mol. Nos calculs indiquent que les atomes d'azote préfèrent les positions équatoriales où les deux atomes sont loin l'un de l'autre, signalons que les deux atomes d'azote sont pentavalents, le résultat est en accord avec la règle topologique de Williams et collaborateur [22-24]

Toutes les distances entre les atomes sont présentées dans le tableau II-12, Nous allons discuter dans cette partie l'influence d'azote sur la géométrie en utilisant les résultats des calculs. Comparant avec les différentes distances B-B de la géométrie dianions $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Le tableau montre la variation des longueurs de liaison B-B, N-B, B-H, N-H calculée pour certaines des molécules neutres dans cette étude. L'ordonnée est choisie d'une manière de

permettre une vue imagée des données et de la comparée avec le système $C_2B_{10}H_{12}$ (En fait la différence entre l'électronegativité, $N > C$)

La plus courte distance B-B est remarqué sur la géométrie *c* ($B_4-B_3 = 1,741 \text{ \AA}$) en revanche la plus longue distance est égale $1,844 \text{ \AA}$ sur la même géométrie. En peut remarqué ainsi une variation des grandeurs de liaison estimé a 10^{-1} \AA .

Dans la géométrie *c* nous pouvons vérifier que la liaison azote-azote qui est de l'ordre de $2,357 \text{ \AA}$ est trop grande, qui indique une très faible interactions entre les atomes d'azote, ce qu'il explique une valeur négligeable de population de recouvrement qui évalué $-0,018$, mais on na pas remarqué dans ce cas une fréquence imaginaire, signalons que l'espèce est dans un état stationnaire.

La comparaison des longueurs de liaisons N-B des trois isomères montre pour la géométrie *a* s'avèrent des distances identique de l'ordre de $1,675 \text{ \AA}$ avec une valeur de population de recouvrement égale a $0,147$, cette distance dans la géométrie *b* varier selon la position des atomes de bore par rapport a l'effet des deux atomes d'azote, une grande valeur de distance remarquable pour N_1-B_4 , N_7-B_{12} évalué a $1,700 \text{ \AA}$, qui est témoignées par une valeur de population de recouvrement égale a $0,114$.cette distance se raccourcit vers une valeur égale a $1,652 \text{ \AA}$ ou les atomes de bore sont située aux voisinage immédiat des atomes d'azote et une valeur de population de recouvrement estimé a $0,098$ qui indique une faible interaction entre ces deux atomes .la variation de liaison dans ce cas conduit la cage a une déstabilisation,

la distance B-B qui est de $1,769 \text{ \AA}$ dans la géométrie para- $N_2B_{10}H_{12}$ paraît courte par apport a celle de la cage dianions $B_{12}H_{12}^{2-}$ et la géométrie para- $C_2B_{10}H_{12}$, cette diminution est due a l'électronegativité élevée d'azote.

Enfin on peut conclure que l'atome d'azote préfère se située dans les positions les plus éloigner ou il fait moins de répulsions est stabilise la géométrie, en accord avec l'ordre de stabilisation et réalise la règle de Williams [22-24].

Tableau II-12 : longueurs de liaisons en Å des trois espèces 1.2-, 1.7-, 1.12- $N_2B_{10}H_{10}$, obtenues en méthode B3LYP//6-31G*

	Distance	B3LYP/6-31G* [a]
Géométrie a 1,12-$N_2B_{10}H_{10}$ (D_{5d})	N1-B3, N12-B7	1,675
	B-B	1,769
	B3-B11	1,766
	B-H	1,183
Géométrie b 1,7-$N_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})	N1-B3, N1-B5, N7-B11, N7-B8	1,689
	N1-B4, N7-B12	1,700
	N1-B2, N1-B6, N7-B6, N7-B2	1,652
	B4-B3, B4-B5, B11-B12, B12-B8	1,766
	B2-B3, B5-B6, B11-B6, B2-B8	1,744
	B2-B6	1,743
	B11-B10, B8-B9, B3-B9, B10-B5	1,782
	B10-B9,	1,792
	B9-B12, B10-B12, B9-B4, B4-B10	1,775
	B5-B11, B8-B3	1,776
	B8-H19, B5-H16, B3-H14, B11-H21	1,182
	B12-H22, B4-H15	1,183
	B9-H19, B10-H20	1,186
	B2-H13, B6-H17	1,179
Géométrie c 1,2-$N_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})	N1-N2	2,357
	B10-B6, B5-B9, B5-B11, B12-B6	1,832
	N2-B6, N2-B5, N1-B5, N1-B6	1,629
	B9-B10, B11-B12	1,837
	N1-B10, N1-B9, N2-B11, N2-B12	1,542
	B12-B7, B8-B11, B9-B8, B7-B10	1,765
	B7-B3, B3-B8, B8-B4, B7-B4	1,771
	B8-B5, B6-B7	2,002
	B3-B4	1,741
	B4-B12, B4-B11, B3-B9, B10-B3	1,844
	B5-H15, B6-H16	1,181
	B12-H22, B11-H21, B8-H18, B9-H19, B10-H20, B7-H17	1,186
	B3-H13, B4-H14	1,188

Tableau II-13 : populations de recouvrement des trois isomères du cluster $N_2B_{10}H_{10}$

Géométrie <i>a</i> 1,12- $N_2B_{10}H_{10}$ (D_{5d})		Géométrie <i>b</i> 1,7- $N_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})		Géométrie <i>c</i> 1,2- $N_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})	
liaison	valeur	liaison	valeur	liaison	valeur
N-B	0,147	N1-B3, N1-B5, N7-B11, N7-B8	0,165	N1-N2	-0,018
(B-B)P1	0,241	N1-B4, N7-B12	0,114	B10-B6, B5-B9, B5-B11, B12-B6	0,172
(B-B)P2	0,241	N1-B2, N1-B6, N7-B2, N7-B6	0,098	N2-B6, N2-B5, N1-B6, N1-B5	0,156
BP1-BP2	0,205	B4-B5, B4-B3, B11-B12, B12-B8	0,206	B9-B10, B11-B12	0,184
		B3-B2, B5-B6, B11-B6, B2-B8	0,198	N1-B10, N1-B9, N2-B11, N2-B12	0,203
		B2-B6	0,258	B12-B7, B8-B11, B9-B8, B7-B10	0,230
		B11-B10, B8-B9, B3-B9, B10-B5	0,242	B7-B3, B3-B8, B8-B4, B7-B4	0,213
		B10-B9,	0,267	B8-B5, B6-B7	0,104
		B9-B12, B10-B12, B9-B4, B4-B10	0,193	B3-B4	0,226
		B5-B11, B8-B3	0,179	B4-B12, B4-B11, B3-B9, B10-B3	0,191

L'analyse des charges nettes de Mulliken des trois géométries, nous permet de prévoir l'ordre de stabilité des géométries et le degré de convention de cet ordre avec la règle de la stabilisation de charge topologique.

La distribution des charges est calculée en mettre en évidence l'isoélectronique de la forme du cluster, et l'ordre de stabilité est donné où la géométrie sera la plus stable en assumé l'atome la plus électronégatif se située à l'emplacement de la plus grande charge négative.

Les résultats de nos calculs montrent que N est toujours chargé négativement dans les trois isomères où N a une paire libre. La plupart des bores sont chargés positivement, bien que les charges négatives soient souvent rencontrées dans les géométrie *b* et *c*, En général, où les atomes de bore sont situées symétriquement aux positions les plus loin par rapport aux deux atomes d'azotes où il y a une grande population de recouvrement, indiquant un transfert d'électrons des atomes de bore vers les orbitales vacantes d'hydrogene qui déstabilise ces deux géométries, Les atomes de bores parait toutes positives dans la géométrie *a* la plus stable.

Nos résultats sont en accord avec la règle de la stabilisation de charge topologique de Gimac [20, 21].

Tableau II-14 : charges nettes de Mulliken des trois géométries du cluster $N_2B_{10}H_{10}$

Géométrie <i>a</i> 1,12- $N_2B_{10}H_{10}$ (D_{5d})		Géométrie <i>b</i> 1,7- $N_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})		Géométrie <i>c</i> 1,2- $N_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})	
atome	charge	atome	charge	atome	charge
N1, N12	-0,572	N1, N7	-0,545	N1, N2	-0,431
B	0,067	B4, B12	0,018	B3, B4	-0,072
H	0,047	B2, B6	0,181	B5, B6	0,177
		B9, B10	-0,031	B7, B8	0,006
		B3, B5, B8, B11	0,071	B9, B10, B11, B12	0,059
		H15, H22	0,043	H13, H14	0,035
		H13, H17	0,059	H15, H16	0,035
		H19, H20	0,039	H17, H18	0,032
		H16, H18, H14, H21	0,204	H19, H20 H21, H22	0,049

En examinant les spectres vibrationnels des trois géométries, nous constatons qu'elles correspondent à des états stationnaires.

Et nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Nous distinguons une bande significative pour les trois conformations située dans la région $2722-2788\text{ cm}^{-1}$, cette bande est due à l'élongation de la liaison B-H.
- Trois pics de la géométrie *a* sont observés à 741.26 , 741.74 et 824.04 cm^{-1} d'intensités et symétries respectives $42,00 (A_u)$, $42,19 (B_u)$ et $46,51 (B_u)\text{ km mol}^{-1}$, correspondent aux modes de déformation de la cage, un pic remarquable de la conformation *b* enregistré près de $741,05\text{cm}^{-1}$ avec une intensité de $43,79\text{km. mol}^{-1}(B_2)$ correspond aux déformation angulaire de la cage du à l'angle B-B-H, et de la même façon un pic de la géométrie *c* enregistré près de $746,19\text{cm}^{-1}$ mais avec une intensité moins intéressante égale à $17,46 (A_1)\text{ km mol}^{-1}$, du aussi aux déformation de la cage.

Tableau II-15 : Modes normaux de vibrations et intensités IR des trois isomères du cluster $N_2B_{10}H_{10}$

1,12-$N_2B_{10}H_{10}$ (D_{5d})	324,08 ($B_u, 0$)	330,07 ($A_u, 0$)	568,79 ($A_u, 8,11$)	569,83 ($B_u, 8,03$)	653,58 ($B_u, 6,28$)
	672,09 ($B_u, 18,40$)	672,14 ($A_u, 14,70$)	674,18 ($A_u, 4,28$)	741,26 ($A_u, 42,00$)	741,74 ($B_u, 42,19$)
	824,04 ($B_u, 46,51$)	921,83 ($A_u, 0$)	939,33 ($A_u, 0,92$)	1044,51 ($B_u, 0,13$)	1084,24 ($B_u, 37,51$)
	2741,59 ($B_u, 0,1$)	2749,59 ($B_u, 148,59$)	2753,76 ($B_u, 230,51$)	2753,81 ($A_u, 231,10$)	2765,89 ($A_g, 0,1$)
ZPE(Kcal/mol)	108,65				
1,7- $N_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})	287,06 ($A_2, 0$)	413,92 ($A_1, 0,1$)	593,97 ($B_1, 22,41$)	666,13 ($B_2, 32,42$)	741,05 ($B_2, 43,79$)
	742,03 ($A_1, 18,68$)	787,92 ($A_1, 10,11$)	847,87 ($A_1, 23,72$)	971,57 ($B_1, 22,99$)	973,98 ($A_1, 13,28$)
	1078,30 ($B_1, 25,95$)	2711,62 ($B_2, 23,53$)	2715,53 ($A_1, 59,62$)	2740,70 ($B_1, 22,30$)	2741,81 ($A_1, 33,71$)
	2750,75 ($B_1, 159,64$)	2752,49 ($B_2, 152,19$)	2757,37 ($A_1, 17,85$)	2777,00 ($B_2, 44,72$)	2788,81 ($A_1, 72,85$)
ZPE (Kcal/mol)	108,31				
1,2- $N_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})	219,10 ($B_2, 0,2$)	268,86 ($A_1, 0,6$)	674,70 ($B_2, 17,80$)	681,71 ($B_1, 17,41$)	736,78 ($B_1, 29,65$)
	746,19 ($A_1, 17,46$)	808,11 ($B_1, 32,92$)	891,29 ($B_1, 12,22$)	982,09 ($B_2, 12,81$)	999,52 ($A_1, 17,36$)
	1031,48 ($B_2, 17,99$)	1101,60 ($A_1, 68,08$)	2695,75 ($B_1, 24,68$)	2700,37 ($A_1, 60,05$)	2714,93 ($A_1, 21,93$)
	2722,14 ($B_1, 141,77$)	2723,28 ($B_2, 165,43$)	2729,34 ($A_1, 35,66$)	2761,15 ($B_2, 111,23$)	2765,96 ($A_1, 68,75$)
ZPE (Kcal/mol)	106,12				

Les spectres théoriques vibrationnels et les intensités sont représentés dans la figure ci-dessous.

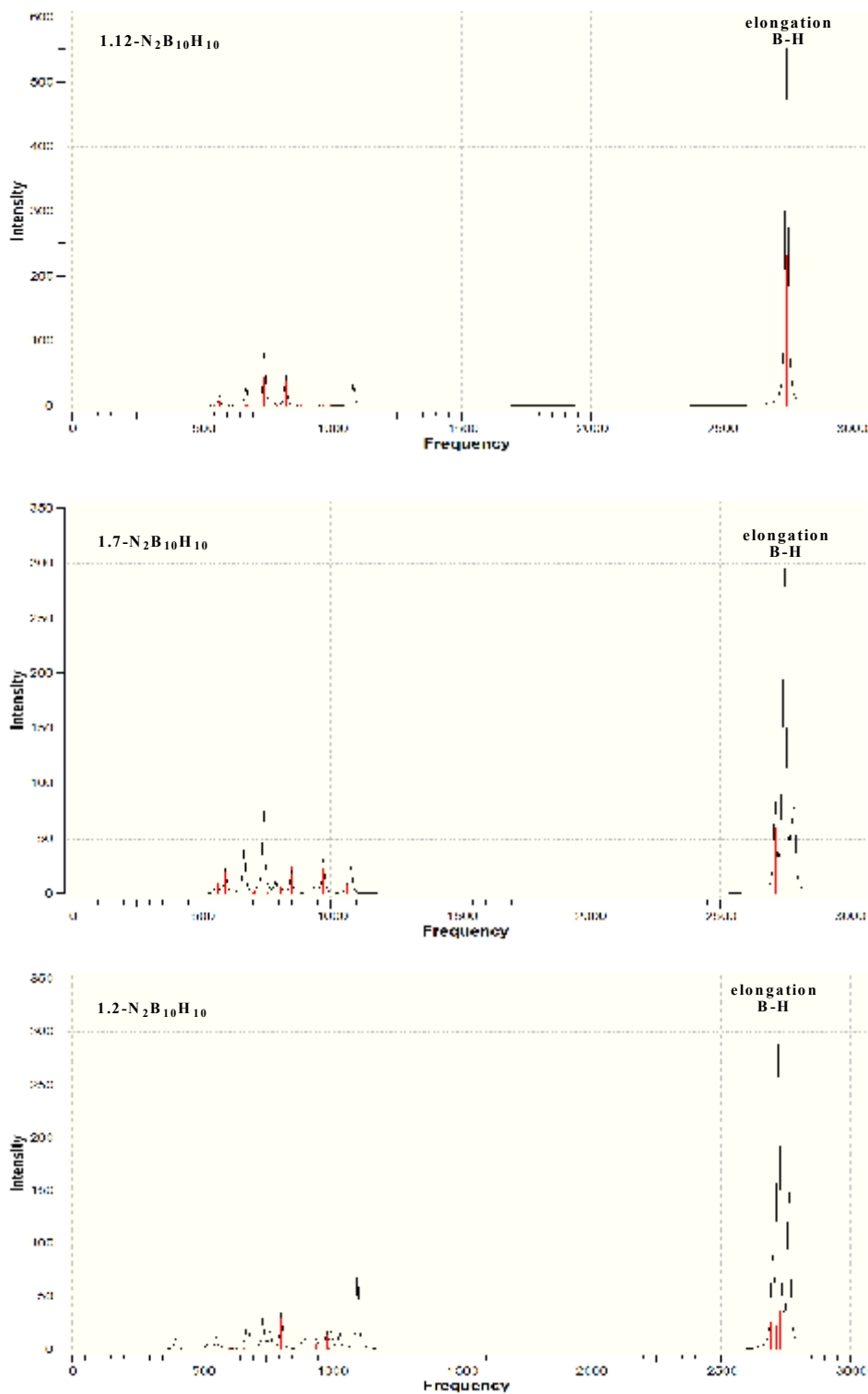


Figure II-8 : spectres théoriques vibrationnels des trois géométries ortho-, meta- et para-azaborane neutre

II.3.4. Etude de la stabilité des trois structure azaborane $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$

Les atomes d'azotes dans ce cas est liés aux atomes d'hydrogènes ou le cluster $N_2B_{10}H_{10}$ devient un cation porte deux charges positives de formule $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$, ce qui nous permet de déterminer l'effet de l'ajout des hydrogènes sur la stabilité des trois géométries.

Les trois géométries du cluster $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ ont été optimisées en utilisant la méthode DFT/B3LYP et la base de diffusion 6-31G* (la base de fonction 260, inclut les d-fonctions sur tous les non- hydrogènes).

II.3.4.1. Résultats et discussions

Dans le tableau II-16, Nous reporterons toutes les grandeurs énergétiques des trois isomères ortho-, meta, et para- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ avec leurs symétries C_{2v} , C_{2v} et D_{5d} respectivement.

Tableau II-16 : grandeurs énergétiques (énergie relative en Kcal/mol et écart énergétique en eV) Des trois géométries ortho-, meta et para- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$

Grandeurs énergétiques	Méthode	Géométrie <i>a</i> 1,12- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (D_{5d})	Géométrie <i>b</i> 1,7- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})	Géométrie <i>c</i> 1,2- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})
ΔE (Kcal/mol)	B3LYP /6-31G*	0	10.74	24,14
Ecart HOMO/LUMO (eV)	B3LYP /6-31G*	7.57	6.67	3,54

Il est clair, d'après les résultats de ce tableau, que la géométrie *a* dans la position para est plus stable que les deux géométries *b* et *c*, avec une différence d'énergies égale à 10.74 et 24.14 Kcal/mol. Nous pouvons constater que les atomes d'azote préfèrent se situer dans les positions les plus éloigner dans notre cas la position para. Aussi l'écart significatif HOMO /LUMO et qui est égale a 7.57 eV confirme cette grande stabilité. Donc l'ordre de stabilité est en accord avec la règle de williams [22-24]

Nous représentons dans le tableau II-17 les grandeurs de liaisons obtenues dans nos calculs en utilisant la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G*

Tableau II-17 : distances interatomiques des trois espèces du cluster $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$, calculés en méthode DFT/B3LYP//6-31G*

	Distance	B3LYP/6-31G* [a]
Géométrie a 1,12- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (D_{5d})	N1-B3, N12-B7	1,726
	B-B	1,848
	B3-B11	1,755
	N-H	1,030
	B-H	1,777
Géométrie b 1,7- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})	N1-B3, N1-B5, N7-B11, N7-B8	1,774
	N1-B4, N7-B12	1,787
	N1-B2, N1-B6, N7-B2, N7-B6	1,664
	B4-B5, B4-B3, B11-B12, B12-B8	1,840
	B2-B3, B5-B6, B11-B6, B2-B8	1,790
	B2-B6	1,951
	B11-B10, B8-B9, B3-B9, B10-B5	1,779
	B10-B9,	1,808
	B9-B12, B10-B12, B9-B4, B4-B10	1,775
	B5-B11, B8-B3	1,767
	N1-H13, N7-H19	1,031
	B11-H23, B8-H20, B3-H15, B5-H17	1,179
	B4-H16, B12-H24	1,178
	B9-H21, B10-H22	1,908
B2-H13, B6-H18	1,670	
Géométrie c 1,2- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})	N1-N2	2,492
	B10-B6, B5-B9, B5-B11, B12-B6	1,586
	N2-B6, N2-B5, N1-B5, N1-B6	1,751
	B9-B10, B11-B12	1,785
	N1-B10, N1-B9, N2-B11, N2-B12	1,586
	B12-B7, B8-B11, B9-B8, B7-B10	1,751
	B7-B3, B3-B8, B8-B4, B7-B4	1,785
	B8-B5, B6-B7	1,968
	B3-B4	1,720
	B4-B12, B4-B11, B3-B9, B10-B3	1,869
	N1-H13, N2-H14	1,030
	B5-H17, B6-H18	1,176
	B9-H21, B12-H24, B11-H23, B10-H22	1,179
	B8-H20, B7-H19	1,182
	B3-H15, B4-H16	1,190

La comparaison des longueurs de la liaison portées dans le tableau II-17, dans les trois isomères confirme la stabilité de la géométrie *a*.

L'analyse de ces résultats, montre des distances identiques entre les atomes des bores intra-plans estimés a 1,848Å, et des distances B-B inter-plan évaluée a 1,755Å, si nous comparons la population de recouvrement de ces deux liaison nous verrons deux valeurs de l'ordre de 0,140 et 0,265 respectivement ce qui confirme leurs liaison, dans la même géométrie la longueur de liaison N-B qui est de l'ordre de 1,726Å est parait plus longue que celle de la géométrie neutre avec un raccourcissement dans la population de recouvrement qui est égale a 0,098 indiquant une faible interaction par rapport a celle trouvé dans la géométrie neutre.

Dans la géométrie ortho nous remarquons une grande longueurs de liaison entre les deux atomes N-N évaluée a 2,492 cette distance est témoignée par une valeur de population de recouvrement de l'ordre de -0,03, indiquant l'absence d'une liaison entre ces deux atomes, cet résultat et après les calculs des fréquences on a trouvé une fréquence imaginaire importantes de l'ordre de 262 cm⁻¹, indiquant que se dernier ne correspond pas a un état stationnaire.

Tableau II-18 : Populations de recouvrement des trois isomères 1.2-,1.7, et 1.12- N₂B₁₀H₁₂²⁺

Géométrie <i>a</i> 1,12- N ₂ B ₁₀ H ₁₂ ²⁺ (D _{5d})		Géométrie <i>b</i> 1,7- N ₂ B ₁₀ H ₁₂ ²⁺ (C _{2v})		Géométrie <i>c</i> 1,2- N ₂ B ₁₀ H ₁₂ ²⁺ (C _{2v})	
liaison	valeur	liaison	valeur	liaison	valeur
N-B	0,095	N1-B3, N1-B5, N7-B11, N7-B8	0,063	N1-N2	-0,030
(B-B)P1	0,140	N1-B4, N7-B12	0,054	B10-B6, B5-B9, B5-B11, B12-B6	0,128
(B-B)P2	0,140	N1-B2, N1-B6, N7-B2, N7-B6	0,123	N2-B6, N2-B5, N1-B6, N1-B5	0,119
BP1-BP2	0,265	B4-B3, B4-B5, B11-B12, B12-B8	0,180	B9-B10, B11-B12	0,113
		B2-B3, B5-B6, B11-B6, B2-B8	0,186	N1-B10, N1-B9, N2-B11, N2-B12	0,117
		B2-B6	0,034	B12-B7, B8-B11, B9-B8, B7-B10	0,225
		B11-B10, B8-B9, B3-B9, B10-B5	0,227	B7-B3, B3-B8, B8-B4, B7-B4	0,190
		B10-B9,	0,182	B8-B5, B6-B7	0,193
		B9-B12, B10-B12, B9-B4, B4-B10	0,235	B3-B4	0,277
		B5-B11, B8-B3	0,216	B4-B12, B4-B11, B3-B9, B10-B3	0,220

Une analyse détaillée des valeurs des charges nettes montrent qu'il y a un transfert d'électrons des atomes d'hydrogène vers les orbitales vacantes des atomes de bore B9, B10 dans la géométrie *b* et B3, B4 et B7, B8 dans la géométrie *c*, ou il fait une grande population de recouvrement, qui explique leurs charges négatives, dans les trois isomères les charges portées par l'azote est négatives, mais elle paraît plus importante dans la géométrie *a* qui considère la plus stable. Les atomes de bore dans cette dernière géométrie portent des charges positives, les résultats obtenus sont en accord avec l'ordre de stabilisation et la règle de la stabilisation de charge topologique de Gimac [20,21].

Tableau II-19 : Charges nettes de Mulliken des trois géométries du cluster $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$

Géométrie a 1,12- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (D_{5d})		Géométrie b 1,7- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})		Géométrie c 1,2- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})	
atome	charge	atome	charge	atome	charge
N1, N12	-0,806	N1, N7	-0,789	N1, N2	-0,679
B	0,054	B4, B12	0,026	B3, B4	-0,100
H	0,210	B2, B6	0,246	B5, B6	0,147
H13, H24	0,483	B9, B10	-0,069	B7, B8	-0,029
		B3, B5, B8, B11	0,033	B9, B10, B11, B12	0,103
		H13, H19	0,483	H13, H14	0,470
		H16, H24	0,201	H15, H16	0,204
		H14, H18	0,218	H17, H18	0,200
		H21, H22, H17, H15	0,204	H19, H20	0,189
		H20, H23	0,207	H21, H24	0,195

Pour s'assurer de la nature des points stationnaires, nous avons calculé les fréquences des modes normaux des vibrations pour chaque géométrie *a*, *b* et *c*.

Nous représentons dans le tableau ci-dessous, les résultats des calculs.

Tableau II-20 : Modes normaux de vibrations et intensités en IR des trois espèces 1.2-, 1.7-, et 1.12- N₂B₁₀H₁₂²⁺

1,12-N₂B₁₀H₁₂²⁺ (D_{5d})	235.02 (B _u , 0)	361.08 (A _g , 0)	490.47 (A _u , 8.50)	494.18 (B _u , 9.36)	550.18 (B _u , 25.76)
	551.52 (A _u , 25.71)	646.03 (B _u , 3.53)	715.95 (B _u , 0.2)	736.56 (B _u , 2.41)	737.27 (A _u , 23.93)
	801.33 (B _u , 15.09)	898.95 (A _u , 5.61)	970.80 (B _u , 0.1)	1071.18 (B _u , 40.00)	1241.37 (B _u , 91.30)
	1242.36 (A _u , 19.36)	2808.73 (B _u , 5.24)	2810.75 (B _u , 2.71)	2810.82 (A _u , 2.68)	3419.89 (B _u , 0)
	ZPE (Kcal/mol) 108.65				
1,7- N₂B₁₀H₁₂²⁺ (C_{2v})	204.41 (B ₂ , 0.3)	284.24 (A ₁ , 2.5)	423.69 (B ₂ , 9.41)	477.27 (A ₁ , 19.43)	497.63 (B ₁ , 29.04)
	561.11 (A ₁ , 8.30)	608.73 (B ₁ , 27.38)	621.25 (A ₁ , 10.71)	713.97 (A ₁ , 14.35)	729.33 (B ₁ , 32.67)
	899.25 (A ₁ , 5.15)	975.86 (B ₂ , 10.10)	1030.30 (A ₁ , 26.78)	1065.28 (B ₂ , 39.26)	1202.86 (B ₂ , 24.39)
	1225.31 (B ₁ , 106.73)	1231.73 (A ₁ , 67.19)	2750.47 (A ₁ , 3.60)	3416.37 (B ₂ , 373.38)	3419.30 (A ₁ , 158.54)
	ZPE (Kcal/mol) 108.31				
1,2- N₂B₁₀H₁₂²⁺ (C_{2v})	-262.19 (i) (B ₂ , 29.68)	220.65 (A ₂ , 0)	483.24 (B ₂ , 20.20)	637.23 (B ₁ , 20.55)	648.79 (A ₁ , 20.86)
	701.05 (B ₂ , 39.14)	771.56 (B ₁ , 34.95)	786.44 (A ₁ , 14.38)	813.85 (B ₂ , 15.22)	848.12 (B ₂ , 83.45)
	993.29 (B ₁ , 10.51)	1111.04 (A ₁ , 88.02)	1143.30 (B ₂ , 27.79)	1183.55 (B ₂ , 60.60)	1193.13 (A ₁ , 51.62)
	1239.57 (B ₁ , 141.65)	2677.34 (B ₂ , 21.38)	2680.27 (A ₁ , 43.20)	3411.35 (B ₂ , 255.65)	3415.04 (A ₁ , 325.91)
	ZPE (Kcal/mol) 106.12				

Il est clair d'après ces résultats, que les deux géométries *a* et *b* correspondent aux états stationnaires, où toutes les fréquences de ces deux espèces sont réelles, tandis que, la géométrie *c* ne correspond pas à un état stationnaire, en effet, nous avons trouvé une fréquence imaginaire importante égale à 262,19 cm⁻¹, indique que cette géométrie représente un état de transition.

La figure II-9 représente les différents pics et bandes des modes vibrationnels et d'intensités des trois géométries obtenues dans nos calculs.

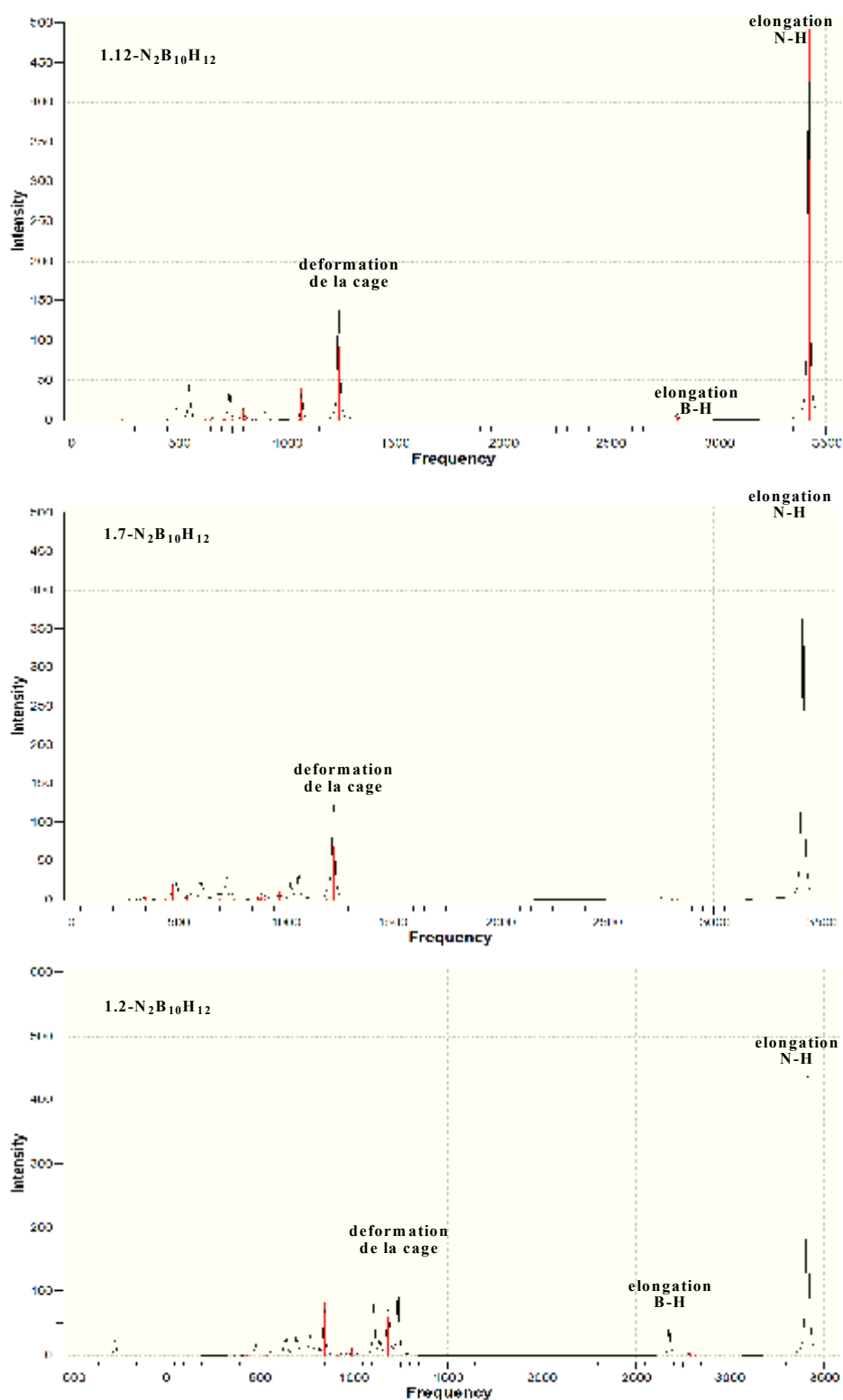


Figure II-9 : spectres théoriques vibrationnels des trois isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ obtenus en méthode DFT/B3LYP//6-31G*

Nous avons vu, en précédent que la géométrie *c* possède une fréquence imaginaire importante, cela veut dire que l'ajout des atomes d'hydrogènes conduit cette géométrie a une état de déstabilisation, notons qu'une nouvelle géométrie *d*, a été trouvé figure II-10 dérivé de la géométrie *c* par distorsion,

Cette nouvelle géométrie est de symétrie (C_s), a une énergie électronique totale plus basse que celle dont elle dérive, la différences d'énergie entre elles est égale a 21.76Kcal/mol

Signalons que la nouvelle géométrie est caractérisée par des fréquences réelles, indiquant qu'elle représente un état stationnaire comme illustre dans le tableau II-21.

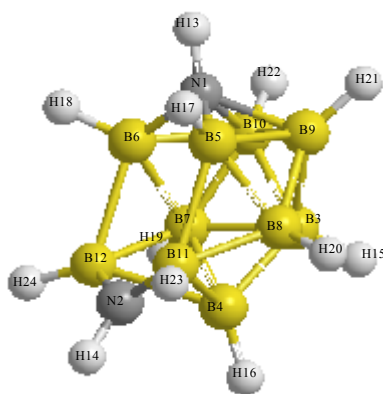


Figure II-10 : Géométrie *d* du cation azaborane $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$

Tableau 21: Modes normaux de vibrations en cm^{-1} et intensités en IR en Km/mol de la géométrie *d* de symétrie C_s , obtenus en méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G*

1,2- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_s)	110.96 (A', 3.67)	176.48 (A', 13.79)	522.35 (A', 9.53)	660.64 (A', 12.63)	693.53 (A'', 29.20)
	739.57 (A'', 11.47)	762.80 (A', 15.85)	813.04 (A', 17.33)	834.59 (A', 41.03)	836.96 (A'', 29.48)
	916.37 (A', 20.96)	1099.77 (A', 59.77)	1107.94 (A', 67.43)	1137.16 (A'', 27.80)	1183.68 (A', 23.77)
	1190.69 (A', 138.59)	1278.12 (A'', 40.59)	1350.87 (A'', 140.02)	3412.48 (A', 266.69)	3424.11 (A', 226.71)

II.3.5. Etude de la stabilité des trois structures phosphaboranes $P_2B_{10}H_{10}$

La réaction entre la structure boranes ouverte ou hydroborate anions avec halogénures du phosphore dans la présence de l'agents dehydrohalogenation, résulte en l'isolement des premiers types, des phosphaboranes et phosphacarboranes, cette méthode a été développé par Peu et Todd plusieurs année passées [43]. Les Phosphaboranes sont découverts juste après les clusters carboranes, leur diversité structurale rend ces composés parmi les classes les plus développées des espèces heteroborane. En prend en compte les nombre des électrons de phosphore [44] et le principe de l'isolobal [45], on constate qu'il y a deux types essentiels de phosphaboranes. Ce qui contiennent une cage du phosphore neutre, ou le sommet possède une paire de l'électron, c'est des analogues du carboranes ou l'atome de phosphore se située au sommet contribue trois électrons pour constituée les liaisons comme fait l'isolobal groupe CH. Par contraste, le deuxième type de phosphaboranes est ceux qui obtenus des atomes de phosphore qui sont attachés à un substituent de l'exopolyédre et donc contribue quatre électrons dans le squelette pour formés leurs liaisons (comme fait, par exemple, NH).

Dans cette étude nous intéressons aux clusters neutres, ou il possède un nombre total d'électrons de valence égal à 50 électrons de valence.

II.3.5.1. Résultats et discussions

Toutes les grandeurs énergétiques obtenues dans nos calculs sont présentées dans le tableau II-22. Il est intéressant de comparer les énergies relatives des trois isomères, et de voir la géométrie la plus stable, d'après nos résultats on constate que la géométrie *a* est la plus stable et que la géométrie *c* est la moins stable avec une différence d'énergie entre eux égale a 6.41 Kcal/mol, l'énergie entre la géométrie *a* et *b* est de l'ordre de 1.93Kcal/mol, on remarque que les deux atomes de phosphore privilégient les positions para, ou ils sont situées dans des positions plus éloigner, cette résultat est en accord avec l'ordre de stabilité et la règle de Williams et collaborateur[22-24].

Les écarts énergétiques ne favorisent pas cet ordre de stabilité.

Tableau II-22 : grandeurs énergétiques des trois isomères du cluster $P_2B_{10}H_{10}$, obtenus en méthode DFT/B3LYP//6-31G*

Grandeurs énergétiques	méthode	Géométrie a 1,12- $P_2B_{10}H_{10}$ (D_{5d})	Géométrie b 1,7- $P_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})	Géométrie c 1,2- $P_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})
ΔE (Kcal/mol)	B3LYP /6-31G*	0	1.93	6.41
Ecart HOMO/LUMO (eV)	B3LYP /6-31G*	6.19	6.59	6.27

Nous avons consigné dans le tableau **II-23**, les longueurs de liaisons des trois isomères du cluster $P_2B_{10}H_{10}$, l'analyse des résultats montre une longueur de liaisons P-B de la géométrie **a** de l'ordre de 2.044Å, dans la géométrie **b** cette longueur s'allonge vers des valeurs estimés entre 2.035 et 2.050Å, selon la position des atomes de bores par rapport aux atomes de phosphore, témoigner par des valeurs de population de recouvrement estimés entre 0.147 et 0.164.

Dans la géométrie **c** la distance paraît plus longue évaluée a une valeur égale a 2.116Å dont les atomes de bore sont proche voisins a celle de phosphore, ces résultats indique que l'interaction entre les orbitales p diffuses de l'atome de phosphore et les orbitales π de l'anneau $B_{12}H_{12}$ est faible. Il est signalé par Jemmis et collaborateurs [46], que la présence des deux atomes de P dans les géométries meta et ortho provoque une distorsion considérable du squelette de l'icosaèdre [$B_{12}H_{12}^{2-}$], dans la géométrie **a** considéré la plus stable les distances B-B intra et inter-plan sont témoignées par des valeurs identiques estimées aux valeurs 1.850Å et 1.761Å respectivement, jugée par des valeurs de populations de recouvrement de l'ordre de 0.224 et 0.207 respectivement, toutes les longueurs de liaison B-H sont presque identique de l'ordre 1.187Å dans les trois géométrie avec une différence de l'ordre de 10^{-3} Å.

Des stabilités relatives de closo- diphosphaboranes $P_2B_{10}H_{10}$ suggère que la stabilité des trois isomères devrait suivre l'ordre 1,12 > 1,7 > 1,2, lequel, est confirmé par une stabilité thermodynamique [47a].

Nos résultats sont comparables par celles trouvées dans la littérature [47b] et en accord avec l'ordre de stabilité.

Tableau II-23 : longueurs de liaisons des trois espèces 1.2-, 1.7-, et 1.12- $P_2B_{10}H_{10}$ obtenus au moyen de la méthode “ DFT ” avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant la base 6-31G*

	Distance	B3LYP/6-31G* [a]
Géométrie a 1,12- $P_2B_{10}H_{10}$ (D_{5d})	P1-B3, P12-B7	2,044
	B-B	1,850
	B3-B11	1,761
	B-H	1,187
Géométrie b 1,7- $P_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})	P1-B3, P1-B5, P7-B11, P7-B8	2,052
	P1-B4, P7-B12	2,050
	P1-B2, P1-B6, P7-B2, P7-B6	2,035
	B4-B5, B4-B3, B11-B12, B12-B8	1,842
	B2-B3, B5-B6, B11-B6, B2-B8	1,818
	B2-B6	1,930
	B11-B10, B8-B9, B3-B9, B10-B5	1,780
	B10-B9,	1,795
	B9-B12, B10-B12, B9-B4, B4-B10	1,773
	B5-B11, B8-B3	1,746
	B8-H18, B5-H16, B3-H14, B11-H21	1,187
	B12-H22, B4-H15	1,187
	B9-H19, B10-H20	1,187
	B2-H13, B6-H17	1,186
Géométrie c 1,2- $P_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})	P1-P2	2,327
	B10-B6, B5-B9, B5-B11, B12-B6	1,833
	P2-B6, P2-B5, P1-B5, P1-B6	2,116
	B9-B10, B11-B12	1,846
	P1-B10, P1-B9, P2-B11, P2-B12	2,027
	B12-B7, B8-B11, B9-B8, B7-B10	1,776
	B7-B3, B3-B8, B8-B4, B7-B4	1,790
	B8-B5, B6-B7	1,761
	B3-B4	1,779
	B4-B12, B4-B11, B3-B9, B10-B3	1,777
	B5-H15, B6-H16	1,188
	B12-H22, B11-H21, B8-H18, B9-H19, B10-H20, B7-H17	1,188
	B3-H13, B4-H14	1,188

Tableau II-24 : Populations de recouvrement des trois espèces ortho-, meta-, et para- $P_2B_{10}H_{10}$

Géométrie a 1,12- $P_2B_{10}H_{10}$ (D_{5d})		Géométrie b 1,7- $P_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})		Géométrie c 1,2- $P_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})	
liaison	valeur	liaison	valeur	liaison	valeur
P-B	0,168	P1-B3, P1-B5, P7-B11, P7-B8	0,164	P1-P2	0,092
(B-B)P1	0,224	P1-B4, P7-B12	0,159	B10-B6, B5-B9, B5-B11, B12-B6	0,235
(B-B)P2	0,224	P1-B2, P1-B6, P7-B2, P7-B6	0,147	P2-B6, P2-B5, P1-B6, P1-B5	0,143
BP1-BP2	0,207	B4-B3, B4-B5, B11-B12, B12-B8	0,263	B9-B10, B11-B12	0,269
		B2-B3, B5-B6, B11-B6, B2-B8	0,223	P1-B10, P1-B9, P2-B11, P2-B12	0,123
		B2-B6	0,220	B12-B7, B8-B11, B9-B8, B7-B10	0,225
		B11-B10, B8-B9, B3-B9, B10-B5	0,228	B7-B3, B3-B8, B8-B4, B7-B4	0,249
		B10-B9,	0,251	B8-B5, B6-B7	0,133
		B9-B12, B10-B12, B9-B4, B4-B10	0,228	B3-B4	0,249
		B5-B11, B8-B3	0,188	B4-B12, B4-B11, B3-B9, B10-B3	0,220

Une analyse détaillée des valeurs des charges nettes montre que les atomes de phosphore dans les trois isomères sont situés dans les sites où il y a des charges positives, ce résultat n'est pas en accord avec la règle de la stabilisation de charge topologique, ce qu'il explique la limite de l'utilisation de cette règle dans le cas où les hétéroatomes possèdent plus d'orbitales diffuses que le bore et ont une taille plus grande.

Et de même on remarque que les atomes de bore dans la géométrie **a** la plus stable, portent des charges identiques d'un signe négative, en revanche dans les deux autres géométries **b** et **c**, les charges des atomes de bore varient entre le signe positive et négative selon la valeur de population de recouvrement, qui conduit à une déstabilisation de ces derniers.

Tableau II-25 : Charges nettes de Mulliken des trois isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12- $P_2B_{10}H_{10}$, calculées en méthode B3LYP//6-31G*

Géométrie a 1,12- $P_2B_{10}H_{10}$ (D_{5d})		Géométrie b 1,7- $P_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})		Géométrie c 1,2- $P_2B_{10}H_{10}$ (C_{2v})	
atome	charge	atome	charge	atome	charge
P1, P12	0,304	P1, P7	0,313	P1, P2	0,284
B	-0,103	B4, B12	-0,116	B3, B4	0,006
H	0,042	B2, B6	-0,208	B5, B6	-0,226
		B9, B10	0,026	B7, B8	0,042
		B3, B5, B8, B11	-0,112	B9, B10, B11, B12	-0,135
		H15, H22	0,036	H13, H14	0,021
		H13, H17	0,056	H15, H16	0,058
		H19, H20	0,026	H17, H18	0,027
		H14, H18, H16, H21	0,045	H19, H20 H21, H22	0,049

Tableau II-26 : Modes normaux de vibrations en cm^{-1} et intensités en IR en Km/mol des trois isomères du cluster $\text{P}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, obtenus en méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G*

1,12-$\text{P}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (D_{5d})	337,90 ($\text{A}_u, 4,78$)	337,97 ($\text{B}_u, 4,83$)	458,91 ($\text{B}_u, 0,03$)	546,92 ($\text{B}_u, 35,99$)	549,12 ($\text{A}_u, 0$)
	607,99 ($\text{B}_u, 3,81$)	609,67 ($\text{A}_u, 4,01$)	664,79 ($\text{B}_u, 0,5$)	755,42 ($\text{A}_u, 12,43$)	757,09 ($\text{B}_u, 12,57$)
	862,93 ($\text{A}_u, 0$)	916,18 ($\text{A}_u, 0,49$)	949,72 ($\text{A}_u, 0$)	1026,92 ($\text{A}_u, 3,79$)	1046,12 ($\text{B}_u, 21,67$)
	2705,83 ($\text{B}_u, 0,15$)	2706,08 ($\text{A}_u, 0$)	2709,30 ($\text{B}_u, 80,10$)	2717,10 ($\text{B}_u, 243,59$)	2717,23 ($\text{A}_u, 243,49$)
ZPE (Kcal/mol)	91,536				
1,7- $\text{P}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (C_{2v})	324,40 ($\text{A}_1, 1,21$)	444,43 ($\text{B}_1, 8,60$)	448,80 ($\text{A}_1, 5,69$)	626,38 ($\text{B}_1, 5,57$)	654,58 ($\text{B}_2, 3,14$)
	676,25 ($\text{B}_1, 6,32$)	715,48 ($\text{A}_1, 4,69$)	755,10 ($\text{A}_1, 6,42$)	761,14 ($\text{B}_2, 8,60$)	943,05 ($\text{B}_2, 2,59$)
	1035,83 ($\text{A}_1, 7,30$)	1042,12 ($\text{B}_1, 12,22$)	2697,78 ($\text{B}_2, 7,08$)	2699,65 ($\text{A}_1, 18,98$)	2705,71 ($\text{A}_1, 17,59$)
	2709,13 ($\text{B}_2, 45,85$)	2709,47 ($\text{B}_1, 134,27$)	2715,17 ($\text{A}_1, 165,47$)	2716,44 ($\text{B}_2, 188,01$)	2721,31 ($\text{A}_1, 3,20$)
ZPE (Kcal/mol)	91,478				
1,2- $\text{P}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (C_{2v})	303,38 ($\text{A}_2, 0$)	359,21 ($\text{B}_1, 4,11$)	465,33 ($\text{A}_1, 4,81$)	629,50 ($\text{B}_1, 6,17$)	729,69 ($\text{A}_1, 14,12$)
	737,00 ($\text{B}_2, 12,98$)	775,29 ($\text{B}_1, 6,24$)	921,79 ($\text{B}_2, 7,66$)	927,27 ($\text{B}_1, 3,26$)	933,17 ($\text{A}_1, 2,17$)
	942,24 ($\text{B}_1, 6,36$)	1027,89 ($\text{B}_2, 1,76$)	1032,35 ($\text{B}_1, 5,81$)	1040,37 ($\text{A}_1, 17,30$)	2698,36 ($\text{A}_1, 39,45$)
	2701,34 ($\text{B}_2, 108,04$)	2704,21 ($\text{B}_1, 179,76$)	2711,49 ($\text{A}_1, 123,99$)	2723,65 ($\text{B}_2, 128,74$)	2724,31 ($\text{A}_1, 0,16$)
ZPE (Kcal/mol)	91,453				

D'après les valeurs des fréquences données dans le tableau **II-26**, nous remarquons que dans les trois géométries **a**, **b** et **c**, les fréquences sont toutes réelles. Indiquant que les géométries correspondent à un état stationnaire.

Comme le montre la figure **II-11**, Dans les trois géométries, le pic le plus intense à une valeur de 243.59 Km/mol dans la géométrie **a** et correspond à l'élongation B-H qui est égale à 2717.1 cm^{-1} . Les valeurs des intensités les plus élevées des géométries **b** et **c** sont respectivement égales à 188.01 Km/mol et 128.74 Km/mol . Les modes de déformation de la cage ne sont pas identifiés.

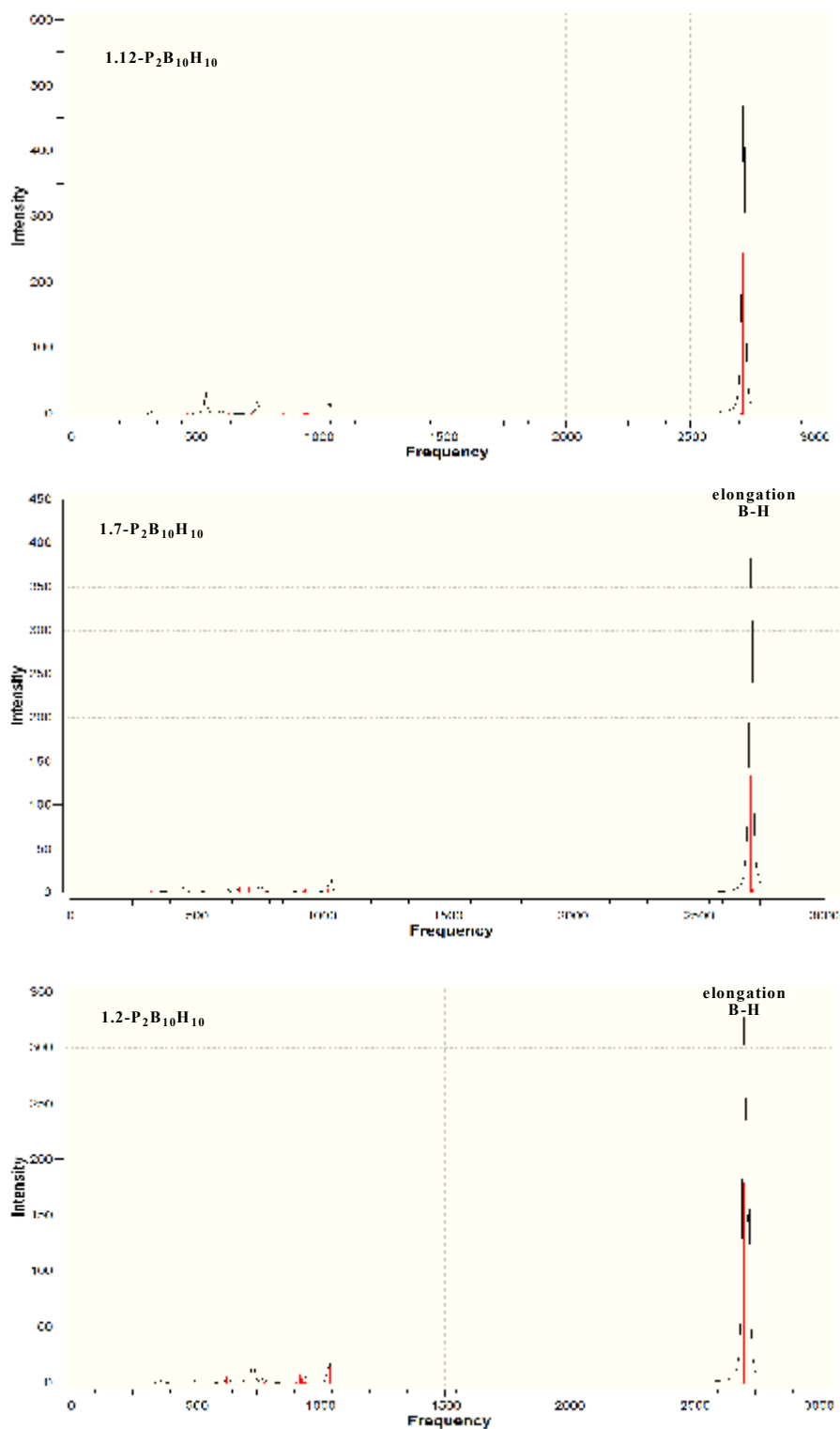


Figure II-11 : spectres théoriques vibrationnels des trois isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12- $P_2B_{10}H_{10}$ obtenues en méthode DFT/B3LYP//6-31G*

II.3.6. Etude de la stabilité des trois structures phosphaboranes dianions $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$

Comme le cas de l'azaborane, les atomes de phosphore est liés aux atomes d'hydrogènes ou le cluster $P_2B_{10}H_{10}$ devient un cation porte deux charges positives de formule $P_2B_{10}H_{12}^{+2}$, ce qui nous permet de déterminer l'effet de l'ajout des deux hydrogènes sur la stabilité des trois géométries.

II.3.6.1. Résultats et discussions

Toutes les grandeurs énergétiques sont rassemblés dans le tableau II-27, en utilisant la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G*.

Tableau II-27 : grandeurs énergétiques (énergie relative en Kcal/mol et écart HOMO/LUMO en eV) des trois géométries 1.2-, 1.7-, et 1.12- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$

Grandeurs énergétiques	méthode	Géométrie a 1,12- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (D_{5d})	Géométrie b 1,7- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})	Géométrie c 1,2- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})
ΔE (Kcal/mol)	B3LYP /6-31G*	0	8.71	32.95
Ecart HOMO/LUMO (eV)	B3LYP /6-31G*	7.26	6.40	5.88

D'après nos résultats, on constate que la conformation **a** avec la symétrie D_{5d} est la plus stable, les différences d'énergies entre cette géométrie et les autres géométries **b** et **c** qui sont considérées moins stables, sont respectivement, 8.71 et 32.95 Kcal/mol. On remarque que les atomes de phosphore privilégient les positions les plus éloignées, dans notre cas position para, à cause de leur grande taille et du nombre important d'orbitales diffuses que l'atome de bore.

Le tableau ci-dessous montre les distances interatomiques des trois espèces, l'analyse des résultats de ce tableau indique que les distances dans la géométrie **a**, qui est la plus stable, paraissent identiques, les distances P-B=2.00 Å, les distances B-B intra-atomiques=1.942 Å, les distances B-B interatomiques= 1.765 Å, et enfin les distances P-H et B-H=1.405 et 1.182 Å respectivement. Ces liaisons correspondent à des populations de recouvrements mentionnées dans le tableau II-29, on constate que les valeurs correspondantes aux liaisons B-B intra- et interatomiques varient entre 0.139 et 0.238 indiquant la présence d'une grande interaction B-B, qui mène la géométrie à une grande stabilité, et qui explique la rigidité de la cage de phosphaborane.

Tableau II-28 : comparaison des distances interatomiques des trois géométries du cluster $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$, obtenus en méthode DFT/B3LYP//6-31G*

	Distance	B3LYP/6-31G* [a]
Géométrie a 1,12- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (D_{5d})	P1-B3, P12-B7	2.000
	B-B	1.942
	B3-B11	1.765
	P-H	1.405
	B-H	1.182
Géométrie b 1,7- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})	P1-B3, P1-B5, P7-B11, P7-B8	2.029
	P1-B4, P7-B12	2.004
	P1-B2, P1-B6, P7-B2, P7-B6	2.012
	B4-B3, B4-B5, B11-B12, B12-B8	1.911
	B2-B3, B5-B6, B11-B6, B2-B8	1.849
	B2-B6	2.308
	B11-B10, B8-B9, B3-B9, B10-B5	1.791
	B10-B9,	1.810
	B9-B12, B10-B12, B9-B4, B4-B10	1.785
	B5-B11, B8-B3	1.769
	P1-H13, P7-H19	1.407
	B11-H23, B8-H20, B5-H17, B3-H15	1.183
	B4-H16, B12-H24	1.181
	B9-H21, B10-H22 B2-H13, B6-H18	1.182
Géométrie c 1,2- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})	P1-P2	2.260
	B10-B6, B5-B9, B5-B11, B12-B6	1.911
	P2-B6, P2-B5, P1-B5, P1-B6	2.149
	B9-B10, B11-B12	1.948
	P1-B10, P1-B9, P2-B11, P2-B12	1.984
	B12-B7, B8-B11, B9-B8, B7-B10	1.790
	B7-B3, B3-B8, B8-B4, B7-B4	1.802
	B8-B5, B6-B7	1.760
	B3-B4	1.779
	B4-B12, B4-B11, B3-B9, B10-B3	1.788
	P1-H13, P2-H14	1.413
	B5-H17, B6-H18	1.182
	B9-H21, B12-H24, B11-H23, B10-H22, B8-H20, B7-H19	1.184
	B3-H15, B4-H16	1.183

Ces valeurs varient dans les deux autres géométries **b** et **c**, qui sont considérées les moins stables, des valeurs de populations de recouvrements des liaisons B3-B4 pour la géométrie ortho- et B12-B9, B12-B10 pour le meta- qui sont respectivement de l'ordre de 0.251 et 0.234 mettent en évidence de fortes interactions entre les atomes de bore qui sont situés aux positions plus loin que l'atome de phosphore, correspondantes à des distances interatomique égale respectivement à 1.779 Å et 1.785 Å. Un raccourcissement des distances dans les deux géométries est remarquable aux voisinages des atomes de phosphore. Une faible interaction illustrée dans les distances P-B qui varient de 2.004 Å jusqu'à 2.149 Å pour les deux géométries avec des populations de recouvrements situées entre 0.083 et 0.198, on enregistre aussi une très faible interaction entre les atomes de phosphore dans la conformation ortho-, qui a une valeur de population de recouvrement estimée à 0.065.

Tableau II-29 : Populations de recouvrement des trois espèces ortho-, meta-, et para- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$

géométrie a 1,12- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (D_{5d})		géométrie b 1,7- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})		géométrie c 1,2- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})	
liaison	valeur	liaison	valeur	liaison	valeur
P-B	0.199	P1-B3, P1-B6, P7-B11, P7-B8	0.142	P1-P2	0.065
(B-B)P1	0.139	P1-B4, P7-B12	0.159	B10-B6, B5-B9, B5-B11, B12-B6	0.176
(B-B)P2	0.139	P1-B6, P1-B2, P7-B4, P7-B5	0.198	P2-B6, P2-B5, P1-B6, P1-B5	0.086
BP1-BP2	0.238	B4-B3, B4-B5, B11-B12, B12-B8	0.195	B9-B10, B11-B12	0.198
		B2-B3, B5-B6, B11-B6, B2-B8	0.150	P1-B10, P1-B9, P2-B11, P2-B12	0.083
		B2-B6	0.044	B12-B7, B8-B11, B9-B8, B7-B10	0.215
		B11-B10, B8-B9, B6-B9, B10-B3	0.211	B7-B3, B3-B8, B8-B4, B7-B4	0.234
		B10-B9,	0.216	B8-B5, B6-B7	0.167
		B9-B12, B10-B12, B9-B4, B4-B10	0.234	B3-B4	0.251
		B5-B11, B8-B3	0.231	B4-B12, B4-B11, B3-B9, B10-B3	0.209

En supervisant les valeurs des charges nettes de Mulliken, on constate que les charges portées par les atomes de phosphore sont positives dans les trois conformations, estimées à 0.346 dans la géométrie **a**, en revanche tous les atomes de bore portent des charges négatives qui sont estimées à -0.114, ces résultats ne sont pas en accord avec la règle de la stabilisation de la charge topologique, où les hétéroatomes (atomes de phosphore) ne sont pas situés dans les positions où

la charge négative est plus élevée, donc la prévision de l'ordre de stabilité n'est pas basée sur la règle de la stabilisation de charge topologique à cause de la grande taille de l'atome de phosphore mais au population de recouvrement. Ce résultat montre la limite de la règle de la stabilisation de la charge topologique.

Tableau II-30 : charges nettes de Mulliken des trois géométries du cluster $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$

Géométrie a 1,12- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (D_{5d})		Géométrie b 1,7- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})		Géométrie c 1,2- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})	
atome	charge	atome	charge	atome	charge
P1, P12	0.346	P1, P7	0.338	P1, P2	0.328
B	-0.114	B4, B12	-0.105	B3, B4	-0.025
H	0.201	B2, B6	-0.149	B5, B6	-0.179
H13, H24	0.220	B9, B10	-0.050	B7, B8	-0.055
		B3, B5, B8, B11	-0.128	B9, B10, B11, B12	-0.146
		H13, H19	0.223	H13, H14	0.228
		H16, H24	0.194	H15, H16	0.176
		H14, H18	0.206	H17, H18	0.209
		H21, H22, H15, H17	0.184	H19, H20	0.189
		H20, H23	0.208	H21, H24	0.114

Le tableau **II-31** montre les modes normaux de vibrations des trois géométries du cluster.

Ces résultats de calcul indiquent que pour les trois géométries, toutes les fréquences sont réelles, suggérant que chacune de ces géométries représente un état stationnaire.

La bande calculée la plus intense est observée à 2549.38 cm^{-1} et correspond au mode d'élongation de la liaison P-H dans la géométrie **a** avec l'intensité de 189.90 Km/mol et une symétrie de B_u .

Tableau II-31 : Modes normaux de vibrations et intensités en IR des trois espèces du cluster $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ obtenus en méthode B3LYP//6-31G*

1,12- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (D_{5d})	313.95 (A_u , 6.44)	385.55 (A_u , 0)	516.03 (B_u , 29.46)	520.52 (A_u , 0)	536.13 (A_u , 2.35)
	582.75 (B_u , 2.99)	723.82 (B_u , 14.23)	724.25 (A_u , 14.15)	752.16 (B_u , 5.32)	752.66 (A_u , 5.50)
	805.69 (A_u , 0)	883.99 (B_u , 0.01)	908.84 (A_u , 0)	1001.79 (B_u , 0)	1007.46 (B_u , 4.57)
	2549.38 (B_u , 189.90)	2764.63 (B_u , 2.46)	2765.62 (B_u , 0.01)	2769.53 (A_u , 2.45)	2769.93 (A_g , 0)
	100.524				
1,7- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})	212.66 (A_1 , 0.37)	349.95 (A_2 , 0)	409.89 (B_2 , 4.89)	550.72 (B_1 , 4.13)	559.00 (B_2 , 7.09)
	623.52 (B_2 , 3.32)	671.01 (A_1 , 4.23)	711.92 (B_1 , 12.71)	733.21 (A_1 , 8.40)	741.98 (B_1 , 9.03)
	856.46 (B_1 , 5.33)	879.13 (B_1 , 8.99)	1001.62 (A_1 , 0.9)	1005.56 (B_2 , 2.42)	2532.24 (B_2 , 122.24)
	2532.73 (A_1 , 40.73)	2753.14 (A_2 , 0)	2756.49 (B_1 , 3.95)	2772.29 (A_1 , 5.92)	2773.30 (B_1 , 1.68)
	100.158				
1,2- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ (C_{2v})	233.96 (A_1 , 0.26)	341.23 (B_1 , 8.91)	485.55 (B_1 , 1.50)	515.58 (B_2 , 1.79)	527.21 (B_2 , 4.54)
	7690.76 (A_1 , 16.26)	703.33 (B_1 , 12.34)	753.41 (B_2 , 9.15)	836.52 (B_1 , 13.58)	866.82 (B_1 , 8.43)
	879.52 (B_2 , 14.05)	913.32 (B_1 , 7.44)	1002.24 (A_1 , 9.55)	2477.08 (B_2 , 46.44)	2479.31 (A_1 , 100.62)
	2735.62 (B_1 , 0.09)	2746.59 (B_2 , 4.90)	2749.02 (B_2 , 3.15)	2751.69 (A_1 , 3.16)	2775.92 (B_1 , 2.01)
	98.959				

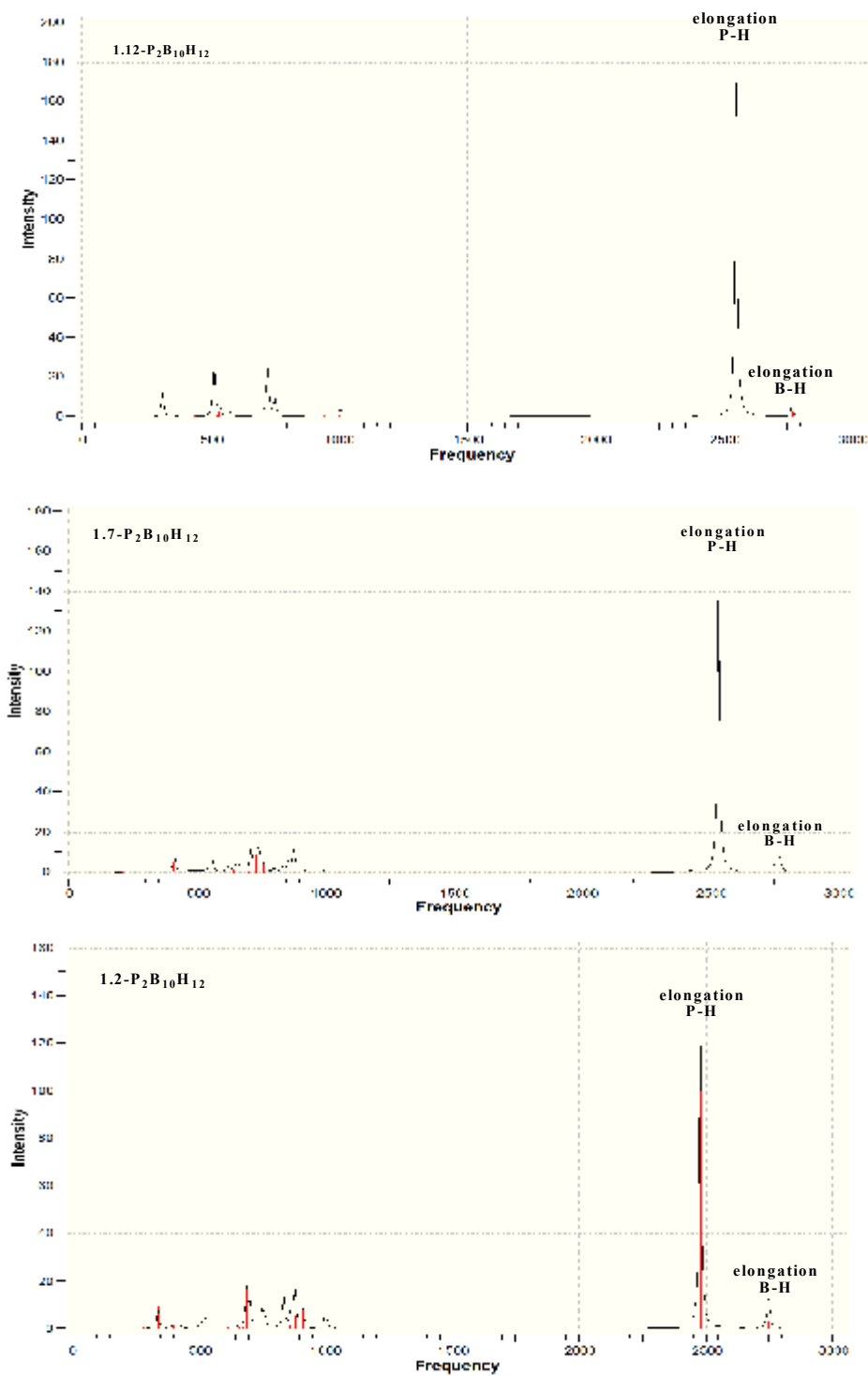


Figure II-12: Spectres théoriques vibrationnels des trois géométries **a**, **b** et **c** obtenues en méthode DFT/B3LYP//6-31G*

II.3.7. Etude de la stabilité des trois isomères silaboranes dianions $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$

Nous avons effectué le calcul de la structure électronique en utilisant la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G*, et nous avons également optimisé la géométrie en considérant les trois conformations possibles. La première de symétrie D_{5d} , la deuxième de symétrie C_{2v} en position meta, et la dernière est celle en position ortho de symétrie C_{2v} .

La formation des clusters hétéroborane, est considérée comme une compatibilité des anneaux de cage et les hétéroatomes, tandis que la cage cluster $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ est considérée comme résultant de l'interaction de l'anneau B_nH_n avec les deux atomes de silicium.

Le changement des atomes de carbone dans les carboranes par celles de silicium avec leurs grandes tailles et des orbitales de valences plus diffusée, conduit a une changement des longueurs de liaisons ainsi de sa réactivité[48].

II.3.7.1. Résultats et discussions

Dans le tableau ci-dessous, nous avons regroupées toutes les grandeurs énergétiques des trois conformations.

Tableau II-32 : grandeurs énergétiques (énergie relative en Kcal/mol et l'écart énergétique HOMO/LUMO en eV) des trois isomères du cluster $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$

Grandeurs énergétiques	méthode	Géométrie a 1,12- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (D5d)	Géométrie b 1,7- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (C2v)	Géométrie c 1,2- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (C2v)
ΔE (Kcal/mol)	B3LYP /6-31G*	0	0.81	2.61
écart HOMO/LUMO (eV)	B3LYP /6-31G*	7.68	7.61	6.89

L'analyse de ces résultats, montre que la géométrie **a** est parait la plus stable, avec une légère différence avec la géométrie **b** qui est moins stable évaluée a 0.81Kcal/mol.

Cette différence augmente a une valeur égale a 2.61Kcal/mol entre la géométrie **a** et **c**, cette dernière est considérée la moins stable.

Nos résultats des distances inetratomiques et de la population de recouvrement sont présentés dans les tableaux **II-33** et **II-34**

Tableau II-33 : distances interatomiques en Å des trois espèces 1.2-, 1.7-, et 1.12- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$

	Distance	B3LYP/6-31G* [a]
Géométrie a 1,12-Si₂B₁₀H₁₂ (D_{5d})	Si1-B3, Si12-B7	2.037
	B-B	1.889
	B3-B11	1.765
	Si-H	1.466
	B-H	1.189
Géométrie b 1,7-Si₂B₁₀H₁₂ (C_{2v})	Si1-B3, Si1-B5, Si7-B11, Si7-B8	2.046
	Si1-B4, Si7-B12	2.033
	Si1-B2, Si1-B6, Si7-B2, Si7-B6	2.034
	B4-B5, B4-B3, B11-B12, B12-B8	1.873
	B2-B3, B5-B6, B11-B6, B2-B8	1.850
	B2-B6	2.039
	B11-B10, B8-B9, B3-B9, B10-B5	1.785
	B10-B9,	1.799
	B9-B12, B10-B12, B9-B4, B4-B10	1.873
	B5-B11, B8-B3	1.766
	Si1-H13, Si7-H19	1.468
	B11-H23, B8-H20, B5-H17, B3-H15	1.190
	B4-H16, B12-H24	1.189
	B9-H21, B10-H22 B2-H14, B6-H18	1.188
Géométrie c 1,2-Si₂B₁₀H₁₂ (C_{2v})	Si1-Si2	2.312
	B10-B6, B5-B9, B5-B11, B12-B6	1.863
	Si2-B6, Si2-B5, Si1-B5, Si1-B6	2.140
	B9-B10, B11-B12	1.891
	Si1-B10, Si1-B9, Si2-B11, Si2-B12	2.026
	B12-B7, B8-B11, B9-B8, B7-B10	1.776
	B7-B3, B3-B8, B8-B4, B7-B4	1.789
	B8-B5, B6-B7	1.777
	B3-B4	1.779
	B4-B12, B4-B11, B3-B9, B10-B3	1.776
	Si1-H13, Si2-H14	1.471
	B5-H17, B6-H18	1.189
	B9-H21, B10-H22, B11-H23, B12-H24	1.190
	B8-H20, B7-H19 B3-H15, B4-H16	1.188

Il est clair d'après ces résultats, de constater que la géométrie **a** est la plus stable, on remarque une répartition des populations de recouvrement identique de l'ordre de 0.2 sur les longueurs de liaisons B-B inter et intra-plan qui sont de l'ordre 1.765Å et 1.889 Å respectivement.

Comparant ces résultats avec celles obtenus pour l'icosaèdre B₁₂H₁₂, on constate qu'il y a une distorsion dans la cage, pour adopter un squelette polyèdre rigide.

Dans la géométrie **b**, on note des distances B-B qui se varient selon la position des atomes de bore, une longueur de liaison entre les atomes B2-B6 paraît très longue de l'ordre de 2.037Å par rapport à la distance optimale (1.781Å) [49] avec une population de recouvrement égale à 0.161, cette distance se raccourcit vers une valeur égale à 1.766Å et une valeur de population de recouvrement de l'ordre de 0.240.

Pour la géométrie **c** une distance entre Si-Si qui est égale 2.312Å est moins grande par rapport à la distance optimale (2.34Å) [49], cette valeur permet de réduire l'interaction orbitales entre les deux atomes de silicium, et qui explique une faible valeur de population de recouvrement 0.059, les distances B-B dans cette géométrie sont comprises entre 1.776Å et 1.863Å, et des populations de recouvrement de l'ordre de 0.179 et 0.249.

Tableau II-34 : populations de recouvrement des trois géométries du cluster Si₂B₁₀H₁₂

Géométrie a 1,12-Si ₂ B ₁₀ H ₁₂ (D _{5d})		Géométrie b 1,7-Si ₂ B ₁₀ H ₁₂ (C _{2v})		Géométrie c 1,2-Si ₂ B ₁₀ H ₁₂ (C _{2v})	
liaison	valeur	liaison	valeur	liaison	valeur
Si-B	0.229	Si1-B3, Si1-B5, Si7-B11, Si7-B8	0.175	Si1-Si2	0.059
(B-B)P1	0.200	Si1-B4, Si7-B12	0.211	B10-B6, B5-B9, B5-B11, B12-B6	0.232
(B-B)P2	0.200	Si1-B2, Si1-B6, Si7-B2, Si7-B6	0.217	Si2-B6, Si2-B5, Si1-B6, Si1-B5	0.149
BP1-BP2	0.256	B4-B3, B4-B5, B11-B12, B12-B8	0.233	B9-B10, B11-B12	0.225
		B2-B3, B5-B6, B11-B6, B2-B8	0.214	Si1-B10, Si1-B9, Si2-B11, Si2-B12	0.176
		B2-B6	0.161	B12-B7, B8-B11, B9-B8, B7-B10	0.233
		B11-B10, B8-B9, B3-B9, B10-B5	0.236	B7-B3, B3-B8, B8-B4, B7-B4	0.244
		B10-B9,	0.227	B8-B5, B6-B7	0.197
		B9-B12, B10-B12, B9-B4, B4-B10	0.249	B3-B4	0.249
		B5-B11, B8-B3	0.240	B4-B12, B4-B11, B3-B9, B10-B3	0.239

Le résultat obtenu dans nos calculs est en bon accord avec la règle de Williams et collaborateurs [22-24] et qui donne la préférence de la géométrie a d'être la plus stable, notons que les distances B-H s'avèrent identiques dans les trois géométries avec une très faible variation de l'ordre de 10^{-3} Å.

Les résultats dans le tableau sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [50].

Nous avons consigné dans le tableau II-35. Les charges nettes de Mulliken obtenues au moyen de la méthode DFT/B3LYP en utilisant la base 6-31G*

Tableau II-35 : Charges nettes de Mulliken des trois isomères ortho-, meta-, et para- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$

Géométrie a 1,12- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (D_{5d})		Géométrie b 1,7- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (C_{2v})		Géométrie c 1,2- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (C_{2v})	
atome	charge	atome	charge	atome	charge
Si1, Si12	0.168	Si1, Si7	0.169	Si1, Si2	0.159
B	-0.068	B4, B12	-0.083	B3, B4	0.005
H	0.028	B2, B6	-0.145	B5, B6	-0.152
H13, H24	0.031	B9, B10	0.015	B7, B8	0.014
		B3, B5, B8, B11	-0.069	B9, B10, B11, B12	-0.098
		H13, H19	0.034	H13, H14	0.034
		H16, H24	0.026	H15, H16	0.013
		H14, H18	0.046	H17, H18	0.036
		H21, H22, H15, H17	0.014	H19, H20	0.015
		H20, H23	0.031	H21, H24	0.035

Une analyse détaillée des résultats montre que dans les trois conformations du cluster $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, les atomes de silicium portent des charges positives parce que le silicium est un élément plus électropositif que l'atome de bore, dans la géométrie a qui est la plus stable toutes les atomes de bore portent une valeur négative, les charges sur les atomes de silicium dans les deux géométries a et b paraissent presque égales avec une différence de l'ordre de 10^{-3} , ce qui explique la faible différence entre les énergies des deux isomères.

D'après ces résultats nous ne pouvons pas déterminer l'ordre de stabilité de $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, dans ce cas, nous allons nous baser sur le principe de recouvrement orbitalaire et non pas sur la règle de la stabilisation de charges topologiques pour prévoir l'ordre de stabilité du cluster.

Les résultats des calculs des fréquences des modes normaux de vibrations sont représentés dans le tableau II-36.

Tableau II-36 : Modes normaux de vibrations et intensités en IR des trois espèces du cluster $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ obtenus en méthode B3LYP//6-31G*

1,12- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (D_{5d})	334.58 (A_u , 13.25)	335.32 (B_u , 13.25)	531.93 (, 58.88)	559.67 (A_u , 5.85)	560.06 (B_u , 5.92)
	621.51 (B_u , 4.73)	690.76 (A_u , 10.34)	691.18 (B_u , 10.63)	758.79 (A_u , 19.12)	759.17 (B_u , 18.91)
	928.25 (B_u , 0)	952.53 (A_u , 0.01)	1024.22 (B_u , 3.50)	1031.62 (A_u , 29.84)	1033.23 (B_u , 29.78)
	2351.73 (B_u , 89.60)	2679.22 (B_u , 0.3)	2682.17 (B_u , 114.96)	2690.25 (B_u , 250.04)	2690.38 (A_u , 250.26)
ZPE (Kcal/mol)	100.757				
1,7- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (C_{2v})	273.74 (A_1 , 2.11)	426.86 (A_1 , 14.94)	434.69 (B_2 , 17.02)	611.47 (B_2 , 13.46)	623.29 (B_1 , 10.71)
	673.37 (B_1 , 11.99)	680.28 (B_2 , 12.20)	747.87 (A_1 , 11.98)	902.15 (B_2 , 12.81)	1028.06 (B_1 , 25.53)
	1030.88 (A_1 , 19.96)	2342.17 (B_2 , 78.06)	2342.65 (A_1 , 27.59)	2677.91 (A_1 , 44.12)	2680.14 (B_2 , 20.21)
	2684.98 (B_1 , 52.16)	2686.57 (A_1 , 50.23)	2688.13 (B_2 , 124.62)	2692.45 (B_1 , 190.83)	2702.48 (A_1 , 114.10)
ZPE (Kcal/mol)	100.655				
1,2- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (C_{2v})	298.54 (A_2 , 0)	352.11 (B_2 , 14.38)	579.07 (B_2 , 13.15)	671.65 (B_2 , 11.06)	682.49 (B_1 , 26.30)
	722.42 (A_1 , 12.35)	865.80 (B_1 , 10.58)	901.17 (B_2 , 10.02)	1031.16 (B_1 , 20.06)	1032.49 (A_1 , 21.47)
	1038.06 (B_2 , 21.45)	2322.21 (B_2 , 35.11)	2325.46 (A_1 , 65.70)	2675.60 (B_1 , 17.27)	2679.54 (B_2 , 107.86)
	2688.07 (B_1 , 12.87)	2693.28 (B_2 , 87.42)	2693.89 (A_1 , 53.71)	2696.38 (B_1 , 219.12)	2705.82 (A_1 , 106.47)
ZPE (Kcal/mol)	100.725				

L'examen du tableau II-36., monte que les valeurs des fréquences, sont toutes réelles, indiquant que toutes les géométries correspondent à des états stationnaires. Nos résultats indiquent que dans le cas de la géométrie **a**, les valeurs correspondant à l'élongation Si-H et B-H sont respectivement égale à 2351.73 cm^{-1} et à 2690.38 cm^{-1} avec des intensité de 89.60 et 250.26 Km/mol.

Le spectre théorique de vibration de mode de déformation, qui donne l'intensité IR, obtenu à partir des résultats de nos calculs DFT/B3LYP// 6-31G*, montre l'existence de beaucoup de pics qui sont encombrer et non identifiable. Nous voyons claire que les modes de l'élongation de Si-H et B-H seront plus facilement identifiables dans notre cas.

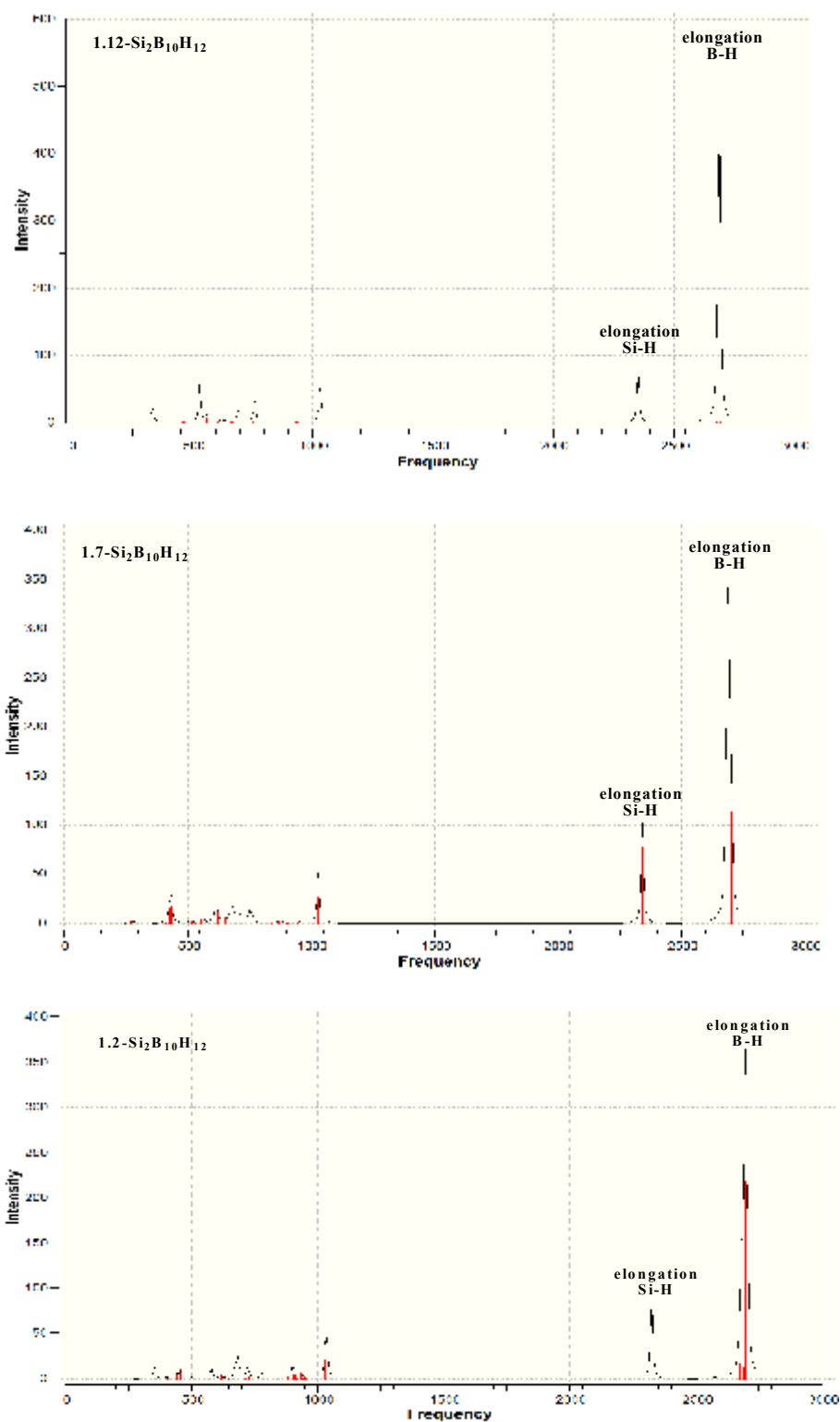


Figure II-13 : Spectres théoriques vibrationnels des trois isomères 1.2-, 1.7- et 1.12- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$

Références

- [1] W. Siebert (Ed.) *Advances in Boron Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**.
- [2] T. Onak, In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel, Eds. Pergamon Press, New York, **1982**.
- [3] (a): R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, *9*, 446; (b): D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, 311; (c) D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to cluster chemistry*, Prentice Hall, New York, **1990**.
- [4] A. Stock. *Hydrides of Boron and Silicon*; Cornell University Press: Ithaca, NY, **1933**.
- [5] W. N. Lipscomb. *Boron Hydrides*; Benjamin: New York, **1963**.
- [6] W. N. Lipscomb. *Science* **1977**, *196*, 1047.
- [7] M. E. O'Neill; K. Wade. *Theochem* **1983**, *103*, 259.
- [8] M. E. O'Neill; K. Wade. *Polyhedron* **1984**, *3*, 199.
- [9] D. M. P. Mingos; D. J. Wales. *Introduction to Cluster Chemistry*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, **1990**.
- [10] R. W. Rudolph. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446.
- [11] W. H. Eberhardt; B. Crawford; W. N. J. Lipscomb. *Chem. Phys.* **1954**, *22*, 989.
- [12] H. C. Longuet-Higgins; de V. Roberts, M. *Proc. R. Soc.* **1954**, *A224*, 336.
- [13] H. C. Longuet-Higgins; de V. Roberts, M. *Proc. R. Soc.* **1955**, *A230*, 110.
- [14] M. A. Hawthorne; A. R. Pitochelli. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5519.
- [15] A. R. Pitochelli; M. A. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3228.
- [16] (a): M. M. Elian; M. -L. Chen, D. M. P. Mingos., R. Hofmann, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 1148; (b): R. Hofmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- [17] J. K. Burdett, O. Einsenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11939.
- [18] E. D. Jemmis, G. Subramanian, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 9222.
- [19] P. V. R. Schleyer, G. Subramanian, A. Dransfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9988.
- [20] B. M. Gimarc, J. J. Ott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4303.
- [21] H. C. Longuet-Higgins, C. W. Rector, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **1950**, *18*, 1174.
- [22] R. E. Williams, F. J. Gerhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3531.
- [23] R. E. Williams, "Carboranes" In *Progress in Boron Chemistry*, R. J. Brotherton, H. Steinberg, Eds., Pergamon, Oxford, **1970**, Vol. 2.
- [24] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **1976**, *18*, 67.

- [25] (a): E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 7071; (b): E. D. Jemmis, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4781.
- [26] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.*, **1988**, *B37*, 785.
- [27] (a): A. D. Becke, *Phys. Rev.*, **1988**, *A38*, 3098; (b): A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 8554; (c): H. L. Schnider and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 9624.
- [28] R. B. King; D. H. Rouvray. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7834.
- [29] P. v. R. Schleyer; K. Najafian. In *The Borane, Carborane, Carbocation Continuum*; Casanova, J., Ed.; Wiley: New York, **1998**.
- [30] J. Aihara. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3339.
- [31] M. J. Frisch et al, GAUSSIAN 98. Revision A. 7, GAUSSIAN Inc, Pittsburgh, PA, **1998**.
- [32] (a): K. Najafian, P. V. R. Schleyer, and T. T. Tidwell. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4190.
(b): Paul von Rague' Schleyer and Katayoun Najafian, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3454.
- [33] E. G. Kononova, S. S. Bukalov, L. A. Leites, K. A. Lyssenko, and V. A. Ol'shevskaya, *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, January, **2003**, *52*, No. 1, pp. 85.
- [34] M.W. Wong, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 391.
- [35] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, *18*, 1.
- [36] (a): P.J. Stevens, F.J. Delvin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623 ; (b): J.M.L. Martin, J. El-Yazal, J.P. François, *Mol. Phys.* **1995**, *86*, 1437 ; (c): F.J. Delvin, J.W. Finley, P.J. Stevens, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16883 ; (d): G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093 ; (e): M.W. Wong, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 391.
- [37] A. Salam, M.S. Deleuze, J.-P. François, *Chemical Physics* **2003**, *286*, 45.
- [38] R.K. Bohn, M.D. Bohn, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 350.
- [39] N. T. Anh, *introduction a la chimie moléculaire*, Ellipse, Paris, **1994**, *73*, 64.
- [40] J.A. Pople, H.B. Schlegel, R. Krishnan, D.J. DeFrees, J.S. Binkley, M.J. Frisch, R.A. Whiteside, R.F. Hout, W.J. Hehre, *Int. J. Quant. Chem. Quantum Chem. Symp.* **1981**, *15*, 269.
- [41] Hcd, W. R.; Klanberg. F.: Muetterties, E. L. *Inorg. Chem.* **1976**, *6*, 1696.
- [42] Base, K.; Plesck J.; Hermanek S.; Huffman, J.; Ragatz, P.; Schaffer. R. *J. Chem. SM. Chrm. Commun.* **1975**, 934.
- [43] J. L. Little, J. T. Moran and L. J. Todd, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 5495; L. J. Todd, J. L. Little and H. T. Silverstein, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 1698.
- [44] (a): R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 210; K. Wade, *Chem. Commun.*, **1971**, 792; R. W. Rudolph and W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 1974; K. Wade, *Adv. Inorg. Chem.*

- Radiochem., **1976**, *18*, 1; R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 446; K. Wade and M. E. O'Neill, *Compr. Organomet. Chem.*, **1987**, *1*, 25; K. Wade and M. E. O'Neill, in *Metal Interactions with Boron Hydrides*, ed. R. N. Grimes, Plenum, New York, 1982; ch. 1, pp. 1–41; R. E. Williams, in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, eds G. A. Olah, K. Wade and R. E. Williams, Wiley, New York, **1991**, pp. 11–93; R. E. Williams, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 177.
- [45] M. Elian and R. Hoffman, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1058; R. Hoffman, *Science* (Washington D. C.), **1981**, *211*, 995; R. Hoffman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1982**, *21*, 711.
- [46] E. D. Jemmis, B. Kiran and D. Coffey, Jr., *Chem. Ber.*, **1997**, *130*, 1147.
- [47] (a): Willi Keller, Gisela Sawitzki, and Wolfgang Haubold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1282, (b): Bohumír Grüner, Drahomír Hnyk, Ivana Císarová, Zbynek Plzák and Bohumil Stíbr. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2954.
- [48] L, Wesemann; M, Trinkaus; Y, Ramojie; B, Ganter; U, Englert; J, Muller. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *4*, 735. L, Wesemann; Y, Ramjoie; M, Trinkaus; B, Ganter; J, Muller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1412. L, Wesemann; Y, Ramjoie; B, Ganter; B, Wrackmeyer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 888. L, Wesemann; B, Ganter. *Organometallics* **1996**, *15*, 2569. L, Wesemann; U, Englert; D, Seyferth. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2236. J, Olliges; A, Lotz; D, Kilan; J, Voitlander; L, Wesemann. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9568.
- [49] Boggavarappu Kiran, Anakuthil Anoop, and Eluvathingal D. Jemmis. *J. AM. Chem. soc.* **2002**, *124*, 4402.

CHAPITRE III

Effets des acides sur la cage

1.12- dicarba-closo-dodecaborane

III.1. Introduction

Les clusters icosaédriques *closo*-borane sont des composés inorganiques σ -aromatiques tri-dimensionnels, ayant des réactivités semblables à ceux de certains hétéroaromatiques. Ces composés subissent des réactions de substitution électrophile, une déprotonation sur l'atome de carbone, forme un nucléophile carbanion [1,2], ceci permet aux carboranes d'être facilement présentés dans le cadre des molécules organiques et deviennent chimiquement compatibles avec la structure organique. Et de plus, la forme exceptionnelle de la structure stéréoélectronique du carborane, couplée avec leurs stabilités thermique, chimique et électrochimique, rend les carboranes en particulier, 1,12-dicarba-closo-dodecaborane, des éléments attirants aux cristaux liquides [3].

Des substitutions électrophiliques sur les carboranes ont été l'objet de beaucoup de travaux expérimentaux et théoriques [4], avec lesquels ces substitutions ont d'importantes voies de synthèse [5], où un plusieurs atomes d'hydrogène fixé aux cage carborane sont substitués par des groupements électrophiles, c'est une réaction très importante en chimie organique.

Cette partie a trait à la régiosélectivité de la substitution de certains électrophiles sur l'espèce 1,12-dicarba-closo-dodecaborane, qui est considéré comme l'isomère le plus stable parmi ses congénères.

Nous nous sommes intéressés aux effets électrophiliques en se basant sur les charges nettes de Mulliken qu'ils permettent le repérage des sites réactifs [6], ainsi qu'aux charges totales du cluster en anglais Cluster-Only Total Charge « CTC » [7].

III.2. Etude de la stabilité des clusters substitués

Une grande variété d'espèces électrophiles peut attaquer la cage carborane et réaliser une substitution. Généralement c'est un hydrogène qui est substitué par un autre groupe, ces réactions sont semblables à ceux en chimie organique concernant les cycles aromatiques, elles subissent des réactions : d'alkylation, halogénéation...

La substitution sélective dans la chimie des clusters boranes est importante dans le domaine de la chimie médicinale, où ils sont utilisés comme agents **BNCT** (Boron Neutron Capture Therapy) [8].

Pendant ces dernières années, beaucoup d'efforts ont été consacrés aux réactions d'alkylation ou peralkylation sur les closo-boranes, l'anion du monocarborane, et les dicarbaboranes [9].

L'halogénéation des clusters boranes et leurs dérivés suivent l'ordre suivant : $[B_{12}H_{12}]^{2-} > [CB_{11}H_{12}]^{-} > [C_2B_{10}H_{12}]$. On note que, l'halogénéation est d'autant plus favorable lorsque la cage est chargée négativement [10].

La substitution de deux atomes d'hydrogène par un groupe électrophile conduit aux clusters de formule générale 1.12- $C_2B_{10}H_{10}(L_2)^x$ ($L = CH_3, Br, Cl, Li, Ph$ et CHO), ces substitutions ont des effets électroniques différentes [11].

En chimie organique les électrophiles sont classés en trois catégories : des acides durs, acides moyens et enfin des acides mous. Ces substituants ont des effets qui se décomposent en effets σ (*inductifs*) et effets π (*mésomère*) [12], présentés aussi comme des effets inductifs attracteurs ($-I$), et des effets mésomères donneurs ($+M$). Nous examinerons dans ce chapitre les effets provoqués par divers substituants sur la cage 1.12-dicarba-closo-dodecaborane.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, toutes les charges nettes des atomes de bore pour cette géométrie sont identiques en raison de la symétrie D_{5d} , pour cette raison nous avons choisi, en premier temps, d'effectuer des attaques sur les atomes de carbone, puis des attaques pouvant se faire a priori sur les positions des atomes de bore. Parmi ces positions, deux sont des positions ortho, deux des positions méta et une position para.

III.3. Les acides durs et mous

Les acides durs sont des acides de Lewis dont le centre accepteur d'électrons est faiblement polarisable où le nuage électronique peut se déformer facilement sous l'effet d'un champ électrique.

Un acide dur s'associe plutôt à une base dure qu'à une base molle.

Les acides mous sont des acides de Lewis dont le centre accepteur d'électrons est fortement polarisable, un acide mou s'associe plutôt à une base molle qu'à une base dure.

Dans notre discussion, nous essaierons de répertorier les effets sur la réactivité et la régiosélectivité des différents substituants tel que (Li, CHO) qui sont classés parmi les électrophiles durs, CH₃ et Ph parmi les acides moyens et enfin une substitution de deux atomes d'hydrogène par un groupe d'halogène tel que (Br, Cl) qui sont classés dans le groupe des acides mous.

Ces électrophiles sont classés d'après une échelle de dureté établie sur des bases expérimentales [12].

III.4. Méthode de calcul

Toutes les géométries ont été optimisées au niveau B3LYP avec la base polarisée 6-31G*. Tous les points stationnaires ont été vérifiés par une analyse vibrationnelle. Les énergies reportées sont corrigées par la différence d'énergie de point zéro (ZPE) calculée à partir de l'analyse vibrationnelle effectuée au niveau DFT/B3LYP [13]. Le programme *Gaussian98* a été utilisé pour ces calculs. La visualisation des structures a été réalisée à l'aide du programme Chemdraw 2004 et Gauss View.

III.5. Etude de la stabilité des géométries closo -1.12-C₂B₁₀H₁₀ (L₂)^x

Une substitution de deux hydrogène par des différents substituants électrophiles (CH₃, Br, Cl, Li, Ph et CHO) sur la géométrie *para*-carborane, conduit aux clusters de formule générale 1.12-C₂B₁₀H₁₀ (L₂)^x. La figure ci-dessous montre les différentes espèces obtenues après les substitutions, où les conformations obtenue A, B, C et D correspondent aux positions (1.12), (2.10), (2.4) et (2.3), respectivement.

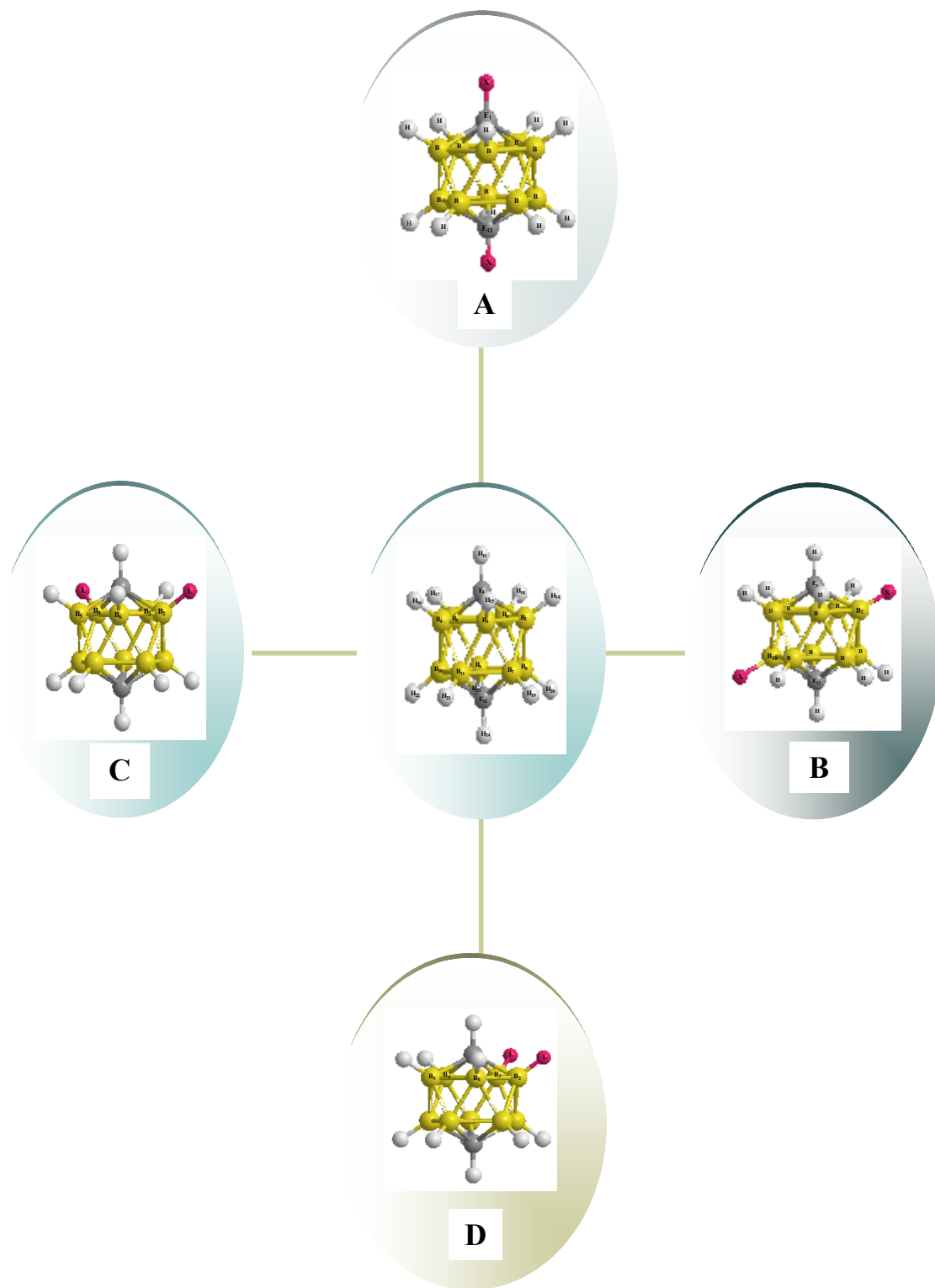
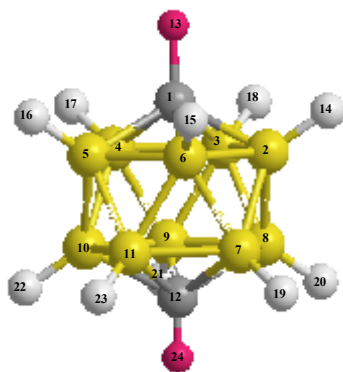
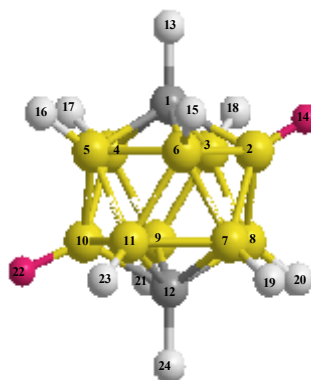
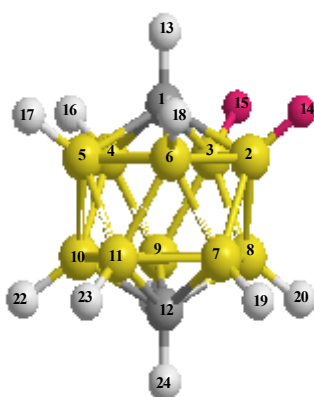
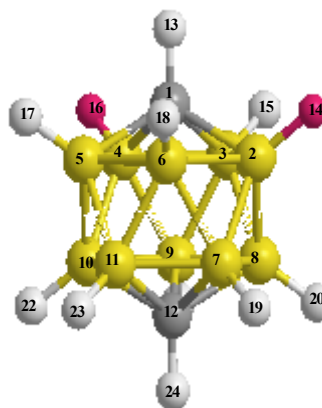


Figure III-1 : Les différentes conformations de la géométrie 1.12-C₂B₁₀H₁₀ (L₂)

III.6. Numérotation et description

1.12-L₂-C₂B₁₀H₁₀2.10-L₂-C₂B₁₀H₁₀2.3-L₂-C₂B₁₀H₁₀2.4-L₂-C₂B₁₀H₁₀Figure III-2: Différents isomères du 1.12- C₂B₁₀H₁₀ (L₂)^x

Les différents isomères obtenus par diverses substitutions sont montrés sur la figure **III-2**, ces substitutions se font aux niveaux des positions 1.12-, 2.10-, 2.4- et 2.3-. Le premier cas présente une substitution électrophile sur les atomes de carbone, les autres présentent l'attaque sur les atomes.

Tous les atomes de bore portent des charges positives, tandis que, les atomes de carbone sont chargés négativement.

III.7. Résultats et discussions

La stabilité des géométries dépend de la manière dont les deux molécules, la cage paracarborane et les réactivités interagissent (répulsion ou attraction).

La stabilité dépend de manière avec laquelle les interactions sont engagées, ainsi que de la forme de la molécule qui influe également sur la force des interactions intermoléculaires, et par conséquent sur leurs propriétés physiques.

Dans le tableau **III-1** sont reportées les stabilités relatives déterminées en utilisant la fonctionnelle DFT avec correction du gradient de la densité B3LYP [13] et la base 6-31G*. Les isomères les plus stables sont donnés sur la figure **III-3**.

Tableau III-1 : Stabilités relatives (kcal/mol) des différentes conformations obtenus, en utilisant la méthode DFT/B3LYP//6-31G*

Géométrie	L≡CH ₃	L≡Br	L≡Cl	L≡Ph	L≡Li	L≡CHO
A	11,94	60,91	67,19	28,77	0	6,89
B	0,13	0,44	0,04	4,37	33,74	0,23
C	0,06	0,43	0	0	34,41	0
D	0	0	0,07	3,50	37,67	2,85

D'après les valeurs des énergies relatives des différents isomères, nous constatons clairement, que dans le cas de la disubstitution par CH₃ et Br les espèces les plus stables sont **D**, alors le dans le cas où L= Cl, Ph et CHO Br, les espèces les plus stables sont **C**, par contre le substituant Li préfère la position 1.12 qui correspond à l'isomère **A**.

Ces résultats inverse tous les conceptions connues dans la chimie organique, où le groupe méthyle attaché aux atomes du carbone, des hétéroatomes, ou des systèmes électrons- π a un effet inductif donneur d'électrons (+I). Cette idée est aussi assumée dans la chimie du clusters du bore, Cependant, par des calculs théoriques nous avons remarqués que pour les clusters du bore, le groupe méthyle se comporte contrairement au principe universelle de la chimie organique, qui stipule qu'un méthyle est un accepteurs d'électrons (-I) .

Dans le cas des isomères **D** et **C**, la substitution par Br, CHO, Cl et Ph préfère avoir lieu sur les positions positives des atomes de bore, plutôt que les positions négatives sur les atomes de carbone. Ils ont un effet inductif attracteurs (-I), Tandis que, Li est un groupe donneur (+I), qui préfère se situer sur les sites négatifs de l'atome de carbone.

Ces résultats ne doivent pas être exceptionnels, si nous prenons en considération la différence d'électronégativité entre C (2.5), halogènes Cl (3.0) Br (2.8) et B (2.0). Zakharkin et collaborateurs [14a], Plešek et collaborateurs [14b] et C.Viñas et collaborateurs [7] ont trouvées les mêmes résultats sur la geometrie o-carborane, ils ont examiné que le groupe méthyle ainsi les halogènes sur l'atome de bore ont un effet inductif accepteur (-I).

Toujours, d'après les résultats du tableau, nous remarquons que les substituants CH₃ et Br préfèrent les positions ortho sur les atomes du bore plutôt que les autres positions, en revanche, le Ph, le Cl et CHO préfèrent les positions meta.

Une petite comparaison avec les règles régissant les cycles aromatiques bi-dimensionnelle, qui indique, que la présence d'un premier substituant oriente la deuxième substitution :

- en ortho et para, si le substituant est de type donneur- π (alkyle,...)
 - en meta si le substituant est du type accepteur- σ et/ou π accepteur- π , ces deux effets se superposent dans NO₂, CO₂R, COR...
 - en ortho et para si le substituant X est fortement σ accepteur et faiblement π donneur (Cl, Br,...)
- [12].

Nous constatons, que ces règles ne sont pas toujours applicables dans notre cas, où le méthyle et le brome sont orienteurs ortho, alors que, le Ph et l'halogène Cl sont des orienteurs meta.

Tous les résultats sont regroupés dans un tableau suivant:

Tableau III-2 : Comparaison entre l'effet des électrophiles sur les cycles Bi-dimensionnelle et la sur la cage carborane

		Activant	Désactivant
Cycle aromatique bi- dimensionnelle	Faibles	alkyles, aryles ortho-para orienteurs	halogènes ortho-para orienteurs
Géométrie carborane	Faibles	—	CH ₃ , Br Ortho orienteurs Ph, Cl Meta orienteurs
	puissant		CHO meta orienteurs

Remarque :

En règle générale, les groupements donneurs sont activateurs (la réactivité est plus importante) et orienteurs ortho-para, alors que les groupements attracteurs sont désactivateurs et orienteurs méta.

Nous représentons par la suite les structures, et les propriétés électroniques des différentes géométries les plus stables indiquées par **G₁**, **G₂**, **G₃**, **G₄**, **G₅** et **G₆** pour les différents ligands L= CH₃, Br, Cl, Ph, Li et CHO, respectivement représentés sur la figure **III-3**.

Les géométries les plus stables

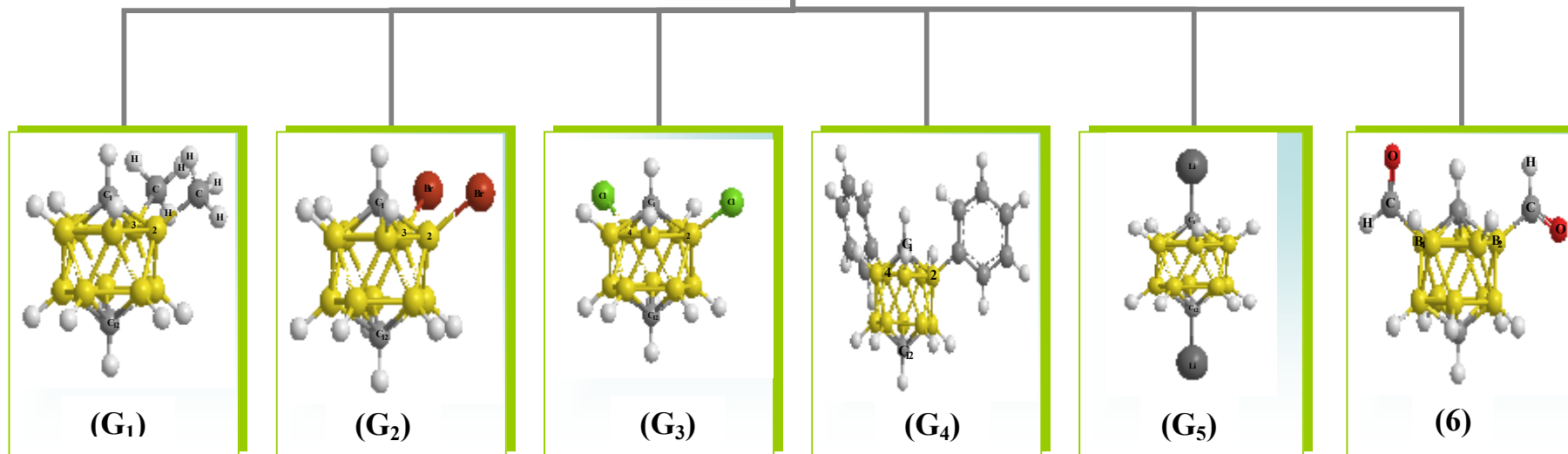


Figure III-3 : Les isomères substitués les plus stables obtenus en utilisant la méthode DFT/B3LYP//6-31G*

Nous avons effectué des calculs à l'aide de la chaîne de programme *Gaussian 98*, et au moyen de la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP [13] en utilisant la base 6-31G*. nous avons procédé par une optimisation complète des différentes conformations avec la symétrie D_{5d} dans le cas de L= Li et la symétrie C_1 dans les autres cas.

Les paramètres géométriques optimisés au niveau B3LYP/6-31G* sont regroupés dans le tableau III-3. Nous nous intéressons aux effets des électrophiles sur la cage para-carborane par une comparaison des longueurs de liaisons des six conformations obtenues avec celle du 1.12-dicarba-closo-dodecaborane.

- La Géométrie G_1 (2,3-(CH₃)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀) :

Nous observons un allongement remarquable de l'ordre de $1,3 \times 10^{-2}$ Å pour la liaison C₁-B₂ et C₁-B₃ et un faible allongement de l'ordre de 10^{-3} Å pour C₁-B₅, cependant, un raccourcissement de l'ordre de 5×10^{-3} Å est observé pour les deux liaisons C₁-B₄ et C₁-B₆.

La distance C₁-C₁₂ présente une longueur de liaison de l'ordre de 3,052 Å avec une différence de 5×10^{-3} Å par rapport à celle de la géométrie para-carborane. Cette légère différence indique une faible distorsion de la cage carborane.

Les longueurs de liaisons inter- et intra-atomiques se diffèrent selon la position des atomes de la cage à l'influence des deux substituants, les liaisons B₂-B₆, B₃-B₄ sont légèrement allongées par une différence de $1,1 \times 10^{-2}$ Å, Cependant, un raccourcissement important est enregistré pour la longueur de la liaison B₂-B₃ de l'ordre de 3×10^{-2} Å.

Dans la même espèce, les distances B₂-C₁₃ et B₃-C₁₅ sont de l'ordre de 1,592 Å.

En effet, nous pouvons noter que l'effet attracteur du méthyle permet d'augmenter la répulsion entre les atomes B_{p2}-B_{p2} et C₁-C₁₂, et provoque un allongement remarquable des longueurs de liaisons B_{p1}-B_{p1} et B_{p1}-B_{p2}, dont les atomes de bore sont sous l'effet des deux méthyle.

Les études qui se sont effectuées sur la même géométrie, mais sur les positions (1, 12), qui est considérée la moins stable, D.Hnyk et collaborateurs [15] en utilisant la méthode MP2/6-31G* ont trouvés des valeurs des distances des liaisons C₁-C₁₂, C-B, B_{p1}-B_{p1} et B_{p1}-B_{p2} de l'ordre de 3,112 Å, 1,712 Å, 1,773 Å et 1,760 Å, respectivement, dans notre étude les distances sont de l'ordre de 3,129 Å, 1,720 Å, 1,779 Å et 1,766 Å, respectivement.

● La Géométrie **G₂ (2,3-(Br)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀)**

Par comparaison entre les distances interatomiques de la géométrie 2,3-(Br)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀, nous constatons aussi que le Br possède un effet attracteur provoque un faible raccourcissement des longueurs des liaisons Bp₂-Bp₂ et Bp₁-Bp₂ de l'ordre de 2×10^{-3} Å, et nous remarquons dans cette géométrie que la distance C₁-C₁₂ est égale à celle de la cage paracarborane.

Un léger allongement est observé pour les liaisons C₁-B₂ parallèle à C₁-B₃ et C₁-B₄ (C₁-B₆) de l'ordre de 3×10^{-3} Å et 6×10^{-3} Å. La distance B-Br est égale 1,932 Å.

● La Géométrie **G₃ (2,4-(Cl)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀)**

Les résultats des distances interatomiques données dans le tableau III-3 montrent l'influence du remplacement de l'hydrogène par le substituant Cl sur la cage cluster.

Nous remarquons des très faibles variations pour toutes les longueurs de la cage, les distances C₁-Bp₁ est légèrement allongée par une différence de 5×10^{-3} Å, en revanche les longueurs de liaisons C₂-Bp₂ et C₁-C₁₂ subissent un très faible raccourcissement de l'ordre de 10^{-3} Å et 2×10^{-3} Å, respectivement.

Les distances des deux plans Bp₁-Bp₁ et Bp₂-Bp₂ se varient selon la position des atomes par rapport a l'influence de Cl, nous constatons un raccourcissement de l'ordre de 4×10^{-3} pour les distances des liaisons situées loins des effets du Cl, en revanche celles qui sont proches de l'influence du Cl subissent des allongements de l'ordre de 5×10^{-3} Å.

La distance B-Cl est égale à 1,796 Å, comparable à celle observée pour la géométrie (1), une étude a été effectué par D.Hnyk et collaborateurs [15] en méthode MP2/6-31G*, où le Cl est situé sur les atomes du carbone, cette géométrie est considérée dans notre cas la moins stable. Ils ont trouvés des valeurs de l'ordre de 3,060, 1.708, 1.783 et 1.759 Å pour les distances C₁-C₁₂, C-B, Bp₁-Bp₁ et Bp₁-Bp₂, respectivement, dans notre étude les distances sont respectivement de l'ordre de 3.076, 1.716, 1.790 et 1.764 Å.

- La Géométrie **G₄ (2,4-(Ph)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀)**

A partir des résultats regroupés dans le tableau ci-dessous de cette géométrie, nous pouvons noter que la distance C₁-C₁₂ a subi un allongement intéressant de l'ordre de $2,2 \times 10^{-2}$, qui provoque une distorsion de la cage.

La distance C-C du cycle Phényle est de l'ordre de 1.447, 1.436 et 1.378 Å.

Nous constatons aussi un allongement remarquable de l'ordre de $2.8 \cdot 10^{-2}$ des longueurs des liaisons C₁-B₃ et C₁₂-B₁₁. Un raccourcissement considérable est observé pour les liaisons C₁₂-B₈ et C₁₂-B₉ de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$.

- La Géométrie **G₅ (1,12-(Li)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀)**

Un allongement considérable de l'ordre de $1,14 \times 10^{-1}$ est observé pour la liaison C₁-C₁₂ conduisant à une distorsion de la cage para-carborane, ainsi des allongements des distances C-B et B_{p1}-B_{p2} de l'ordre de $8 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} sont observés, respectivement, cependant un raccourcissement de l'ordre de 2×10^{-2} est observé pour la longueur de la liaison B_{p1}-B_{p1}, nos résultats sont comparables à ceux trouvés par D.Hnyk et collaborateurs [15] calculés en méthode MP2/6-31G*.

- La Géométrie **G₆ (2,4-(CHO)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀)**

Nous constatons de très faibles variations pour toutes les longueurs de liaisons, un faible allongement de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ pour C₁-C₁₂ et B-B, et des faibles raccourcissements des liaisons C₁-B_{p1} de l'ordre de $7 \cdot 10^{-3}$.

Tableau III-3 : les distances interatomiques en Å des géométries les plus stables, calculées en méthode DFT/B3LYP//6-31G*

Distance	Géométrie						
	2,3-(CH ₃) ₂ -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	2,3-(Br) ₂ -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	2,4-(Cl) ₂ -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	2,4-(Ph) ₂ -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1,12-(Li) ₂ -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	2,4-(CHO) ₂ -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₂
C1-Bp1	1,721, 1,703, 1,709	1,709, 1,711, 1,715	1,713	1,707, 1,736, 1,725	1,716 (1,713) ^a	1,705, 1,708, 1,701	1,708
C12-Bp2	1,705, 1,709	1,704, 1,707, 1,710	1,707	1,736, 1,688, 1,710	1,716 (1,713)	1,708, 1,710, 1,705	1,708
Bp1-Bp2	1,762, 1,766, 1,778	1,765	1,772, 1,763	1,803, 1,765, 1,775	1,777 (1,772)	1,772, 1,768, 1,770	1,767
Bp1-Bp1	1,816, 1,797, 1,783	1,802, 1,784	1,795, 1,780	1,820, 1,799, 1,771	1,766 (1,762)	1,785, 1,781, 1,788	1,786
Bp2-Bp2	1,782, 1,786, 1,784	1,784, 1,786	1,790, 1,785	1,788, 1,802, 1,759	1,766 (1,762)	1,784, 1,786, 1,785	1,786
C-H	1,085	1,085	1,084	1,086	—	1,086	1,084
B-H	1,184	1,182	1,182	1,179	1,195	1,182	1,184
C1-C12	3,052	3,057	3,059	3,079	3,171 (3,171)	3,062	3,057
B-C	1,592	—	—	1,546	—	—	—
C-H	1,096	—	—	1,085	—	—	—
B-Cl	—	—	1,796	—	—	—	—
B-Br	—	1,932	—	—	—	—	—
B-Li	—	—	—	—	1,959	—	—
B-C	—	—	—	—	—	1,597	—
C-O	—	—	—	—	—	1,217	—
C-H	—	—	—	—	—	1,120	—
C-C	—	—	—	1,447, 1,436, 1,378	—	—	—

^a : Résultats trouvés dans la littérature en utilisant la méthode MP2/6-31G*[15]

L'analyse de la population électronique des atomes des différentes conformations, peut être très utile dans la compréhension des interactions spécifiques entre la cage et les substituants, qui déterminent le transfert des électrons dans les molécules considérées.

Nous avons effectué l'analyse de population de Mulliken [16], en utilisant la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G*, tous les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-4. Et nous allons étudier la répartition des charges entre les atomes de bore et les substituants, ainsi les charges nettes sur les atomes de la cage.

Une analyse détaillée des valeurs des charges nettes montre un transfert d'électrons des atomes de bore attachés aux substituants vers les orbitales atomiques vacantes des ligands et des atomes de carbone dans la cage, explique la localisation des charges positives sur les atomes de bore porteurs des substituants, ce qui traduit un effet d'attraction des électrons (un effet de retrodonation). En revanche, pour la géométrie G_6 , les atomes de carbone des deux substituants portent des charges positives mettant en évidence un transfert d'électrons des atomes de carbone vers les orbitales des atomes d'oxygène, qui sont plus électronégatifs qui acquièrent des occupations de -0.394, les atomes de H et C possèdent des valeurs respectives de 0.111 et de 0.162.

Pour les espèces G_1 , G_2 , G_3 , G_4 et G_5 , nous observons une augmentation des charges négatives sur les atomes de carbone qui est due essentiellement au transfert des électrons des atomes de bore vers les atomes de carbone, ce transfert provoque l'apparition d'autre sites assez pauvres en électrons, la valeur la plus importante est enregistrée pour l'espèce 2,4-(Ph)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀ qui est de -0.466. Nous notons aussi, une augmentation importante des charges positives sur les sites bore porteurs des substituants pour les géométries G_1 , G_2 et G_6 et moins importante pour les deux conformations G_3 et G_4 ayant des valeurs respectives de 0.029 et de 0.079, qui indiquent, un faible recouvrement, ainsi une très faible interaction des atomes.

Pour 1,12-(Li)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀, nous remarquons une distribution des charges positives sur les sites Li (qui sont plus électropositifs) avec une valeur de 0.458 et des charges négatives importantes sur les atomes de carbone (qui sont plus électronégatives) égale à -0.435

Et une répartition des charges positives identique sur tous les atomes de bore, cette distribution des charges confirme l'effet donneur de Li.

Pour les atomes de Br et de Cl chargés négativement -0.196 et -0.102 après un gain d'électrons par les orbitales vacantes.

Enfin, nous pouvons dire, que la substitution des hydrogènes par des électrophiles a un effet électronique considérable sur la cage du para-carborane et la distribution des charges provoque aussi une apparition d'autres sites d'attaques.

Le calcul des charges totales du cluster (CTC) [7] des différentes espèces optimisées en rapport avec la cage para-carborane, explique les transferts et la répartition des charges entre la cage et le substituant, et l'effet établi après le remplacement des hydrogène par les électrophiles. Tous les résultats obtenus sont donnés dans le tableau **III-5**.

Tableau III-4 : Charges atomiques nettes de Mulliken des différents isomères les plus stable, calculés en B3LYP//6-31G*

Centre	Géométrie						
	2,3-(CH ₃) ₂ -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	2,3-(Br) ₂ -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	2,4-(Cl) ₂ -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	2,4-(Ph) ₂ -1,12- N ₂ B ₁₀ H ₁₀	1,12-(Li) ₂ -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	2,4-(CHO) ₂ -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	1,12- C ₂ B ₁₀ H ₁₂
C1	-0,451	-0,446	-0,425	-0,466	-0,435	-0,443	-0,424
B2	0,248	0,188	0,029	0,079	0,027	0,143	0,004
B3	0,248	0,188	0,004	0,000096	0,027	-0,020	0,004
B4	-0,015	-0,011	0,029	0,079	0,027	0,143	0,004
B5	0,003	0,005	0,004	-0,0068	0,027	-0,006	0,004
B6	-0,015	-0,011	0,004	-0,0068	0,027	-0,011	0,004
B7	-0,002	0,005	0,004	0,0038	0,027	0,007	0,004
B8	-0,019	-0,007	0,016	-0,011	0,027	0,003	0,004
B9	-0,0003	0,005	0,016	-0,011	0,027	-0,003	0,004
B10	0,0001	-0,000007	0,004	0,0038	0,027	-0,001	0,004
B11	0,0003	0,000039	0,012	-0,009	0,027	-0,002	0,004
C12	-0,426	-0,430	-0,433	-0,450	-0,435	-0,433	-0,424
C ₁₄ ,C ₁₅	-0,594	—	—	—	—	—	—
H ₂₅ ,H ₂₇	0,161	—	—	—	—	—	—
H ₂₈ ,H ₃₀	0,161	—	—	—	—	—	—
H ₂₆ ,H ₂₉	0,147	—	—	—	—	—	—
Br ₁₃ ,Br ₁₄	—	-0,196	—	—	—	—	—
Cl ₁₄ , Cl ₁₆	—	—	-0,102	—	—	—	—
Li ₁₃ , Li ₂₄	—	—	—	—	0,458	—	—
C ₂₃ ,C ₃₄	—	—	—	0,136	—	—	—
C ₂₄ , C ₃₅	—	—	—	-0,155	—	—	—
C ₂₅ , C ₃₆	—	—	—	-0,172	—	—	—
C ₂₆ , C ₃₇	—	—	—	-0,096	—	—	—
C ₂₈ , C ₃₉	—	—	—	-0,092	—	—	—
C ₃₀ , C ₄₁	—	—	—	-0,071	—	—	—
C ₁₄ ,C ₁₆	—	—	—	—	—	0,162	—
O ₂₅ ,O ₂₇	—	—	—	—	—	-0,394	—
H ₂₆ ,H ₂₈	—	—	—	—	—	0,111	—

III.7.1. Charge totale du cluster (CTC)

La charge totale du cluster CTC [7] est obtenue par l'addition de toutes les différentes charges nettes de Mulliken de la cage des différentes conformations, en introduisant les charges des deux atomes de carbone et les dix atomes de bore les charges des substituants et celles des hydrogène ne sont pas tenues en comptes.

Tableau III-5 : Charge totale du cluster (CTC) des différentes géométries

Géométrie	L≡CH ₃	L≡Br	L≡Cl	L≡Ph	L≡Li	L≡CHO
A	-0,439	-0,598	-0,766	-0,930	-0,600	-0,696
B	-0,432	-0,508	-0,730	-0,804	-0,706	-0,618
C	-0,433	-0,513	-0,736	-0,795	-0,700	-0,618
D	-0,437	-0,512	-0,738	-0,811	-0,699	-0,629
Cage 1,12-C₂B₁₀H₁₂	-0,808					

D'après les résultats du tableau, nous constatons une diminution des charges totales du cluster (CTC) dans toutes les conformations étudiées, cependant la cage de la géométrie **A** pour le ligand L=Ph, qui est considérée la moins stable montre une augmentation importante de la charge totale, indiquant un gain des électrons provenant des substituants et transféré vers la cage, cela peut être expliquer par le fait que le Phényle lorsqu'il est sur les atomes de carbone devient un donneur d'électrons. La valeur minimale est observée dans le cas **C** égale à **-0.795**, expliquant une grande perte d'électrons de la cage vers le substituant, confirmant l'effet attracteur de Ph, ainsi la stabilité de la molécule.

Pour les trois géométries 2,3-(CH₃)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀, 2,3-(Br)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀ et 2,4-(Cl)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀, nous remarquons une réduction des valeurs de CTC par rapport à celle de la cage paracarborane, qui sont évaluées à **-0.437**, **-0.512** et **-0.736**, respectivement, avec de très faibles différences dans l'intervalle de [0.01 et 0.07] comparées aux géométries **B** et **C** pour les ligand

CH₃ et Br, et les géométries **B** et **D** pour L=Cl, ces résultats témoignées par de légères différences observées pour les énergie analysées auparavant pour les même géométries.

La valeur de la charge totale pour la géométrie **A** qui correspond à L=Li, est estimée à **-0.600**, signalant une acquisition des électrons transférés de la cage vers les orbitales vacantes des atomes d'hydrogène (-0.032), mettant en évidence une forte interaction entre la cage et le ligand, témoignée par le grand recouvrement entre le carbone et le lithium (0.324), ce résultat confirme l'effet donneur du ligand, et la stabilité de la géométrie.

Les résultats obtenus des valeurs CTC, renforcent bien l'hypothèse concernant l'effet attracteur des électrophiles dans la chimie des clusters borane, et confirme la stabilité des 6 espèces étudiées précédemment.

Notant que, ces résultats seront inversés si les électrophiles sont des donneurs d'électrons, mais comme les clusters du bore sont des molécules déficientes en électrons, les électrophiles présentent des effets attracteurs d'une part et des effets donneurs d'autre part, cela explique « l'anomalie » dans la chimie des clusters borane.

III.7.2. Corrélation entre structure et réactivité

● Orbitales frontières

En termes d'orbitales moléculaires, un groupe donneur d'électrons a pour effet l'augmentation du niveau d'énergie de la HO (HOMO) ; alors qu'un groupe accepteur d'électrons à un effet de diminution du niveau d'énergie de la BV (LUMO) [17].

De ce fait, les valeurs des énergies des orbitales frontières obtenues par des calculs utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP et la base 6-31G*, conduisent aux résultats rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau III-6 : Energies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO en (eV) des différentes géométries optimisées par la méthode DFT/B3LYP//6-31G*

ligand	HOMO	LUMO
H	-8,64	-0,04
CH ₃	-8,09	0,09
Br	-7,61	-0,54
Cl	-7,97	-0,55
Ph	-13,72	-12,84
Li	-4,75	-1,26
CHO	-6,72	-1,79

Si la comparaison est faite par rapport à l'espèce para-carborane où le L=H, nous aurons une diminution du niveau d'énergie des LUMO des molécules possédant un L= Br, Cl, Ph et CHO, donc ce sont les groupements accepteurs d'électrons le seul désaccord réside au niveau du substituant méthyle CH₃.

Ces niveaux d'énergie sont examinés par un diagramme orbitalaire présenté sur la figure III-4.

● b) Diagramme orbitalaire

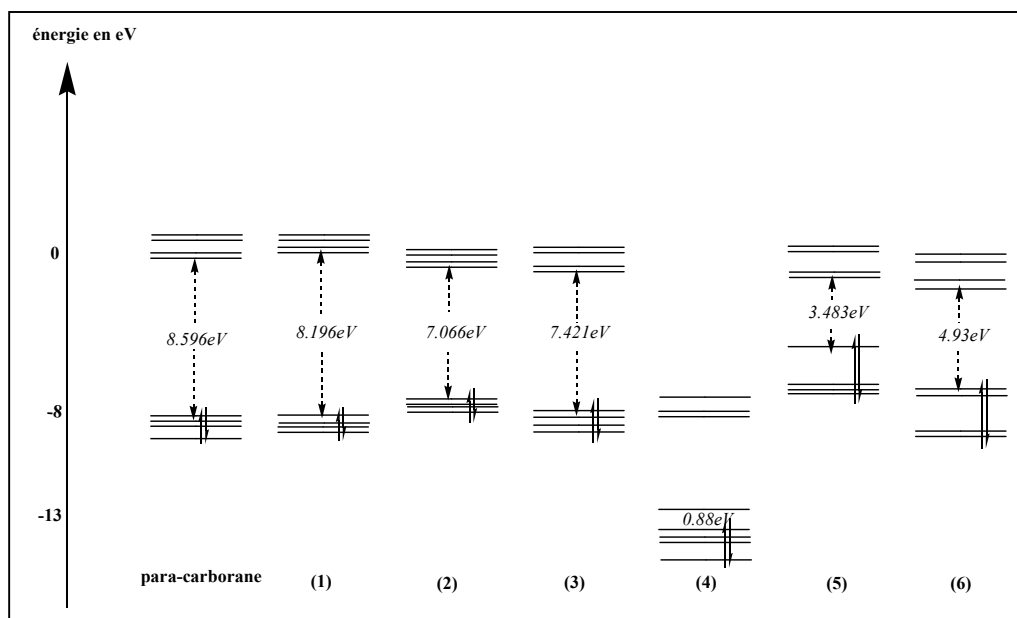


Figure III-4 : Diagrammes orbitalaires des espèces les plus stables comparés à celui du para-carborane

Les diagrammes orbitalaires obtenus ci-dessus, montrent la variation des niveaux énergétiques pour les différentes espèces étudiées comparé à celui de la géométrie p-carborane qui présente un écart HOMO/LUMO très important de l'ordre de 8.596 eV. Nous remarquons une diminution des niveaux d'énergie des orbitales LUMO pour les différentes espèces étudiées. Cependant, une augmentation est enregistrée pour les niveaux d'énergie des orbitales HOMO sauf pour le substituant Ph.

Comparant les différents écarts énergétiques des différentes espèces substituées mentionnées sur les diagrammes orbitalaires, nous distinguons une diminution de ces écarts, indiquant une déstabilisation par rapport à la géométrie p-carborane. Celle-ci permet de prévoir un classement de l'ordre de stabilité des différentes conformations selon l'ordre décroissant de l'écart énergétique HOMO/LUMO :

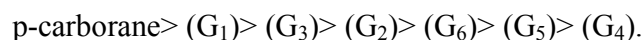


Tableau III-7 : Modes normaux de vibrations et intensités en IR des six géométries les plus stable, calculés en méthode DFT/B3LYP//6-31G*

2,3-(CH₃)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀	36,54 (A, 0,0059)	61,23 (A, 0,0036)	750,92 (A, 6,88)	1000,9 (A, 12,48)	1093,62 (A, 55,59)	1219,74 (A, 21,97)	1393,29 (A, 19,31)
	1520,25 (A, 10,07)	2730,35 (A, 171,08)	2740,24 (A, 91,60)	3046,64 (A, 20,51)	3108,41 (A, 18,87)	3209,53 (A, 0,093)	3223,33 (A, 0,53)
2,3-(Br)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀	83,95 (A, 0,027)	180,60 (A, 0,78)	275,84 (A, 2,29)	756,15 (A, 19,33)	852,07 (A, 36,28)	888,79 (A, 48,36)	908,63 (A, 51,81)
	1040,82 (A, 22,07)	1095,22 (A, 14,64)	1198,18 (A, 21,37)	2742,22 (A, 48,69)	2750,21 (A, 147,71)	3225,87 (A, 6,42)	3226,56 (A, 1,75)
2,4-(Cl)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀	125,64 (A, 1,23)	227,10 (A, 0,20)	334,51 (A, 1,17)	772,82 (A, 7,78)	858,04 (A, 122,94)	903,48 (A, 14,91)	977,38 (A, 47,81)
	1002,39 (A, 65,95)	1023,94 (A, 46,43)	1040,62 (A, 17,22)	1196,18 (A, 48,78)	2752,84 (A, 132,57)	3223,77 (A, 6,52)	3228,46 (A, 2,00)
2,4-(Ph)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀	14,58 (A, 0,014)	610,62 (A, 15,06)	714,83 (A, 34,69)	752,26 (A, 13,58)	863,11 (A, 42,99)	898,48 (A, 9,59)	944,67 (A, 7,51)
	1254,96 (A, 35,10)	1262,84 (A, 136,06)	2734 (A, 134,74)	2736,68 (A, 150,15)	3197,53 (A, 77,02)	3215,09 (A, 0,22)	3224,37 (A, 0,78)
1,12-(Li)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀	33,63 (A _g , 0)	44,63 (B _u , 137,93)	48,10 (A _u , 137,87)	421,294 (A _u , 0)	495,72 (B _u , 142,34)	565,96 (A _u , 5,44)	725,80 (B _u , 1,56)
	763,50 (B _u , 42,75)	764,72 (A _u , 42,31)	898,61 (B _u , 58,18)	1067,30 (A _u , 1,68)	1107,51 (B _u , 134,83)	2633,92 (B _u , 325,45)	2643,01 (B _u , 616,34)
2,4-(CHO)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀	45,77 (A, 6,48)	960,39 (A, 0,15)	1217,5 (A, 3,97)	1423,34 (A, 16,13)	1427,92 (A, 10,83)	1774,31 (A, 106,66)	2744,37 (A, 35,10)
	2785,51 (A, 121,75)	2747,32 (A, 107,42)	2736,73 (A, 63,94)	2821,87 (A, 154,11)	2866,28 (A, 162,18)	3208,78 (A, 1,73)	3225,06 (A, 69,60)

Des calculs des fréquences sont effectués au niveau de la méthode DFT/B3LYP avec la base 6-31G*, les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III-7.

D'après le tableau, toutes les géométries correspondent à des états stationnaires. En effet, les valeurs des fréquences de toutes les espèces obtenues sont réelles.

Dans ce paragraphe, nous signalons que :

- Pour la géométrie **2,3-(CH₃)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀** : deux modes d'élongation de la liaison C-H du méthyle sont observés. L'un est symétrique à 3108.41 cm⁻¹, et l'autre est antisymétrique à 3113.24 cm⁻¹ avec de faibles intensités.

La vibration d'élongation anti-symétrique B-H apparaît comme une bande intense à 2730.86 cm⁻¹ et une autre bande exposée à 2740.24 cm⁻¹ montre un mode d'élongation B-H symétrique.

Deux très faibles intensités (0.093 et 0.53 km.mol⁻¹) sont calculées dans les régions 3209.53 et 3223.33 cm⁻¹ correspondant aux étirements symétrique et antisymétrique des liaisons C-H de la cage.

Un mode de cisaillement des groupements H-C-H est enregistré à 1520.25 cm⁻¹ d'intensité de 10.07 km.mol⁻¹ pour le même groupement un mode de rotation signalé à 1393.29 cm⁻¹.

Une bande de déformation de la cage à 1219.74 cm⁻¹ (21.97 km.mol⁻¹) attribuée au mode de balancement du groupe B-C-H. Les autres mouvements de déformation de la cage apparaissent dans la région de très basses fréquences, dont une large bande riche en pic et un épaulement observés dans la région entre 750 cm⁻¹ et 1200 cm⁻¹, celle-ci n'est donc pas clairement caractéristique des différents modes de déformation.

- La géométrie **2,3-(Br)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀** :

Dans cette géométrie, la vibration d'élongation de la liaison C-H apparaît comme une bande faible à 3226.56 cm⁻¹ (1.75 km/mol) symétrique, et à 3225.87 cm⁻¹ (6.42 km/mol) antisymétrique, une seule bande de haute fréquence apparaît plus intense, correspondante au mode d'élongation de B-H. Un mode de balancement de groupement B-C-H est enregistré à 1198.18 cm⁻¹ d'intensité de 21.37 km/mol, dans la région de très basses fréquences, apparaît des modes de formation des angles C-B-Br à 180,60 cm⁻¹ avec une très faible intensité 0.78 km/mol. Les autres modes de déformation de la cage sont très couplés, et celle-ci n'est donc pas clairement caractérisée.

● La géométrie **2,4-(Cl)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀** :

La molécule 2,4-(Cl)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀ présente plusieurs bandes IR intenses. La bande calculée plus intense est observée à 2752.84 cm⁻¹ qui correspond au mode d'élongation de la liaison B-H, un autre pic moins intense apparaît à 858.04 cm⁻¹ d'intensité de 122.94 km/mol est attribué au mode de déformation de la cage. Deux autres pics de très faibles intensités sont enregistrés à 3228.46 cm⁻¹ et 3223.77 cm⁻¹ qui correspondent respectivement à l'élongation des liaisons C₁₂-H₂₄ et C₁-H₁₃, un mode de déformation angulaire due à l'angle B-C-H est enregistré à 1002.39 cm⁻¹ (65.95 km/mol) et enfin un mode de torsion est observé à 977.38 cm⁻¹ (47.81 Km/mol). Les modes de formation et élongation des angles C-B-Cl apparaît dans la région de très basses fréquences avec de très faibles intensités.

● La géométrie **2,4-(Ph)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀** :

Nous enregistrons trois pics avec des intensités considérables. le pic le plus intense est observé à 2736.68 cm⁻¹(150.15 km/mol) dû à l'élongation de la liaison B-H, un autre pic moins intense apparaît à 1262.06 cm⁻¹ (136.06 km/mol) correspond au mode de balancement CH, le troisième pic d'intensité de 77.02 km/mol est dû à l'élongation de la liaison C-H du cycle. D'autres bandes sont observées avec des faibles intensités à 863.11 cm⁻¹ correspondent au déformation angulaires de la cage (BBH et HCB), et enfin deux modes d'élongation des liaisons C₁₂-H₂₄ et C₁-H₁₃ sont observées respectivement à 3224.37 cm⁻¹ (0.78 km/mol) et 3215.09 cm⁻¹ (0.22 km/mol).

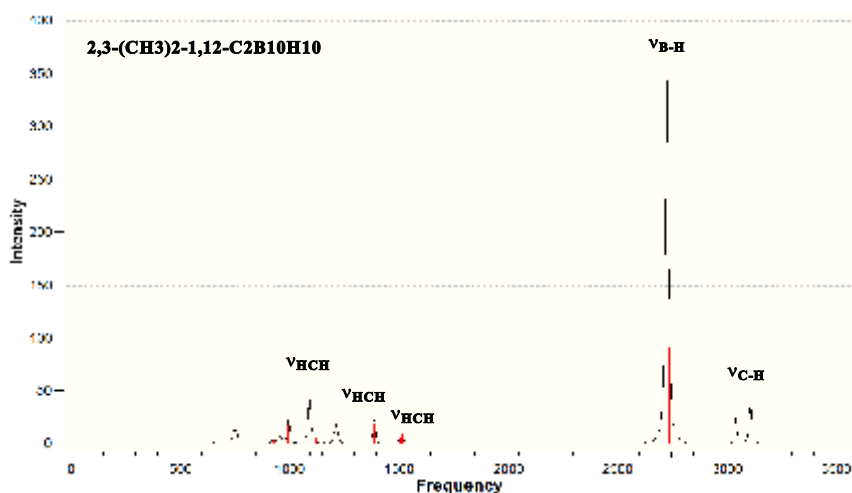
● La géométrie **1,12-(Li)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀** :

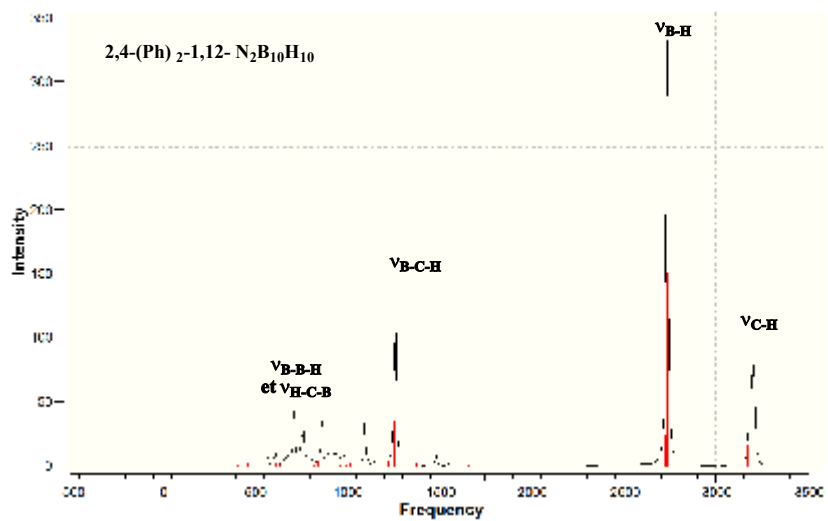
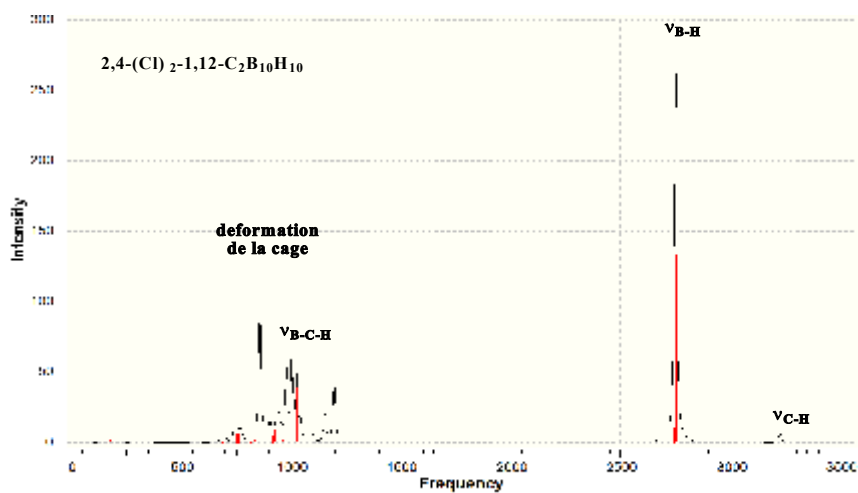
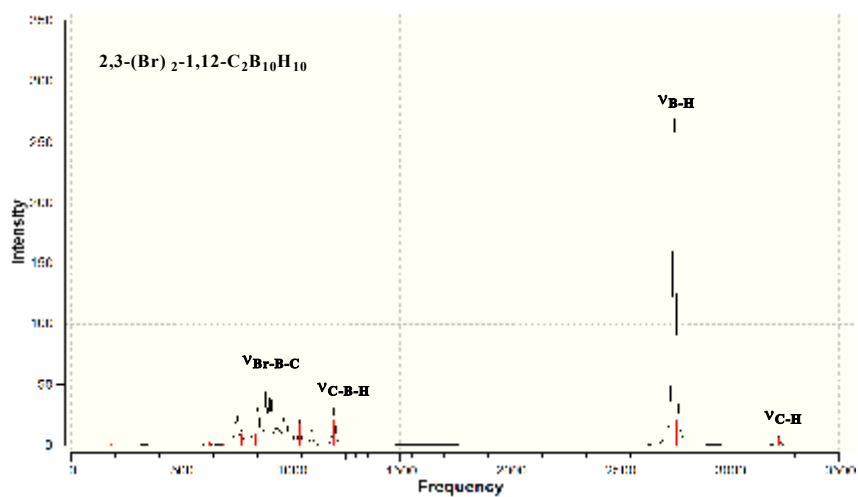
A cause de la plus haute symétrie (D_{5d}), les spectres sont plus clairs dans ce cas. Nous remarquons six bandes significatives. La bande la plus intense est enregistrée à 2643.01 cm⁻¹ (616.34 km/mol) corresponde au mode d'élongation de la liaison B-H, une autre bande due à l'élongation de C-Li est observé dans la région de très basses fréquences à 495.72 cm⁻¹ (142.34 Km/mol), ainsi une autre bande à 44.63 cm⁻¹ (137.93 km/mol) est due au mode de balancement de C-Li, le mode de torsion de l'angle (CBH) est observé à 1107.51 cm⁻¹ (134.83 km/mol), une bande moins intense apparaît à 898.61 cm⁻¹ (58.18 km/mol) corresponde au mode de déformation angulaire de la cage (BCH). Et enfin une bande apparaît à 764.72 cm⁻¹ (42.31 km/mol) est attribuée au de déformation angulaire (BBH).

• La géométrie **2,4-(CHO)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀** :

Des pics plus intenses correspondent à l'étirement des liaisons C₁₄-H₂₅, C₁₆-H₂₇ apparaissent à 2866.28 et 2821.87 cm⁻¹ respectivement avec les intensités 162.18 et 154.11 km/mol. Plusieurs pics caractérisent le mode d'élongation de la liaison B-H situés dans la région [2729.61-2753.64] cm⁻¹, le pic le plus intense est enregistré à 2747.32 cm⁻¹ (107.42 km/mol).

Deux pics sont observés à 1785.51 cm⁻¹ (121.75 km/mol) et 1774.31 cm⁻¹ (106.66 km/mol) correspondent au mode d'élongation de la liaison C-O couplé avec le mode de balancement C-H du substituant (CHO). les modes de déformation de la cage sont enregistrés dans la région de basse fréquences avec de très faibles intensités.





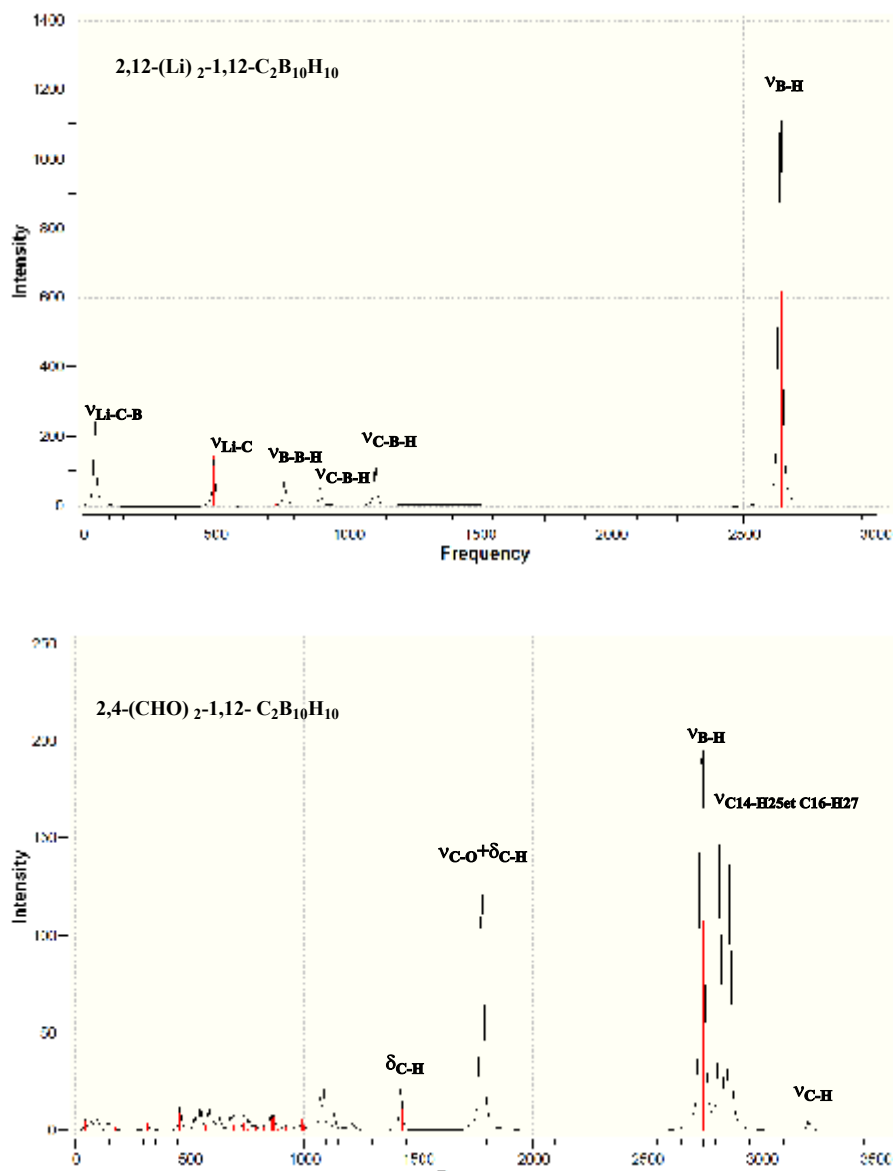


Figure III-5 : Spectres théoriques vibrationnels des conformations les plus stables

Références

- [1] R, N, Grimres. carboranes, Academic Press; New York, **1970**
- [2] P, Kaszynski. Collect. Czech. Chem. Commun. **1999**, *64*, 895
- [3] P, Kaszynski; J, Huang; G, S, Jenkins; K, A, Bairamov; D, Lipiak. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **1995**, *260*, 315.
- [4] Alice Ann Saylor and Herbert Beall, Can. J. Chem. /Rev. can. chim. **1976**, *54*(11), 1771-1776
- [5] http://fr.wikipedia.org/wiki/Substitution_Å©lectrophile_aromatique.
- [6] N. T. Anh, introduction a la chimie moléculaire, Ellipse, Paris, **1994**, *73*, 64
- [7] Francesc Teixidor, Gemma Barberà, Albert Vaca, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, Josep Oliva and Clara Viñas., J. Am. Chem. Soc. **2005**
- [8] (a): R. F. Barth, A. H. Soloway, R. G. Fairchild and R. M. Brugger, Cancer, **1992**, *70* 2995. (b): J. H. Morris, Chem. Br., **1991**, *331*.
- [9] (a): Li, J.; Logan. C. M.; Jones, M., Jr. Inorg. Chem. **1991**,*30*, 4866. (b): C, W, Tsang; Q, Yang; E, T, -P, Sze; T, C, W, Mak; D, T, W, Chan; Z, Xie. Inorg. Chem. **2000**, *39*, 3582.
- [10] T, Jelinek; J, Plešeck; F, Mareš; S, Heománek; B, Štiber. Polyhedron **1987**, *6*, 1981.
- [11] J. P. Bayle, J. M. Péchiné, chimie organique, Ellipse, Paris, **1995**, 102.
- [12] P. Chaquin, Manuel de chimie théorique, Ellipse, Paris, **2000**.
- [13] (a): A. D. Becke, Phys. Rev., **1988**, *A38*, 3098; (b): A. D. Becke, J. Chem. Phys., **1997**, *107*, 8554; (c): H. L. Schnider and A. D. Becke, J. Chem. Phys., **1998**, *108*, 9624.
- [14] (a): L, I, Zakharkin ; I, V, Pisareva,; R, Kh, Bikkineev. Izv. Akad. Nauk. SSSR **1977**, *26*, 641. (b): J, Plešek; Z, Plzák; J, Stuchlik; S, Heománek. Collect. Czech. Chem. Commun. **1981**, *46*, 1748.
- [15] D, Hnyk; J, Holub; M, Hofmann; P, V, R, Schleyer; H, E, Robertson; and D, W, H, Rankin. J. Chem. Soc., Dalton Trans., **2000**, 4617.
- [16] R, S, Mulliken, J. Chem. Phys. **1955**, *23*, 1833. R, S, Mulliken. J. Chem. Phys. **1955**, *23*, 2338.
- [17] N. Isaacs., Phys. Org. Chem. Lonman **1995**.

CHAPITRE IV

Effets de Phényle sur la cage

Closo-monocarborane

IV.1. Introduction

Les anions du closo-monocarborane ont des intérêts courant à cause de leur grande basicité qui autorisent l'examen et l'exploitation des acides forts [1,2]. Dans ce sens, la structure et les propriétés de ces anions par substitution chimique ont attiré l'attention de beaucoup des chimistes [3]. Bien qu'il y ait beaucoup d'exemples de réactions de la substitution électrophile et nucléophile sur l'atome du carbone du closo-monocarborane et du closo – dicarbaboranes [4-6].

Le monocarbaborane à été synthétisé par Knoth en 1967 [7]. Dans la famille de $CB_{n-1}H_n^-$, le closo-mono-carbaborane $CB_{11}H_{12}^-$ [8,9] et l'anions $CB_9H_{10}^-$ [10] ont été largement étudiés expérimentalement, ces études est dû à leur usage potentiel comme des anions à faible coordonnateurs et comme des nucléophiles très faible avec une inertie exceptionnel, Parmi d'autres membres de cette famille, seulement le closo- $CB_{10}H_{11}^-$ [11] et $CB_7H_8^-$ [12] ont été synthétisés et caractérisés par 11B NMR. Également, des calculs de l'ab initio sont effectués sur $CB_{11}H_{12}^-$ [13] $CB_9H_{10}^-$ [13] $CB_5H_6^-$ [14] et $CB_4H_5^-$ [13].

Les trois structures $B_{12}H_{12}^{2-}$, $CB_{11}H_{12}^-$ et $C_2B_{10}H_{12}$ sont des polyèdres isoélectronique, ils sont classé selon l'ordre l'halogénéation des clusters comme suit $[B_{12}H_{12}]^{2-} > [CB_{11}H_{12}]^- > [C_2B_{10}H_{12}]$. où l'ordre de l'halogénéation diminue avec la diminution des charges du cluster [15].

IV.2. Etude de la stabilité des clusters $[(Ph)_2CB_{11}H_{10}]^-$

Le cluster $CB_{11}H_{12}^-$ est possède une symétries de C_{5v} , et un nombre de valence égale 50 électrons de valence. Ce cluster est chargé négativement. La cage se compose d'un atome de carbone dans le sommet et 11 atomes de bore. Comme il est montré dans la figure IV-1.

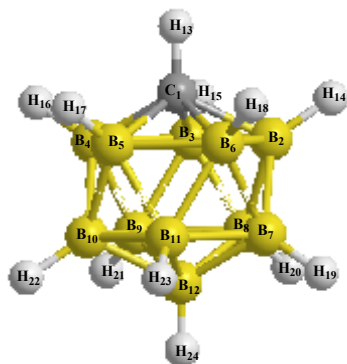


Figure IV-1 : Géométrie de cluster closo-mono-carbaborane $CB_{11}H_{12}^-$ (C_{5v})

La substitution de deux hydrogène par le Ph sur la cage de monocarbaborane dans les trois positions ortho, meta et para conduit aux clusters de formule générale $[(\text{Ph})_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, la figure ci-dessous montre les différents espèces obtenues après la substitution.

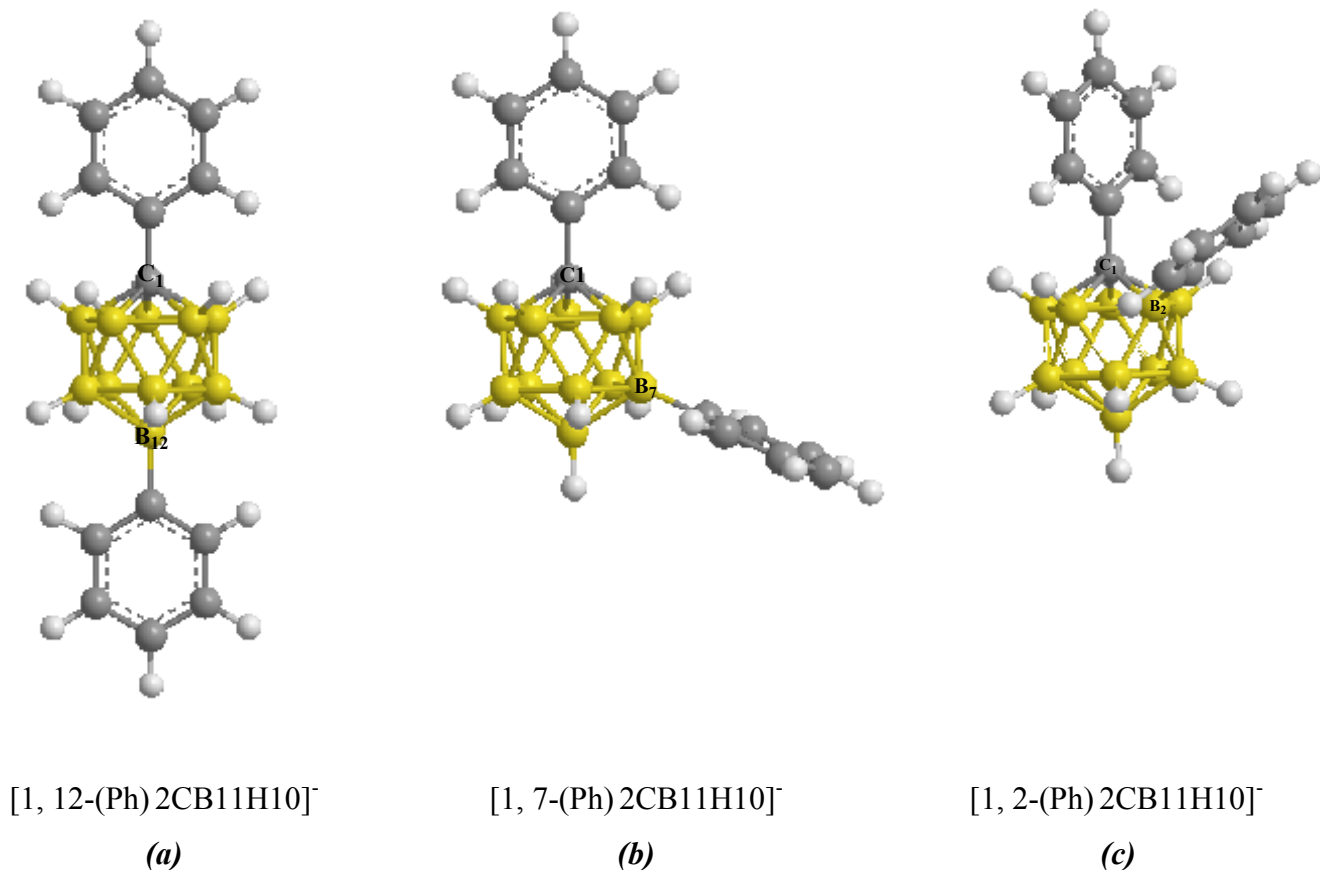


Figure IV-2 : les différentes conformations de la géométrie $[(\text{Ph})_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$

IV.3. Méthode de calcul

Toutes les structures ont été optimisées aux niveaux B3LYP avec la base de polarisation 6-31G*. Tous les points stationnaires ont été vérifiés par une analyse vibrationnelle. Puis un calcul sur la géométrie optimisée a été effectué au niveau B3LYP avec la même base. Les énergies reportées sont corrigées par la différence d'énergie de point zéro (ZPE) calculée à partir de l'analyse vibrationnelle effectuée au niveau DFT/B3LYP [16]. Le programme Gaussian98 a été utilisé pour ces calculs. La visualisation des structures a été réalisée avec le programme Chemdraw 2004.

IV.4. résultat et discussion

Le tableau ci-dessous résume les résultats trouvés dans la littérature ainsi que les résultats de toutes les grandeurs énergétiques (énergie totale en eV de la structure $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$, et l'énergie relative des trois isomères en kcal/mol).

Tableau IV-1 : grandeurs énergétiques des géométries optimisées.

molécule	Energie totale (eV)		Energie relative (Kcal/mol)
	B3LYP//6-31G* [a]	RMP2/6-31G* [18]	
$[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$	-318,9942	-317,73467	0
$[1,12\text{-(Ph)}_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$	-781,1049	—	0
$[1,7\text{-(Ph)}_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$	-781,1047	—	0,15
$[1,2\text{-(Ph)}_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$	-781,1033	—	1,06

[a] résultats obtenus dans nos calculs

L'analyse de ce tableau montre que la géométrie *a* est plus stable que les deux géométries *b* et *c* avec des faibles différences d'énergie, respectivement égales à 0,15 Kcal/mol et 1,06 Kcal/mol. On constate d'après ces résultats que le groupe de phényle préfère se situer dans les positions les plus éloignées pour minimiser les répulsions.

Toutes les distances entre les atomes sont présentées dans le tableau **II-12**. Nous allons discuter dans cette partie l'influence du substituant -Ph sur la cage $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ en utilisant les résultats des calculs.

Tableau IV-2 : Distances interatomiques de la géométrie $CB_{11}H_{12}^-$ et $[1,12-Ph_2-closo-1-CB_{11}H_{10}]^-$, obtenues en méthode DFT/B3LYP//6-31G*

Géométrie						
$CB_{11}H_{12}^-$				$[1,12-Ph_2-closo-1-CB_{11}H_{10}]^-$		
Distance	Méthode			Distance	Méthode	
	B3LYP//6-31G* [a]	B3LYP//6-311++G** [19]	RMP2/6-31G* [18]		B3LYP//6-31G* [a]	valeurs Expérimentales [20]
C-B	1,707	1,707	1,702	C-C	1,515	1,552
B _{p1} -B _{p1}	1,781	1,780	1,776	C-B _{p1}	1,726, 1,727, 1,731	Varié de 1,745 à 1,760
B _{p2} -B _{p2}	1,790	1,790	1,784	B ₁₂ -C	1,596	—
B _{p1} -B _{p2}	1,775	1,774	1,769	B ₁₂ -B _{p2}	1,792, 1,794, 1,794	—
B ₁₂ -B _{p2}	1,786	1,786	1,781	B _{p1} -B _{p1}	1,777, 1,778, 1,780	Varié de 1,774 à 1,778
C-H	1,085	1,081	—	B _{p2} -B _{p2}	1,785, 1,784	—
B _{p1} -H	1,193	1,187	—	B _{p1} -B _{p2}	1,772, 1,769, 1,775	Varié de 1,761 à 1778
B _{p2} -H	1,196	1,189	—	C-B ₁₂	3,292	—
B ₁₂ -H ₂₄	1,196	1,190	—			
C-B ₁₂	3,227	—	—			

[a] résultats obtenus dans nos calculs

L'examen des résultats de ce tableau montre que la distance bore-carbone dans la géométrie $CB_{11}H_{12}^-$, est égale 1,707 Å, cette dernière explique la forte interaction entre les deux atomes, indiquer par une grande valeur de population de recouvrement de l'ordre de 0,218.

Dans cette même espèce les distances B-B se varié de 1,775 Å à 1,790 Å, la longueur de liaison la plus courte est de l'ordre de 1,775 Å dépend au premier plan avec une valeur de population de recouvrement égale à 0,230 et d'une différence de $1,2 \cdot 10^{-2}$ Å par rapport a celle de la géométrie closo-borane $B_{12}H_{12}^{2-}$ qui est égale 1,787 Å, et de l'ordre de $1,1 \cdot 10^{-2}$ Å par rapport a la géométrie 1.12- $C_2B_{10}H_{12}$.

L'ajout de l'électrophile Ph a la cage influe sur les différente distances inter- et intra-atomique. En supervisant des faibles raccourcissements des longueurs de liaison B-B, se varié dans l'intervalle de $[6 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-3} Å] par rapport a celles de $CB_{11}H_{12}^-$.

Des élongations remarquable des distances B-C et C-B₁₂ qui se varié de 1,726 Å à 1,731 Å pour la première et de l'ordre de 3,292 Å pour la second, avec une différence de l'ordre de $1,9 \cdot 10^{-2}$ à $2,4 \cdot 10^{-2}$ Å et $6,5 \cdot 10^{-2}$ Å respectivement, indiquant une distorsion de la cage.

Les résultats obtenus dans nos calculs sont comparables aux résultats expérimentaux [19], et aux résultats obtenus par d'autres auteurs en utilisant d'autres méthodes [17, 18].

Dans le tableau **IV-3** nous avons consigné, toutes les charges nettes de Mulliken obtenues au moyen de la méthode DFT/B3LYP en utilisant la base 6-31G*

Tableau IV-3 : charges atomiques nettes de Mulliken des deux conformations $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ et $[\text{1,12-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, calculées en B3LYP//6-31G*

Charge Mulliken			
$\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$		$[\text{1,12-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$	
atome	méthode	atome	méthode
	B3LYP//6-31G*		B3LYP//6-31G*
	[a]		[a]
C	-0,369	C ₁	-0,307
B _{p1}	0,0044	B ₂	0,020
B _{p2}	0,0041	B ₃ , B ₆	0,016
B ₁₂	-0,059	B ₄ , B ₅	0,006
Hp ₁	-0,053	B ₇ , B ₈	-0,030
Hp ₂	-0,075	B ₉ , B ₁₁	-0,030
H ₁₃	0,152	B ₁₀	-0,016
H ₂₄	-0,080	B ₁₂	0,005
		C ₁₃	0,168
		C ₂₄	0,140
		C ₂₅ , C ₂₆	-0,163
		C ₂₇ , C ₂₈	-0,143
		C ₂₉	-0,127
		C ₃₀ , C ₃₁	-0,218
		C ₃₂ , C ₃₃	-0,123
		C ₃₄	-0,143

[a] résultats obtenus dans nos calculs

L'analyse détaillée des valeurs des charges nettes montre qu'il y a un transfert des électrons dans l'espèce $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^{1-}$, des atomes de bore vers les orbitales vacants des hydrogènes et vers les atomes de carbone, ce transfert est dû à la différence de l'électronégativité entre ces deux atomes.

Nous voyons clairement que l'atome de carbone qui est la plus électronégative, portons une charge négative très importante après un gain d'électrons qui évalué à une valeur égale à -0,369 ce résultat indique que le carbone préfère les emplacement de la plus grande charge négative. L'atome B₁₂ est acquière une occupation de -0,059.

Nos résultats sont en accord avec la règle de la stabilisation de charge topologique de Gimac [20, 21].

Dans la géométrie $[1,12\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ nous avons examiné une diminution des charges négatives localisées sur l'atome de carbone et les charges portées par le B_{12} devenus positives, expliquant le transfert des électrons vers le groupe -Ph, qui explique l'effet inductif d'attraction du -Ph. Ces transferts provoquent l'apparition d'autres sites assez riche en électrons qui devient eux même des sites d'attaques.

Le calcul des charges totales de cluster (CTC) [22] de l'espèce optimisé $[1,12\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ en comparant avec la cage monocarbaborane, explique les transferts électronique entre la cage et le substituant, et l'effet établi après le remplacement des hydrogènes par le -Ph.

Les valeurs de calcul des charges totales du cluster sont répertoriées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Charge totale du cluster (CTC) des trois géométries optimisées

	Charge totale du cluster (CTC)
Géométrie $[1,12\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$	-0,374
Géométrie $[1,7\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$	-0,356
Géométrie $[1, 2\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$	-0,359
cage	-0,386

D'après les résultats du tableau, on constate une diminution des charges totales de cluster (CTC) de la conformation $[1,12\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, expliquant une perte des électrons de la cage vers le substituant, confirme l'effet attracteur de -Ph.

En conclue que les résultats obtenus des valeurs de CTC, renforce la suggestion de l'effet attracteur des électrophiles dans la chimie des clusters borane, et non pas l'effet donneur comme il est connu dans la chimie organique.

● Diagramme orbitalaire

Les niveaux d'énergies sont examinés à partir d'un diagramme orbitalaire des deux espèces étudiées

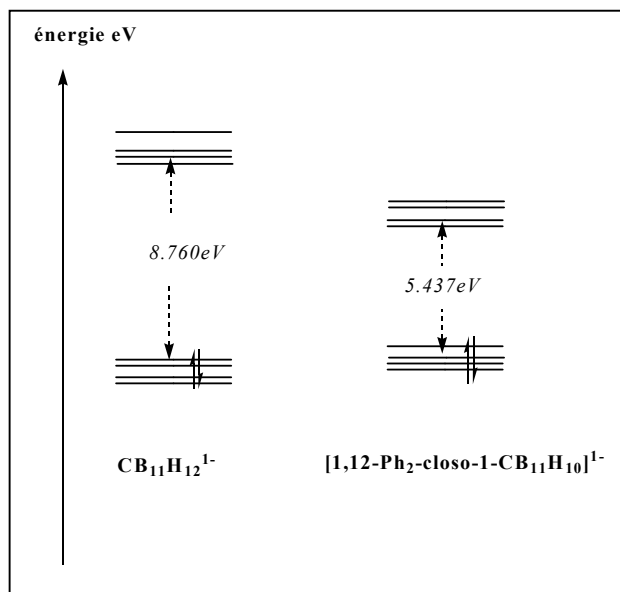


Figure IV-3 : diagramme orbitalaire des l'espèces $[1,12\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, obtenues au niveau théorique B3LYP//6-31G* et comparés a celui de $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$

Le diagramme orbitalaire présenté sur la figure ci-dessus, montre une légère augmentation de l'énergie de l'orbitale HOMO qui passe de $-8,58\text{ eV}$ en $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^{1-}$ à $-8,54\text{ eV}$ pour l'espèce $[1,12\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$. Signalons aussi que les écarts HOMO/LUMO dans les deux géométries $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ et $[1,12\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, sont importants traduisant une bonne stabilité de ces espèces. Ces écarts décroissent dans le sens suivant ($\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^- > [1,12\text{-Ph}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$).

Nous avons effectué des calculs des fréquences vibrationnelles, et des intensités IR, en utilisant la méthode B3LYP//6-31G*, les résultats sont représentés dans le tableau **IV-5**.

Tableau IV-5 : Modes normaux de vibrations et intensités IR de l'espèce $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ obtenus en méthode B3LYP//6-31G*

$\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$	484,68 ($E_2, 0$)	723,41 ($E_1, 9,56$)	761,08 ($A_1, 0,16$)	948,64 ($E_1, 0,09$)	963,71 ($E_1, 0,22$)
	1003,94 ($A_1, 7,49$)	1044,93 ($E_1, 25,31$)	1108,09 ($A_1, 51,59$)	1174,11 ($E_1, 0,96$)	2616,18 ($A_1, 27,91$)
	2628,62 ($E_1, 184,18$)	2640,06 ($A_1, 449,40$)	2656,09 ($E_1, 425,84$)	2671,95 ($A_1, 37,68$)	3201,53 ($A_1, 7,49$)
Résultats expérimentaux [19]	679(w) ^a	720(s)	760(w)	791(w)	892(w)
	953(v, w)	990(v, w)	1028(m)	1068(w)	1092(m)
	1147(w)	2541(v, s, br)	3060(w)	—	—

^a abréviations : (w) faible, (s) intense, (v,w) très faible, (m) moyen et (br) large.

D'après les résultats obtenus, nous constatons, que toutes les fréquences de cette conformation sont réelles indiquant que la géométrie représente un état stationnaire.

Nous remarquons d'après le tableau, que les résultats de nos calculs sont proches à ceux obtenus expérimentalement.

Nous voyons que les modes d'élongations des liaisons C-H sont observés dans la région $3201,53 \text{ cm}^{-1}$ avec une très faible intensité ($7,49 \text{ km mol}^{-1}$ et de symétrie A_1), ce mode est enregistré expérimentalement dans la région 3060 cm^{-1} .

Les modes d'étirement de B-H seront plus facilement identifiables, plusieurs pics très intenses sont situés dans l'intervalle de [$2616,18$ à $2671,95 \text{ cm}^{-1}$], expérimentalement ces modes formes une bande large très intense enregistrée dans la région de 2541 cm^{-1} .

Un pic de très faible intensité $0,96 \text{ km/mol}$ correspond au mode de balancement (C-H) et (B_{p1} -H) apparaît à $1174,11 \text{ cm}^{-1}$ ce mode enregistré à 1147 cm^{-1} expérimentalement avec une faible intensité. Un mode de cisaillement de B_{p1} -H et B_{p2} -H est enregistré à $1108,09 \text{ cm}^{-1}$ d'intensité de $51,59 \text{ km/mol}$ et une symétrie A_1 , expérimentalement ce mode est enregistré à 1092 cm^{-1} d'intensité moyenne. Une valeur de fréquence de $1044,93 \text{ cm}^{-1}$ et d'intensité de $25,31 \text{ km/mol}$ et de symétrie E_1 due au mode de balancement B_{p1} -H, C-H, B_{p2} -H et B_{12} -H correspond dans l'expérience a une valeur de 1068 cm^{-1} avec une faible intensité.

Les autres modes sont de très faibles intensités du au déformation de la cage sont enregistrés dans la région des basses fréquences.

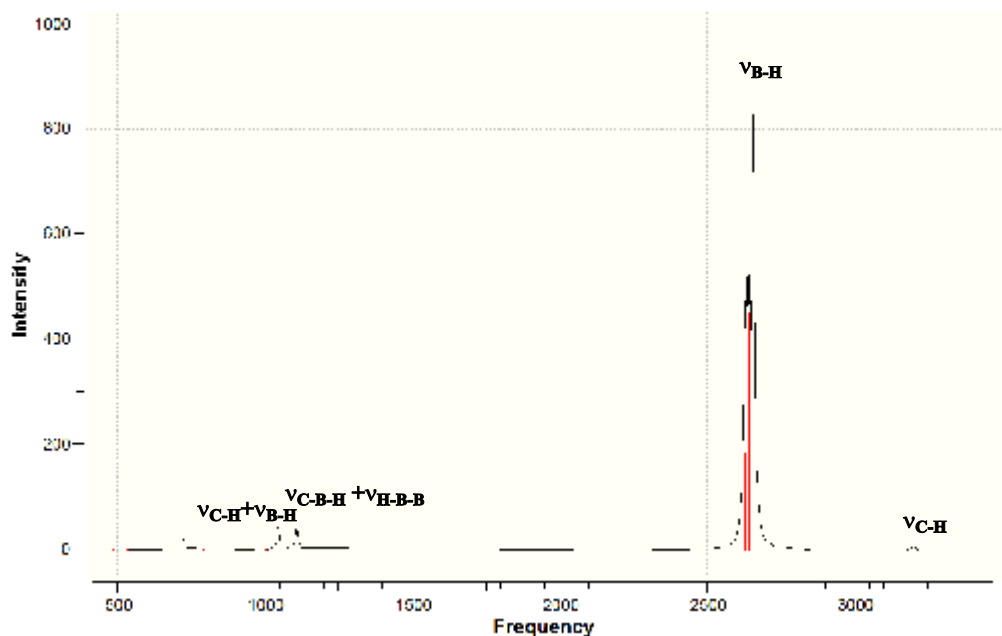


Figure IV-4 : spectres théoriques vibrationnels des la geometrie $CB_{11}H_{12}^-$ obtenues en méthode DFT/B3LYP//6-31G*

References

- [1] S, H, Strauss ; Chem. Rev. **1993**, *93*, 927.
- [2] C, A, Reed; Acc. Chem. Res. **1998**, *31*, 133
- [3] A, Franken; M, Thornton-Pett; J, D, Kennedy; J, Organomet. Chem., **2002**.
- [4] J, Taylor; J. Caruso, A. Newlon, U. English, K. Ruhlandt-Senge, J.T. Spencer, Inorg. Chem. **2001**, *40*, 3381.
- [5] B, Štíbr. Chem. Rev. **1992**, *92*, 225.
- [6] V, I, Bregadze. Chem. Rev. **1992**, *92*, 209.
- [7] W, H, J, Knoth. Am. Chem. Soc. **1967**, *89*, 1274.
- [8] (a): J, Plešek; T, Jelínek; E, Drdáková; S, Hermánek; B, Štíbr. Collect. Czech. Chem. Commun. **1984**, *49*, 1559. (b): J, Plešek; T, Jelínek; B, Štíbr. Polyhedron **1984**, *3*, 1351. (c): K, Maly; V, Subrtová; V, Petricek. Acta Crystallogr. **1987**, *C43*, 593. (d): C, Novák; V, Subrtová; V, Petricek; L, Hummel; J, Hasek. Collect. Czech. Chem. Commun. **1990**, *55*, 653.
- [9] (a): T, Jelínek; J, Plešek; F, Mares; S, Hermánek; B, Štíbr. Polyhedron. **1987**, *6*, 1981. (b): A, B, Yakushev; I, B, Sivaev; I, Yu, Kuznetsov; L, A, Butman; N, T, Zh, Kuznetsov. Neorg. Khim. **1988**, *33*, 1398. (c): F, S, Mair; J, H, Morris; D, F, Gaines; D, J, Powell. Chem. Soc., Dalton Trans. **1993**, *135*.
- [10] K, Nestor; B, Štíbr; J, D, Kennedy; M, Thornton-Pett; T, Jelínek. Collect. Czech. Chem. Commun. **1992**, *57*, 1262.
- [11] (a): W, H, Knoth. J. Am. Chem. Soc. **1967**, *89*, 1274. (b): W, H, Knoth; J, L, Little; J, R, Lawrence; F, R, Scholer; L, J, Todd. Inorg. Synth. **1968**, *11*, 33. (c): W, H, Knoth. Inorg. Chem. **1971**, *10*, 598.
- [12] J, Plešek; T, Jelínek; B, Štíbr; S, J, Hermánek. Chem. Soc., Chem. Commun. **1988**, *348*.
- [13] M, L, McKee. J. Am. Chem. Soc. **1997**, *119*, 4220
- [14] M, L, McKee; M, Bühl; O, P, Charkin; P, v, R, Schleyer. Inorg. Chem. **1993**, *32*, 4549.
- [15] T, Jelinek; J, Plešek; F, Mareš; S, Hermánek; B, Štíber. Polyhedron **1987**, *6*, 1981.
- [16] (a): A, D, Becke; Phys. Rev., **1988**, *A38*, 3098; (b): A. D. Becke, J. Chem. Phys., **1997**, *107*, 8554; (c): H. L. Schnider and A. D. Becke, J. Chem. Phys., **1998**, *108*, 9624.
- [17] Paul von Ragué Schleyer, and Katayoun Najafian, Inorg. Chem. **1998**, *37*, 3454.
- [18] E, G, Kononova; S, S, Bukalov; L, A, Leites; K, A, Lyssenko and V, A, Ol'shevskaya. Russian Chemical Bulletin, International Edition, **2003**, *52*, 85.

- [19] Andreas Franken, Colin A. Kilner, Mark Thornton-Pett, John D. Kennedy, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 657, 176.
- [20] B, M, Gimarc; J, J, Ott; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4303.
- [21] H, C, Longuet-Higgins; C, W, Rector; J, R, Platt; *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18, 1174.
- [22] Francesc Teixidor, Gemma Barberà, Albert Vaca, Raikko Kivekäs, Reijo Sillanpää, Josep Oliva and Clara Viñas., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail concerne l'étude de la stabilité des clusters *closo*-dodécaborane $B_{12}H_{12}^{2-}$, *closo*-hétéroborane $E_2B_{10}H_{10}$ ($E = CH, N, NH^+, P, PH^+, SiH$), ainsi que l'effet des acides sur la cage 1.12- $C_2B_{10}H_{10}$ et l'influence du phényle sur la cage monocarbadodécaborane. L'étude des différentes propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles, au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT/B3LYP en utilisant la base de calcul 6-31G*, cette étude a permis de dégager les conclusions suivantes :

- l'ajout des fonctions de polarisation à la base 6-31G (6-31G*, cc-pvDZ) conduit à un changement dans les propriétés structurales.

- Les calculs d'optimisation de géométries des trois isomères (o-, m-, p-) des clusters $E_2B_{10}H_{10}$ avec ($E = CH, N, NH^+, P, PH^+, SiH$), ont montré la stabilité des para-hétéroboranes. Notons que les résultats obtenus par le niveau théorique B3LYP/6-31G* sont en bon accord avec les données expérimentales. Dans le même contexte, les différentes propriétés électroniques et vibrationnelles ont été étudiées, en l'occurrence les longueurs de liaisons, les populations de recouvrement, les charges nettes de Mulliken, et les propriétés vibrationnelles. Le spectre de vibration de l'isomère qui a la symétrie la plus élevée, est le plus simple, les pics les importants sont relatifs aux élongations des liaisons B-H et sont généralement proches de celles trouvées expérimentalement.

- la stabilité des différents isomères 1.12- $C_2B_{10}H_{10}X_2$ ($X : CH_3, Br, Cl, Ph, Li, CHO$) confirme les orientations données par les charges de Mulliken, dans les quelles Li favorise les positions 1.12 sur l'atome de carbone, cependant CH_3 et Br favorisent les sites ayant des charges positives sur les atomes de bore situés dans les positions ortho. Enfin, Cl, Ph et CHO préfèrent les positions méta sur les atomes de bore. Ces acides influent notamment sur les longueurs des liaisons inter et intra-plans.

- Le transfert électronique provoque également l'augmentation de la densité électronique sur certains atomes de bore et l'appauvrissement d'autres, ce qui suggère d'autres sites d'attaques. Le diagramme orbitalaire obtenu au niveau de la méthode B3LYP/6-31G* a montré la diminution de l'écart énergétique selon l'ordre décroissant des substituants suivant ($X : CH_3 > Cl > Br > Ph > Li > CHO$). Les fréquences vibrationnelles IR sont aussi examinées ayant un rôle très important dans l'identification des états stationnaires.

- L'étude de la stabilité des différents isomères du clusters $[(\text{Ph})_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, montre que l'espèce $[1,12-(\text{Ph})_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ est la plus stable. Ce résultat indique que le Ph préfère les positions les plus éloignées, afin d'éviter l'encombrement stérique. L'analyse des charges de Mulliken indique que le groupe Ph a un effet inductif attracteur, ce résultat est renforcé par le calcul de charge totale du cluster (CTC).

Le diagramme orbitalaire obtenu au niveau de la méthode B3LYP/6-31G* a montré une diminution de l'écart énergétique sous l'effet de l'ajout des phényles.

Enfin, les fréquences de vibration sont aussi calculées, pouvant être un outil puissant pour l'élucidation de la structure, et à la détermination de la nature des points stationnaires, les résultats obtenus sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Annexe

Le programme Gaussian 98

Le programme Gaussian 98 permet d'effectuer des calculs avec différentes méthodes : (semi-empiriques, ab initio et DFT). Il s'applique dans la prédiction de plusieurs propriétés moléculaires et des réactions chimiques.

- ✚ Structures et énergies moléculaires.
- ✚ Energies et structures des états de transition.
- ✚ Fréquences de vibration.
- ✚ Spectres IR et Raman.
- ✚ Propriétés thermochimiques.
- ✚ Liaisons et énergies de réactions.
- ✚ Chemins réactionnels.
- ✚ Orbitales moléculaires.
- ✚ Charges atomiques.
- ✚ Moments multipolaires.
- ✚ Déplacements RMN et susceptibilités magnétiques.
- ✚ Affinités électroniques et potentielles d'ionisations.
- ✚ Polarisabilités et hyperpolarisabilités.
- ✚ Potentiel électrostatiques et densités électroniques.

Des calculs peuvent être effectués sur des systèmes, en phase gazeuse ou en solution dans leur état fondamental ou dans un état excité. Ainsi, Gaussian 98, est un outil puissant qui peut servir pour explorer des secteurs d'intérêt chimique comme les effets de substituant, mécanismes de réactions, surfaces d'énergies potentiels et énergies d'excitation.

Les coordonnées cartésien des structures optimisées**Closo-borane B₁₂H₁₂²⁻ (symétrie I_h)**

-2	1		
H	1.528274	-2.103489	1.300028
H	-2.472800	-0.803461	-1.300028
B	0.000000	0.000000	1.699360
B	1.445562	0.469692	0.759977
H	-2.472800	0.803461	1.300028
B	0.000000	0.000000	-1.699360
B	-1.445562	-0.469692	-0.759977
B	1.445562	-0.469692	-0.759977
B	0.893406	-1.229668	0.759977
B	-1.445562	0.469692	0.759977
H	0.000000	2.600055	1.300028
H	-1.528274	-2.103489	1.300028
H	2.472800	-0.803461	-1.300028
H	0.000000	-2.600055	-1.300028
H	1.528274	2.103489	-1.300028
B	-0.893406	1.229668	-0.759977
B	0.000000	-1.519954	-0.759977
H	2.472800	0.803461	1.300028
H	0.000000	0.000000	-2.906950
H	0.000000	0.000000	2.906950
B	0.893406	1.229668	-0.759977
B	-0.893406	-1.229668	0.759977
H	-1.528274	2.103489	-1.300028
B	0.000000	1.519954	0.759977

Para-carborane C₂B₁₀H₁₂ (symétrie D_{5d})

0 1

C	0.000000	0.000000	1.528192
C	0.000000	0.000000	-1.528192
B	0.000000	1.522589	0.750842
B	0.894955	1.231801	-0.750842
B	1.448068	0.470506	0.750842
B	1.448068	-0.470506	-0.750842
B	0.894955	-1.231801	0.750842
B	0.000000	-1.522589	-0.750842
B	-0.894955	-1.231801	0.750842
B	-1.448068	-0.470506	-0.750842
B	-1.448068	0.470506	0.750842
B	-0.894955	1.231801	-0.750842
H	0.000000	2.526872	1.382647
H	1.485258	2.044282	-1.382647
H	2.403198	0.780846	1.382647
H	2.403198	-0.780846	-1.382647
H	1.485258	-2.044282	1.382647
H	0.000000	-2.526872	-1.382647
H	-1.485258	-2.044282	1.382647
H	-2.403198	-0.780846	-1.382647
H	-2.403198	0.780846	1.382647
H	-1.485258	2.044282	-1.382647
H	0.000000	0.000000	2.614832
H	0.000000	0.000000	-2.614832

Meta-carborane C₂B₁₀H₁₂ (symétrie C_{2v})

0 1

C	0.000000	1.313438	-0.811872
C	0.000000	-1.313438	-0.811872
B	0.000000	1.439858	0.913062
B	0.000000	-1.439858	0.913062
B	-0.905662	0.000000	-1.421457
B	0.905662	0.000000	-1.421457
B	0.902248	0.000000	1.469287
B	-0.902248	0.000000	1.469287
B	-1.460076	0.889877	0.018748
B	1.460076	0.889877	0.018748
B	-1.460076	-0.889877	0.018748
B	1.460076	-0.889877	0.018748
H	0.000000	2.225570	-1.391481
H	0.000000	-2.225570	-1.391481
H	0.000000	2.508186	1.414675
H	0.000000	-2.508186	1.414675
H	-1.440162	0.000000	-2.469953
H	1.440162	0.000000	-2.469953
H	1.533631	0.000000	2.469146
H	-1.533631	0.000000	2.469146
H	-2.409514	1.584474	-0.071547
H	2.409514	1.584474	-0.071547
H	-2.409514	-1.584474	-0.071547
H	2.409514	-1.584474	-0.071547

Ortho- carborane C₂B₁₀H₁₂ (symétrie C_{2v})

0	1		
C	0.000000	0.822879	-1.289157
C	0.000000	-0.822879	-1.289157
B	0.000000	0.897483	1.470367
B	0.000000	-0.897483	1.470367
B	-1.475078	0.000000	-0.858717
B	1.475078	0.000000	-0.858717
B	1.463932	0.000000	0.915342
B	-1.463932	0.000000	0.915342
B	-0.900299	1.451646	0.027362
B	0.900299	1.451646	0.027362
B	-0.900299	-1.451646	0.027362
B	0.900299	-1.451646	0.027362
H	0.000000	1.307376	-2.254068
H	0.000000	-1.307376	-2.254068
H	0.000000	1.536347	2.465926
H	0.000000	-1.536347	2.465926
H	-2.356248	0.000000	-1.639982
H	2.356248	0.000000	-1.639982
H	2.484855	0.000000	1.512073
H	-2.484855	0.000000	1.512073
H	-1.487341	2.463410	-0.128790
H	1.487341	2.463410	-0.128790
H	-1.487341	-2.463410	-0.128790
H	1.487341	-2.463410	-0.128790

Tableau présente la ZPVE et le moment dipolaire des structures étudiées en utilisant la méthode DFT/B3LYP//6-31G*

structure	ZPVE (Kcal/mol)	μ (debye)
$B_{12}H_{12}^{2-}$	104.943	0
Para- $C_2B_{10}H_{12}$	111.776	0
Meta- $C_2B_{10}H_{12}$	111.857	2.685
Ortho- $C_2B_{10}H_{12}$	111.396	4.287
Para- $N_2B_{10}H_{10}$	108.65	0
Meta- $N_2B_{10}H_{10}$	108.31	0.282
Ortho- $N_2B_{10}H_{10}$	106.12	0.077
Para- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$	108.65	0
Meta- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$	108.31	4.174
Ortho- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$	106.12	4.442
Para- $P_2B_{10}H_{10}$	91.536	0
Meta- $P_2B_{10}H_{10}$	91.478	1.721
Ortho- $P_2B_{10}H_{10}$	91.453	2.614
Para- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$	100.524	0
Meta- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$	100.158	4.294
Ortho- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$	98.959	6.399
Para- $Si_2B_{10}H_{12}$	100.757	0
Meta- $Si_2B_{10}H_{12}$	100.655	3.548
Ortho- $Si_2B_{10}H_{12}$	100.725	5.425
2,3-(CH_3) ₂ -1,12- $C_2B_{10}H_{10}$	147.180	0.888
2,3-(Br) ₂ -1,12- $C_2B_{10}H_{10}$	101.011	2.288
2,4-(Cl) ₂ -1,12- $C_2B_{10}H_{10}$	101.495	1.803
2,4-(Ph) ₂ -1,12- $C_2B_{10}H_{10}$	214.471	4.905
2,4-(CHO) ₂ -1,12- $C_2B_{10}H_{10}$	123.802	2.843
1,12-(Li) ₂ -1,12- $C_2B_{10}H_{10}$	96.920	0
$CB_{11}H_{12}$	108.676	2.744
1,12-(Ph) ₂ - $CB_{11}H_{10}$		3.165

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude théorique de la stabilité des clusters boranes, carboranes et leurs dérivés $E_2B_{10}H_{10}X_2$ ($E = CH^+, N, NH^+, P, PH^+, Si$) ainsi le cluster closo-monocarbaborane, avec différents niveaux de calculs théoriques, ainsi que les effets des substituants sur la cage du cluster et les différentes propriétés structurales et vibrationnelles des espèces les plus stables.

Nous avons abordé en premier lieu l'étude de la stabilité des clusters $B_{12}H_{12}^{2-}$ et $E_2B_{10}H_{12}$ avec ses trois isomères (o-, m-, p-). Les calculs d'optimisation de géométrie montrent la stabilité de l'anion borane, le para-hétéroborane suivi par m-, et o-, respectivement. Par la suite, nous avons étudié l'effet de la substitution sur la cage paracarborane en utilisant des électrophiles durs et mous tels que ($X : CH_3, Br, Cl, Ph, Li$ et CHO). Une autre étude est effectuée sur le cluster closo-monocarbaborane et l'effet de Ph sur la cage. Nos calculs confirment l'existence de sites favorables à la substitution par rapport à d'autres, conduisant aux différentes espèces stables. Nous avons constaté aussi que la position relative de l'atome de carbone dans la cage, ainsi que la force de l'acide et l'effet électronique dressé par le substituant conduisant à une légère variation des différentes propriétés structurales (distances interatomique, charges de Mulliken). Les propriétés vibrationnelles sont aussi examinées pour les espèces les plus stables. Nous avons constaté sur la base de calcul utilisée que l'ajout des fonctions de polarisation à la base conduit à un changement mineur dans les propriétés structurales.

Abstract

The aim of this work was a theoretical study of the stability of clusters borane, carborane and their $E_2B_{10}H_{10}X_2$ ($E = CH^+, N, NH^+, P, PH^+, Si$) derivatives and the cluster closo-monocarbaborane, using various theoretical levels. Substituent effects on the cluster cage and vibrational properties for the most stable species are studied.

Initially, we approached the study of the stability of the $B_{12}H_{12}^{2-}$ and $E_2B_{10}H_{12}$ clusters with their three isomers (o-, m-, p-). The geometry optimization showed the stability of the boranes anions, the para-heteroborane, followed by m-, and o-, respectively. Then, we studied the substitution effect on the carborane cage by using hard and soft electrophiles such as (X: CH_3, Br, Cl, Ph, Li and CHO). Another study is executed on the cluster closo-monocarbaborane and the effect of Ph on the cage. Our calculations confirm the existence of the sites which imposes the position of substitution and lead finally to the various stable species. It is also noted that the relative position of the carbon atom in the cage, the acid force and the electronic effect drawn up by the substituent lead to a weak variation of the various structural properties (interatomic distances, charges of Mulliken). The vibrational properties are also examined for the most stable species. Finally, the utilization of various bases showed that the addition of polarization functions lead to a minor changes on the structural properties.

إن الهدف من هذا البحث هو الدراسة النظرية لثبات المركبات العنقودية لمركبات البوران الكربوران و مشتقات هذه الأخيرة ($E = CH^+, N, NH^+, P, PH^+, Si$) و $E_2B_{10}H_{10}X_2$ وكذلك المونوكربوران. و هذا باستعمال مجموعة من المستويات النظرية. ثم دراسة تأثير المستبدلات على هيكل الجزئ العنقودي وهذا بدراسة مختلف الخواص الجزيئية و الاهتزازية للمركبات الأكثر استقرارا.

تطرقنا في اول البحث الى دراسة ثبات الجزئ العنقودي $B_{12}H_{12}^{2-}$ و $E_2B_{10}H_{12}$ حيث ($E = CH^+, N, NH^+, P, PH^+, Si$) ومما كبات هذا الأخير (ارتو ميتا و بارا). وقد اثبتت دراسات تحسين هندسة المركبات ثبات ايون البوران وكذا بارا-هينيروبوران متبوع بالماكب ميتا و ارتوا على التوالي. ثم قمنا بدراسة تأثير المستبدلات على هيكل الجزئ العنقودي للكربوران وهذا باستعمال اليكتروفيل صلب و لين مثل ($X : CH_3, Br, Cl, Ph, Li$ et CHO). ثم اتجهنا إلى دراسة الممكنات مونوكاربوران و فعل المستبدل Ph على الهيكل. فأكدت حساباتنا وجود مواضع تحدد اماكن الاستبدال فنتحصل في النهاية على مختلف الاصناف اكثر ثباتا. وقد لاحظنا ان الموضع النسبي لذرة الكربون في هيكل الجزئ العنقودي للكربوران قوة المستبدل وكذا الفعل الالكتروني الناتج عن المستبدل يؤدي الى تغير في الخواص الجزيئية للمركبات مثل طول الرابطة كثافة ميليكان... الخ. درسنا أيضا الخواص الاهتزازية للأصناف الأكثر استقرارا وقد اكدت ثبات هذه الاصناف وسمحت لنا بتحديد مختلف اشكال الهزاز. اخيرا استنتجنا بخصوص قاعدة الحساب ان اضافة دوال قطبية الى قاعدة الحساب تؤدي إلى تغير بسيط على مستوى الخواص الجزيئية للمركبات.