

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI OUM- EL- BOUAGHI  
INSTITUT DES SCIENCES EXACTES



DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

CH-156-160  
MEMOIRE



Présenté en vue d'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : chimie

Option : chimie inorganique et de l'état solide

Intitulé :

Etude des effets de substitution et de l'hyperpolarisabilité dans les  
clusters closo-hexaboranes et les carboranes apparentés

Présenté Par

ZENDAOUI SABER MUSTAPHA

Soutenu le : 21 / 11 /2005

Devant le jury :

M. Bouhenguel	M.C	C. U. d' O. E. B	Président
B. Zouchoune	M.C	C.U. d' O.E.B	Rapporteur
S. E. Bouaoud	Prof	U. Mentouri-Constantine	Examineur
A. Ferhati	M.C	U. Batna	Examineur
L. Belkhiri	M.C	U. Mentouri-Constantine	Examineur

06/11

15

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie moléculaire, du contrôle de l'environnement et des mesures physico-chimiques de l'Université Mentourie (Constantine), dirigé par Mr. B. Zouchoune, Maître de conférences au Centre Universitaire d'Oum El-Bouaghi.

- ✦ Je tiens à le remercier vivement de m'avoir proposé le sujet de ce mémoire et d'avoir suivi ce travail avec beaucoup de rigueur et d'efficacité, pour ses conseils avisés, et son attention constante à mon travail. Je lui exprime ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée
- ✦ Je tiens à remercier Monsieur M. Bouhenguel, maître de conférence au centre universitaire d'O.E.B, d'avoir accepté de présider le jury d'examen de mon mémoire.
- ✦ Je remercie Monsieur S. E. Bouaoud, Professeur à l'université Mentouri-Constantine, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir honoré par sa présence à ce jury d'examen pour juger le travail réalisé.
- ✦ Je remercie Monsieur A. Ferhati, Maître de conférences à l'université de Batna, pour l'honneur qu'il nous a accordé en acceptant de juger ce travail.
- ✦ Je remercie Monsieur L. Belkhiri, Maître de conférences à l'Université Mentouri-Constantine d'avoir accepté de participer à mon jury d'examen.

Mes remerciements vont également à ma famille, mes camarades du laboratoire, et tous mes amis, et tous les gens qui m'ont encouragé par leur réconfort.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Les méthodes quantiques et les clusters boranes et carboranes</b>	
<b>Première partie : Méthode de calculs quantiques</b>	
I.- les méthodes ab-initio.....	4
I.1-l'approximation relativiste.....	4
I.2- l'approximation de bore Oppenheimer.....	4
II - la méthode Hartree Fock (HF).....	6
III- les fonctions des bases.....	9
IV- l'analyse de population de Mulliken.....	10
V - la méthode post-Hartree Fock.....	11
VI- méthode des pseudo potentiels de ceour.....	12
VII-méthode de la fonctionnelle de la densité.....	13
VIII-méthode Extended Huckel.....	14
IX – les méthodes semi – empirique.....	15
<b>Deuxième partie : Clusters boranes et carboranes</b>	
I- clusters.....	16
II- les boranes et carboranes.....	16
II. 1- boranes.....	16
II. 2-carboranes.....	17
III- Géométries des clusters boranes.....	18
III.1-les clusters boranes $B_nH_n^{-2}$ .....	19
III. 2 – les clusters nido $B_nH_{n+1}$ .....	19
III. 3- les clusters arachno $B_nH_{n+6}^*$ et hypho $B_nH_{n+8}$ .....	20
IV -la théorie <i>PSEP</i> .....	20
IV.1- Extension de cette théorie aux clusters mixtes et organométallique.....	22
IV.2- limites et extensions de la théorie <i>PESP</i> .....	23
V - notion générale des règles de comptage électronique.....	23
V.1 - la règle de comptage électronique des modèles localisés.....	24
V.2 - la règle de comptage électronique des modèles délocalisés.....	25

<b>Bibliographie</b> .....	27
<b>Deuxième chapitre : Etude de la Stabilité des Espèces Boranes, Mono- et Di-carbahexaboranes</b>	
<b>I – Introduction</b> .....	30
II- étude de l'espèce $B_6H_6^{-2}$ à différentes symétries.....	30
1 – stabilités des espèces $B_6H_6^{-2}$ (a), (b) et (c).....	30
2- géométries optimisés.....	31
3-fréquence de vibration.....	34
4-l'analyse des charges Mulliken.....	37
III- étude de l'espèce $CB_5H_6^-$ à différentes symétries.....	38
1 – stabilités des espèces $CB_5H_6^{-2}$ (a'),(b') et (c').....	38
2- géométries optimisées.....	39
3- fréquence de vibration.....	41
4--l'analyse des charges Mulliken.....	44
IV- étude de l'espèce $C_2B_5H_6$ à différentes symétries.....	45
1 – stabilités des espèces $C_2B_4H_6$ (a''), (b'') et (c'').....	45
2- géométries optimisées.....	46
3- fréquence de vibration.....	48
4--l'analyse des charges Mulliken.....	51
<b>Bibliographie</b> .....	52
<b>Troisième chapitre : Etude de Stabilité des espèces <math>B_6H_4(L)^{-X}</math>, <math>CB_5H_4(L)^{-X}</math> ET 1.6-<math>C_2B_4H_4(L)^{-X}</math> avec le substituants nucléophiles (<math>L \equiv F^-</math>, <math>NH_2^-</math>, <math>NO_2^-</math> et <math>CN^-</math>)</b>	
<b>I – Introduction</b> .....	53
II – étude de la stabilité de l'espèce $B_6H_4(L)_2^{-X}$ .....	53
1-géométries optimisées.....	55
2- les propriétés des fréquences vibrationnels.....	57
3- l'analyse de charge Mulliken.....	61
III- étude de la stabilité de l'espèce $C B_5H_4(L)_2^{-X}$ .....	62
1-géométries optimisées.....	63
2- les propriétés des fréquences vibrationnels.....	66
3- l'analyse de charge Mulliken.....	68
IV- étude de la stabilité de l'espèce 1.6- $C_2 B_5H_4(L)_2^{-X}$ .....	71
1 –géométries optimisées.....	73
2- les propriétés des fréquences vibrationnels.....	76

3- l'analyse de charge Mulliken.....	79
<b>Bibliographie.....</b>	<b>80</b>
<b>Quatrième chapitre Etude de la Stabilité des Espèces Disubstitués <math>B_{10}H_{10}^{-2}</math> et <math>p-C_2B_8H_{10}</math> avec le substituants nucléophiles (<math>L \equiv C_2^{-2}</math>, <math>CN^-</math>, <math>CO</math> et <math>N_2</math>)</b>	
<b>I – Introduction.....</b>	<b>82</b>
II – étude de la stabilité de l'espèce $1.10-B_{10}H_{10}(L)_2^{-x}$ .....	82
1- géométries optimisées.....	84
2- les propriétés des fréquences vibrationnels.....	87
3- l'analyse de charge Mulliken.....	91
III- étude de la stabilité de l'espèce $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-x}$ .....	92
1- géométries optimisées.....	93
2- les propriétés des fréquences vibrationnels.....	97
3- l'analyse de charge Mulliken.....	102
<b>Bibliographie.....</b>	<b>103</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>104</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>106</b>

# Introduction générale

# Introduction générale

Depuis plus d'un siècle et grâce aux travaux de Frankland [1,2], la chimie des boranes a intéressé considérablement beaucoup de chimistes. Les premières tentatives pour la synthèse de composés contenant l'élément bore, ont été initiées par Stock [5] entre 1910 et 1930. Cet auteur s'est intéressé à l'étude de la nature des liaisons dans le di-borane  $B_2H_6$ , par la suite, Longuet-Higgins [6] a montré en 1949, qu'un grand nombre de composés du bore est caractérisé par des liaisons à deux électrons et trois centres [7]. Les composés du bore sont très légers, se distinguent par une grande aptitude à former des dérivés hydrogénés de structures très variées : les atomes du bore peuvent, en effet former des assemblages triangulaires (closo-boranes), des chaînes ayant la forme d'un (nido-boranes) ou d'une toile d'araignée (arachano-boranes) [8]. Il existe encore les clusters carboranes qui ont été synthétisés pour la première fois en 1953, au moyen de la réaction de di-borane avec de l'acétylène. Le spectre de masse du mélange des produits de la réaction indique l'existence de composés ayant les formules brutes  $C_2B_4H_6$  et  $C_2B_5H_7$  et une petite quantité de  $C_2B_3H_5$  [9]. Certains clusters boranes et carboranes sont stables et solubles dans les solvants organiques [10,11]. Ces propriétés leur permettent d'être utilisés dans plusieurs domaines :

- dans la catalyse [12] et dans la synthèse des poly-clusters [13] et en radiothérapie (traitement du cancer) [14].

Notre travail consiste en une contribution quantique pour l'étude de la stabilité des composés boranes et carboranes substitués, afin de déterminer leurs propriétés électroniques et de dresser un classement des différents nucléophiles utilisés selon les échanges électroniques avec la cage du cluster.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres.

- Le premier chapitre est composé de deux parties. La première partie expose les différentes méthodes de calculs quantiques, définissant le formalisme de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT). Dans la seconde partie, nous avons présenté une introduction à la chimie des clusters d'une manière générale, en particulier les clusters boranes et carboranes, la règle PESP en anglais (*Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory*) et les règles de comptage électroniques qui permettent d'établir des relations entre les arrangements structuraux et les nombres d'électrons de valence associés.

- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la stabilité des clusters (hexaborane)  $B_6H_6^{-2}$ , (hexa-monocarborane)  $CB_5H_6^-$  et (1.6 dicarba-closo-hexaborane)  $1.6-C_2B_4H_6$  aux niveaux des symétries différentes  $O_h$ ,  $D_{4h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$  et  $C_1$ . Ainsi que, les différentes propriétés électroniques, vibrationnelles et les charges nettes de Mulliken de ces composés.

- Le troisième chapitre concerne l'étude de la stabilité relative des composés de formule générale :  $B_6H_4(L)_2^{-X}$ ,  $CB_5H_4(L)_2^{-X}$  et  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-X}$ . La substitution nucléophile se fait aux différentes positions 1.2, 2.6, 2.4 et 1.6 avec  $L : F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ .

- Le quatrième chapitre présente les effets de la substitution comportant une triple liaison sur les clusters (anions closo-decaborates)  $B_{10}H_{10}^{-2}$  et (1.10-closo-dicarbodécaborane)  $p-C_2B_8H_{10}$  au niveau des positions différentes 1.10, 2.3, 2.4, 2.6 et 2.9 avec  $L : C\equiv C$ ,  $C\equiv N$ ,  $C\equiv O$  et  $N\equiv N$ .

Cette étude nous permettra de dégager la position la plus stable des nucléophiles sur la cage du cluster de chaque espèce. L'examen des résultats de l'optimisation de géométrie de chaque espèce nous renseigne sur la catégorie des ligands utilisés. Par la suite, une analyse détaillée est envisagée afin de déterminer les états stationnaires par une méthode spectrale. Les charges nettes de Mulliken identifient les sites favorables des différentes attaques.

# Bibliographie

- [1] Frankland. E, Duppa. F, Liebig, *Am.Chem.*, **1860**, 115, 319. Frankland. E, *J. Chem. Soc.* **1862**, 15, 363.
- [2] Galland .N, *These Doctrats, Univ. Bordeaux I.*, **2000**
- [3] Siebert (Ed.).W, *Advances in Boron Chemistry, Royal Society of Chemistry, Cambridge*, **1997**.
- [4] (a) Rudolph. R.W, *Acc.Chem. Res*, **1976**, 9, 446; (b) Mingos. D. M. P, *Acc.Chem.Res*, **1984**, 17,311; (c) Mingos. D. M. P, Wales, D. J, *Introduction to cluster chemistry. Prentice Hall, New York*. **1990**.
- [5] Stock .A, *Hydrides of Boron and Silicon, Cornell University Press, Ithaca, New York*, **1933**.
- [6] Longuet-Higgins. J. H.C., *J. Chem. Phys.*, **1949**,46, 268.
- [7] Longuet-Higgins. H. C., *Proc. R. Soc. London. Ser.*, **1954**, A224, 336
- [8] Stock. A, *Suomen Kemistilehti* , **1943**, 16A, 75-77.
- [9] Keilin, *Laboratory Olin Mathieson Chemical Corporation, Pasadena, California*, **1962**.
- [10] Grimes. R.N., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 1,581.
- [11] (a) Hosmane. N. S, Maguire. J. A., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 10,614- 615. b) Grimes. R.N, Abel.F.N, Stone.E G. A, Wilkinson .G, (Eds.) *ComprehensiveOrganometallic Chemistry II, vol. 1, Pergamon Press, Oxford, England*, **1995**, **373- 430** ;(c) Saxena.A. Khsmene.N. S., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1081.
- [12] (a) Dodge.T, Curtis .M. A, Russell.J. M, Sabat.M, Finn.M. G, Grimes R. N, *J. Am.Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10573 ;( b). Briant.C. E, Hall.K. P, Mingos.D. M. P.,*J. Chem.Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 290.
- [13] Grimes.R. N, *Collect. Czech, Chem. Commun.*, **2002**, 67, 728.
- [14] (a) Hall. I. H, Tolmie. E. E, Barnes. B. J, Curtis. M. A, Russell. J. M, Finn. M. G, Grimes.R.N, *Appl. Organometal. Chem.*, **2000**, 14, 108; (b) Hall. I. H, Lackey, C.B, Kistler. D, Durham. R.W, Russell. Jr. J. M, Grimes R. N., *Anticancer Res.*, **2000**, 20, 2345.,( c) Hawthorne.M.F, *Angew, Int. Ed.*, **1993**, 32 , 950; (d). Soloway.A.H, Tjarks.W, Barnum. B.A, Rong F. G, Borth .R. F, Codogni.I. M, Wilson. J. G, *Chem.*, **1998**, 98, 1515.

**Chapitre - I**

**Les méthodes quantiques**

**Et**

**Les clusters boranes et carboranes**

**PARTIE - A**

**LES METHODES QUANTQUES**

## I- Les méthodes ab-initio:[1]

La chimie quantique consiste en la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique.

L'équation principale dans la mécanique quantique est l'équation de Schrödinger, qui s'écrit pour les états stationnaires.

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots 1$$

Où  $H$  est l'hamiltonien qui incorpore tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (énergie cinétique et potentielle) que ceux apportés par les électrons.  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées de noyaux, des électrons et contient toute l'information du système.  $E$  est l'énergie totale. Les valeurs propres de  $H$  sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associés. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives (études de conformations), les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadrupolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois compte tenu de la remarque qui suit, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable avec la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut pas être résolue exactement pour les systèmes moléculaires, on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

Dans les méthodes ab-initio l'hamiltonien est défini et on choisit une forme (avec des paramètres variables) pour la fonction d'onde. A partir de ce point, la méthode variationnelle est appliquée pour obtenir la meilleure fonction d'onde capable de minimiser l'énergie.

### I.1 - Approximation relativiste.

Cette approximation consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

### I.2- Approximation de Born–Oppenheimer : [2]

La première étape effectuée en appliquant l'équation de Schrödinger à un problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de Born–Oppenheimer.

Ceci est rendu possible car les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et peuvent ajuster rapidement leur distribution lorsque les noyaux, plus lourds, changent leurs positions. Cela revient donc à résoudre les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixes.

L'équation (1) devient.

$$H_{el} \Psi_{el}(r, R) = E_{eff}(R) \Psi_{el}(r, R) \dots \dots \dots 2$$

Où  $H_{el}$  est l'hamiltonien électronique,  $\Psi_{el}(r, R)$  la fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons  $r$  aussi bien que des coordonnées des noyaux  $R$  et  $E_{eff}(R)$  est l'énergie effective qui dépend des Coordonnées des noyaux,  $R$  l'hamiltonien défini dans l'équation (3) est pour une molécule contenant  $n$  électrons, ayant une masse  $m_e$  et  $N$  noyaux avec les indices  $i$  et  $\alpha$  respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

$$H^{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{8\pi^2 m_e} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{I<J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{IJ}} \dots \dots \dots 3$$

*Energie cinétique    Attraction électrons    Répulsion électrons*  
*Electrons                    noyaux                    électrons*

C'est le dernier terme qui empêche la séparation de l'équation de Schrödinger en  $n$  équations à un électron qui seraient plus simples à résoudre. L'équation (3) peut s'exprimer d'une façon simple en introduisant les unités atomiques.

$$H^{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z}{r_{i\alpha}} + \sum_{I<J} \frac{1}{r_{IJ}} \dots \dots \dots 4$$

On va se limiter à des systèmes à couche fermée en anglais {closed shell} ; c'est à dire n'ayant pas d'électrons célibataires est l'approche la plus courante utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger. On va approximer la fonction d'onde  $\Psi$  qui est une fonction avec  $n$  coordonnées d'électrons (les noyaux étant gelés) par  $n$  fonctions mono-électronique avec les symboles suivants  $\chi$ ,  $\Phi$  ou  $\Psi$  suivant les circonstances de la discussion. Pour le moment, nous restreindrons notre discussion aux terme du carré de la fonction d'onde, pour une configuration donnée (fonction des orbitales occupées) est interprétée comme la densité électronique en ce point de l'espace. La fonction d'onde n'a pas un terme décrivant le spin, car ce terme est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin  $\xi$  doit être introduite. La coordonnée de spin  $\xi$  prend les valeurs  $+1/2$  ou  $-1/2$ . La fonction d'onde de spin aligné le long de l'axe (+) z est  $\alpha(\xi)$  et celle pour le spin aligné le spin aligné le long de (-) z est  $\beta(\xi)$ . Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique)  $\Phi(r)$  et de la fonction d'onde de spin  $\alpha(\xi)$  ou  $\beta(\xi)$  est appelée Spin orbitale avec la notation  $\chi(r, \xi)$ .

ξ). Pour un système ayant  $n$  électrons la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit de spin orbitales[4].

$$\psi_{\text{Produit}} = \chi_1(1) \cdot \chi_2(2) \cdot \chi_3(3) \cdot \chi_4(4) \cdot \dots \cdot \chi_n(n) \dots \dots \dots 5$$

Ici  $\chi_i(i) = \chi_i(x_i, y_i, z_i, \zeta_i)$  représente la spin orbitale de l'électron  $i$ . La fonction d'onde représentée par l'équation (5) n'est pas cependant complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. L'équation (2) satisfait le principe de Pauli qui impose que si les coordonnées des électrons  $i$  et  $j$  sont interchangées dans la fonction d'onde ci-dessus, cette fonction d'onde doit changer de signe. Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, les spin orbitales pour un atome à couche fermée sont écrites sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\psi_{\text{Déterminant}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdot & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdot & \chi_n(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdot & \chi_n(n) \end{vmatrix} \dots \dots \dots 6$$

Le facteur de normalisation pour la fonction est  $1/\sqrt{n!}$ ,  $n$  étant le nombre d'électrons.

**II- Méthode Hartree Fock (HF):**

A partir de l'hamiltonien électronique, l'équation (4) et de la norme de la fonction d'onde (6), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree Fock. si on se limite à des systèmes à couche fermée en anglais (closed shells), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales  $\Phi$ .

La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales où nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité)

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i\Phi_i(1) \dots \dots \dots 7$$

Ici  $\epsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale  $i$  et  $F_i$  est l'opérateur de Fock donnée par

$$F_i = h(1) + \sum_j [2J_j - K_j(1)] \dots \dots \dots 8$$

Dans l'équation (8) le terme  $h(1)$  est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}}$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions electron-noyaux. le terme  $J_j$  est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d\tau_{12}$$

Ou  $K_{ij}$  qui l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante.

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2) \Phi_j(1) d\tau_{12}$$

L'intégrale de coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Les intégrales de coulomb et d'échange décrivent les interactions entre Electrons. L'énergie électronique totale est obtenue par les sommations sur toutes les orbitales occupées, et s'écrit dans l'hypothèse de couches Fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

Où

$$I_j = \int \Phi_j(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right) \Phi_j(1) d\tau_{12}$$

Les équations de Hartree Fock sont donc un jeu d'équations intégrro - différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont définies en fonction des orbitale  $\Phi_i$  et  $\Phi_j$ . Ce que veut dire que pour déterminer  $F_i(1)$  dans (8) on a besoin de connaître le résultat pour les autres d'orbitales  $\Phi_i$ . Pour résoudre les équation d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock, l'équation (7) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ autoohérent en anglais (*SCF= Self Consistent Fiel*), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électrons (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. L'équation (7) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique. Pour

les molécules qui ont des degrés de symétrie plus bas on utilise une méthode proposée par *Roothaan & Hall*.

*Hall* et indépendamment *Roothaan* ont démontrés qu'en introduisant un Jeu de fonctions spatiales connues l'équation intégral-différentielle peut être transformée en un système d'équations algébriques et ainsi être résolu en utilisant la méthode habituelle des matrices. Donc, les orbitales moléculaires,  $\Psi(r)$  seront exprimées comme une combinaison linéaire de  $N$  fonctions mono électronique atomiques, lesquelles seront elles mêmes exprimées en une combinaison linéaire de  $m$  fonctions atomiques appelées *f* «les fonctions de bases».

$$\Psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \Phi_{\mu} \dots\dots\dots 9$$

Avec  $M = \sum m$  si il y a  $N$  atomes

Ici  $c_{\mu i}$  sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base  $\Phi$ . Le problème pour trouver une orbitale a été réduit à la détermination seulement un jeu de coefficients d'un système linéaire fini pour chaque orbitale moléculaire au lieu de la description complète de la fonction tridimensionnelle  $\Psi_i$ . Le développement est appelé combinaison linéaire d'orbitales atomique (*LCAO: linear combination of atomic orbital*). Si l'on substitue l'équation (9) dans l'équation (7), en multipliant de chaque coté par  $\Phi_{\nu}$  en intégrant on obtient les équations de *Hall-Roothaan*.

$$FC = SC\varepsilon \dots\dots\dots 10$$

Ici  $F$  est la matrice de Fock avec les éléments de matrice suivants :

$$F_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} F \Phi_{\nu} d\tau$$

$S$  est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\tau$$

C'est une matrice carrée des coefficients du développement et  $\varepsilon$  est un vecteur des énergies de l'orbitale. L'équation (10) est résolue d'une manière identique à celle utilisée pour les équations de Hartree-Fock. Un premier essai est fait en prenant a priori une valeur pour les Coefficients, la matrice de Fock est construite puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients.

### III-Les fonctions des bases :

Il y a deux sortes de fonctions de bases qui sont d'un usage commun :

\* Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater (STO)[3] :  $n, l$  et  $m$  qui sont des nombres quantiques principale effectif, secondaire et magnétique  $r, \theta$  et  $\varphi$  sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électrons,  $Y(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques et  $\xi$  est l'exposant des Slater, s'inscrivent dans leur forme générale.

$$\chi_{n,l,m}^S(r, \theta, \varphi) = N.r^{n-1}.e^{-\xi r}.Y(\theta, \varphi)$$

\* Le second type de bases est formé de gaussiennes (GTO), ont été proposées par Boys [4]. Ces fonctions sont des puissances de  $x, y, z$  multiplié par  $\exp(-\alpha r^2)$ ,  $\alpha$  étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques, elles sont de la forme .

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N.x^i.y^j.z^k.\exp(-\alpha r^2)$$

\* Les bases gaussiennes par contre ont une représentation des orbitales atomique assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances(décroissance trop rapide avec  $r$ ) par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonction gaussiennes contractées. Il y a bonne différente base de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul SCF les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al.

\* La base plus simple est STO6-3G encore appelée base minimale. ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

\* Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G,4-31G et 6-31G ou le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s .les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composés des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base.

Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s. Trois gaussiennes pour une fonctions représentant l'orbitale 2s et 1s gaussienne pour l'autre fonction ,et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre .pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation .

La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G\* ; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G (d). La base 6-31 G\* ou 6-31G (d) signifie qu'un jeu de fonction d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G\*\* ou 6-31G (p, d) signifie qu' jeu de fonctions P a été ajouté aux hydrogénés et que des fonctions d ont été ajoutés aux Autres atomes.

\*pour démultiplications de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence . On peut la dédoubler (double zêta) « CC-PVDZ » en utilisant, par exemple , pour les atomes de la deuxième période ,deux orbitales 2S et deux ensembles d'orbitales 2P . Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta « CC-PVTZ », quadruple zêta « CC-PVQZ » [5] .

#### IV- l'analyse de population de Mulliken [6] :

Deux quantités utiles qui peuvent être obtenues à partir des résultats d'un calcul *SCF* sont les énergies d'ionisation et les populations de Mulliken. L'analyse de population de Mulliken est un moyen de décrire la distribution électronique dans une molécule. Mulliken divise la population de recouvrement de façon égale entre les fonctions de bases  $\Phi_\mu$  et  $\Phi_\nu$  .

$$\Psi^2_{\mu\nu} = C_\mu^2 \Phi_\mu^2 + C_\nu^2 \Phi_\nu^2 + 2C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \dots\dots\dots 11$$

$$Q_{\mu\nu} = 2C_\mu C_\nu S_{\mu\nu}$$

Les termes  $c_\mu$  et  $c_\nu$  sont les coefficients des orbitales moléculaires calculés par méthode *SCF*. La population totale pour la fonction de base  $\Phi_\mu$  est

$$P_\mu = C_\mu^2 + \sum_{\nu \neq \mu} C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \dots\dots\dots 12$$

La somme de toutes les populations associés à chaque fonction de base sur un atome particulier est définie comme la population atomique totale «Gross Atomic Population» .

$$P_A = \sum_{\mu}^a P_\mu$$

A partir de cette valeur on peut définir la charge atomique totale sur l'atome  $A$  comme

$$q_A = Z_A - P_A \text{ ou } Z_A \text{ est le numéro atomique pour } A.$$

L'information qualitative sur la liaison entre l'atome  $A$  et  $B$  est fournie par la population totale de recouvrement des orbitales.

$$P_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B Q_{\mu\nu}$$

En utilisant ces définitions, des concepts comme ceux de «électron Withdrawing» ou de facilité à la donation, les caractères liants ou antiliants peuvent être étudiés. Un des points faibles de l'analyse de Population de Mulliken est sa dépendance par rapport aux bases utilisées.

#### V- La méthode post Hartree Fock [7]:

Pour améliorer la représentation du système électronique issue de l'approximation de Hartree Fock plusieurs méthodes post Hartree Fock ont été proposées. Le but de ces méthodes est de prendre en compte la corrélation entre les électrons, qui ne l'est pas en utilisant une fonction d'onde ayant un seul déterminant. Les deux familles de méthodes qui ont été développées sont celles de l'interaction de configurations (CI) et la théorie des perturbations (Moller-Plesset). L'interaction de configuration est la combinaison linéaire du déterminant de Slater dans lesquels quelques orbitales occupées sont remplacées par les orbitales les orbitales inoccupées. Générant ainsi des configurations électroniques qui sont prises en compte lors du calcul. D'autre part dans la théorie de perturbation de Moller-Plesset on partitionne l'hamiltonien total en deux, une partie  $H_0$  qui a les fonctions propres du déterminant Hartree Fock et les valeurs propres et une partie perturbée  $V$ . L'énergie exacte est ainsi exprimée comme une somme de ces contributions. Ces deux méthodes post-Hartree Fock corrigent les énergies Hartree Fock. On peut noter cependant que l'interaction de configuration est une méthode variationnelle contrairement à la méthode de Moller-plesset. Ce qui implique que les énergie obtenues par interaction de configuration ne peuvent pas être inférieures à l'énergie varie alors que les énergies Calculées par méthode de Moller-Plesset peuvent l'être.

#### VI -Méthode des pseudo potentiels de cœur [8] :

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que c'est les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est parfois avantageux de remplacer les électrons de coeurs par des potentiels effectifs. En ne traitant explicitement que les

électrons de valence on ne perd pratiquement aucune information sur les propriétés physico-chimiques des molécules, mais l'on réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds.

Dans le formalisme des pseudo potentiels de coeur les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur mono-électronique appelé pseudo potentiel. Un avantage supplémentaire des pseudo potentiels est que les effets relativistes peuvent être introduits dans le pseudo potentiel lui-même et de ce fait, un programme moléculaire non relativiste peut être utilisé pour le calcul de molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes de la classification de Mendeleev.

## VII- Méthode de la fonctionnelle de la densité [9] :

### 1-Théorie :

En 1964, *Hohenberg* et *Kohn* ont montré qu'il existe une fonctionnelle universelle permettant de calculer l'énergie d'un système quantique à N particules à partir de la densité :

$$\rho(r) = \Psi^*(r)\Psi(r)$$

Pour un potentiel donné  $V(r)$ , l'énergie de l'état fondamental est

$$E[\rho] \equiv \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho] \dots\dots\dots 13$$

Pour un système constitué d'électrons et de noyaux,  $V(r)$  correspond à l'attraction coulombienne électron\_noyaux et  $F[\rho]$  à la somme des contributions des énergies cinétiques, coulombienne électron\_électron d'échange et de corrélation. Il est possible de réécrire cette équation sous la forme :

$$E[\rho] \equiv \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \dots\dots\dots 14$$

Avec

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$T(\rho)$  est la contribution de l'énergie cinétique et  $E_{xc}[\rho]$  l'énergie d'échange-corrélation.

Pour une densité uniforme, on montre que

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

Où  $\epsilon_{xc}(\rho)$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électron de densité uniforme  $\rho$ . Si la densité présente des fluctuations on développe  $\epsilon_{xc}(\rho)$  en série ce qui fait apparaître des corrections dépendant des gradients de la

densité . Pour un système à  $N$  électrons, *Kohn* et *Sham* ont dérivé une expression variationnelle qui permet de calculer la densité à partir d'orbitales [10]. Si l'on représente la fonction d'onde du système par un déterminant construit sur  $N$  spin orbitales orthonormées  $\Phi_i$  alors :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \Phi_i^*(r) \Phi_i(r)$$

L'application du principe variationnel à l'équation (3) conduit à un système de  $N$  équations couplées :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \varphi(r) + v_{xc}(\rho(r)) \right\} \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i$$

Similaires aux équations Hartree Fock et appelées équations de Kohn – Sham avec

$$\varphi(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$$

et

$$v_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta}{\delta \rho(r)} (\rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)))$$

Le problème crucial à résoudre est la détermination de la fonctionnelle  $v_{xc}(\rho(r))$  pour laquelle il n'existe pas d'expression analytique.

## 2- Générations de fonctionnelles :

### 2.1- l'approximation de densité local: (LDA et LSD) [6] :

Dans un seul cas modèle , celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal ), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation des LDA (*local Density Approximation*), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange – corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr$$

son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de nom de LSD en anglais (*local spin density*) . la fonctionnelle d'échange -corrélation distingue les densité  $\alpha$  et  $\beta$  sous la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr$$

Les mots – clés correspondant dans gaussien est SVWN (échange : Slater ; corrélation : Vosko, Wilk, Nusair ) et SVWN5, ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie .fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que énergies de la liaison etc.

## 2. 2- l'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides:

Pour pallier des défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dv$$

la partie d'échange est en général la fonctionnelle de *Becke* (B), la partie de corrélation celle de *Lee, Yong* et *Parr* (LYP) ou celle de *Perdew - Wang* (PW) avec les variantes 86 et 91 , d'où finalement les mots-clés BLYP , BPW86 et BPW91.

Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, comme on l'a vu, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange,

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergie avec l'énergies avec GGA . La plus répandue est la méthode de « Becke à trios paramètres » (B3) ; ainsi , la fonctionnelle B3LYP[11,12] utilisé la fonctionnelle LYP pour la partie GGA .les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation . La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

## 2.3- Succès et limites de la DFT :

Plusieurs travaux ont été effectués ces dernières années, en utilisant des calculs DFT et en donnant de bons résultats sur des systèmes chimiques de grande taille, avec la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, ...) sont bien reproduites. Toutefois, la méthode DFT souffre encore de plusieurs défauts, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires [13, 14].

## VIII- Méthode Huckel etendue [15] :

Le développement d'une orbitale moléculaire comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques conduit au jeu d'équations de Huckel

$$\sum_{i=1}^n [H_{ij} - ES_{ij}] C_{ij} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n$$

La caractéristique essentielle de la méthode Huckel étendue est choix des éléments  $H_{ij}$  comme paramètre de calcul. Les éléments  $H_{ij}$  sont choisis comme les potentiels d'ionisation des électrons de valence.

**IX- Les Méthodes semi - empirique [16] :**

Une méthode semi - empirique est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaire aux calculs Hartree - Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramètre par comparaison avec des composés références ) En générale toutes ces méthodes sont très précisés pour la familles De produits donnés voisins de celles utilisées pour la paramétrisation (CNDO,MINDO/3,NDDO,INDO).

**PARTIE - B**

**CLUSTERS BORANES ET CARBORANES**

**I - les clusters :**

Le terme cluster a été proposé pour la première fois en 1960 par *F. Cotton* [17], pour désigner des complexes métalliques polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes métal - métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux en un arrangement polygonal ou polyédrique auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme ligand signifie d'une manière générale un substituant quelconque, lié aux atomes constituant la cage du polyèdre et donc situé dans la périphérie immédiate de cette cage. Depuis, l'utilisation du mot cluster a été étendue pour inclure d'autres catégories de composés tels que les polyèdres constitués du groupe principal, en particulier les boranes, les carboranes et les métaloboranes [19,20].

Jusqu'à 1960, peu de clusters étaient connus par manque de moyens et de techniques de synthèses et de caractérisation sophistiquées. Ce n'est qu'après 1960 que les méthodes de synthèse et de caractérisation des clusters furent développées par des techniques physico-chimiques modernes, en particulier grâce aux travaux des cristallographes tel que *Dahl* [21].

**II- Les boranes et carboranes :****II .1- Les boranes :**

Les boranes n'existent pas à l'état naturel, et doivent être synthétisés au laboratoire, le mot borane désigne les l'hydrures de bore [21]. Le premier qui a réussi à synthétiser des composés boranes ; l'allemand Alfred Stock en 1909 [22]. Son premier articles sur les bore est apparu en 1912. Alfred Stock a réussi à préparer et à caractériser sept composés boranes :  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_5H_{11}$ ,  $B_6H_{11}$ ,  $B_{10}H_{14}$  et composé de formule probable  $B_6H_{12}$  (les sept dérivés sont présentés sur *figure 1*). Il existe classe deux types boranes : « Borane »  $B_nH_{n+4}$  et « hydroborane »  $B_nH_{n+6}$  [23]. Actuellement il est connu sous le nom *nido* et arachno-boranes, respectivement. Le carbone est le seul élément près du bore qui a une capacité d'enchaîner et former des liaisons moléculaires complexes [24]. Le borane le plus simple est le diborane  $B_2H_6$ , qui présente la stœchiométrie de l'éthane  $C_2H_6$ , avec deux électrons de moins. En 1954 Lipscomb et collaborateurs [25] introduisit l'idée de la liaison à deux électrons et trois centres ( $3c - 2 e^-$ ); une paire d'électrons peut lier trois atomes selon une géométrie triangulaire. Ainsi, les boranes sont décrits comme des éléments déficients en électrons. En 1976, Lipscomb a eu le prix Nobel en chimie pour ses études sur la structure des boranes, qui a jeté la lumière sur les problèmes de la liaison chimique [26]. La structure cristalline de  $CaB_6$  rapportée en 1934 était le début de la connaissance des polyèdres du bore [27]. De plus, H.C. Brown, en 1979 a reçu le prix Nobel pour l'utilisation des borane en chimie organique[28].

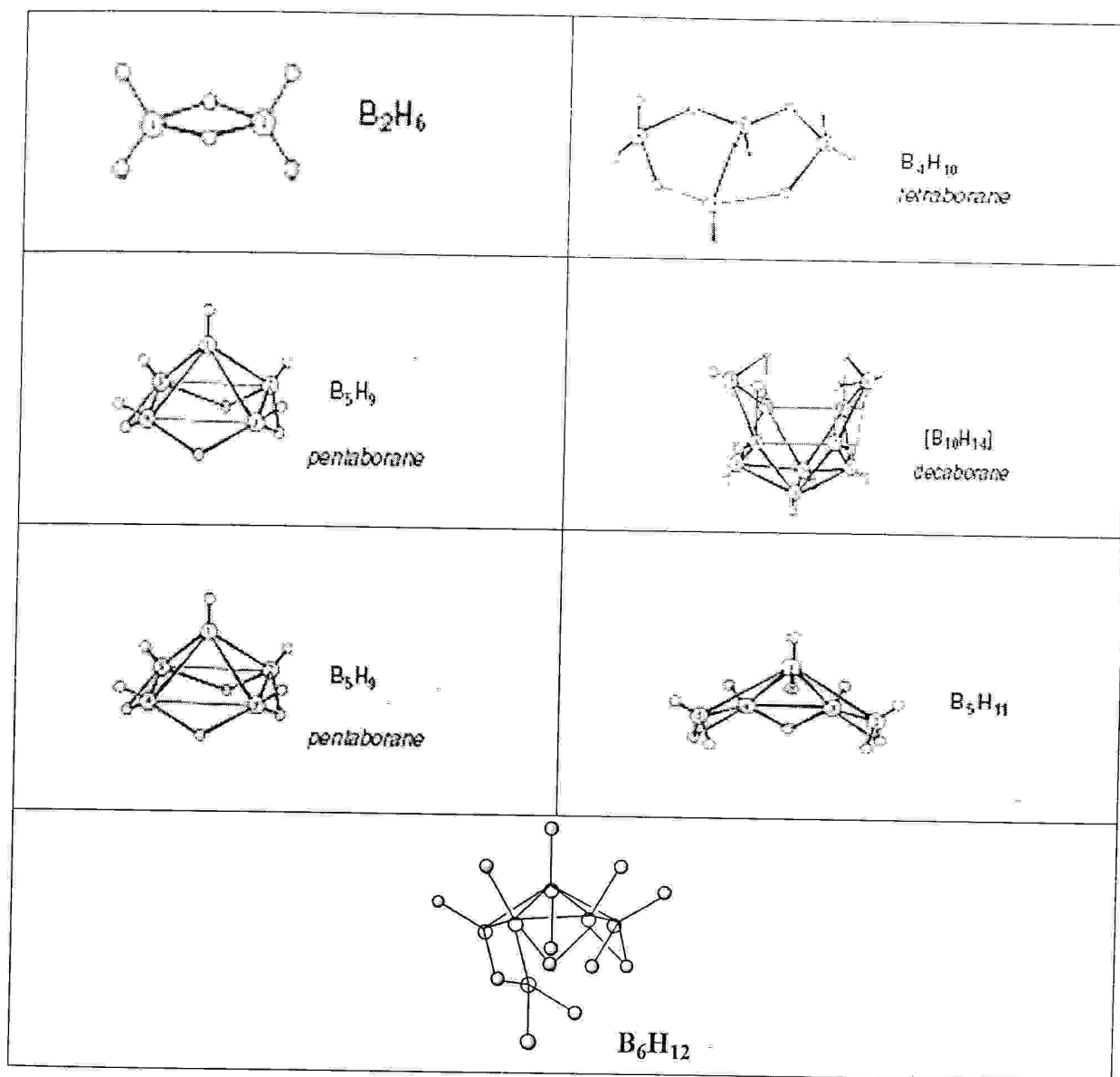


Figure 1: Les sept dérivés boranes préparés par Alfred Stock

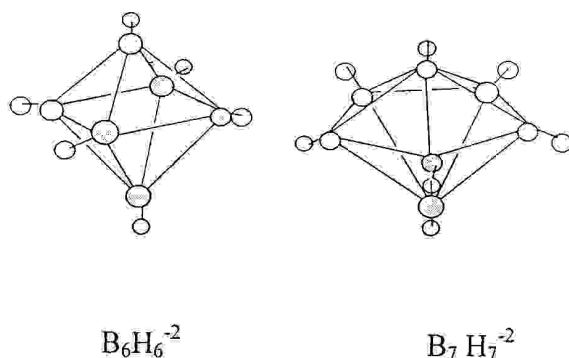
## II.2 - Les carboranes :

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 [29]. Les premiers carboranes qui ont été découverts aux *Etats-Unis* et en *URSS* [30] sont :  $C_2B_3H_5$ ,  $C_2B_4H_6$  et  $C_2B_5H_7$  [31]. L'année 1963 a connu la synthèse des trois isomères du dicarba-closo-dodecaborane  $C_2B_{10}H_{12}$ . Les carboranes constituent une discipline de chimie très complète dans le domaine des boranes et des heteroboranes [32]. Le premier mono-carborane a été synthétisé dans l'ancienne Tchécoslovaquie en 1980 [33]. L'isomère du



### III.1-Les clusters boranes $B_nH_n^{-2}$ :

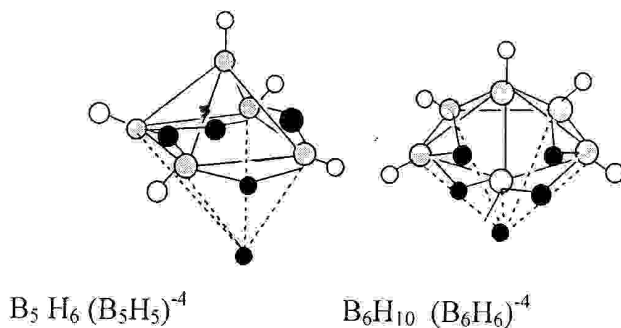
La série la plus simple des boranes est celle des clusters *closo* de formule  $B_nH_n^{-2}$  où chaque sommet du deltaèdre est occupé par un fragment B-H. L'axe de la liaison B-H pointe vers le centre du polyèdre (*voir figure 4*) dans ce cas, la cage cluster se confond avec le deltaèdre. Le cluster prend donc la forme d'une cage fermée d'où son appellation *closo*.



*Figure 4* : exemple des clusters boranes closo

### III.2-Les clusters nido $B_nH_{n+4}$ :

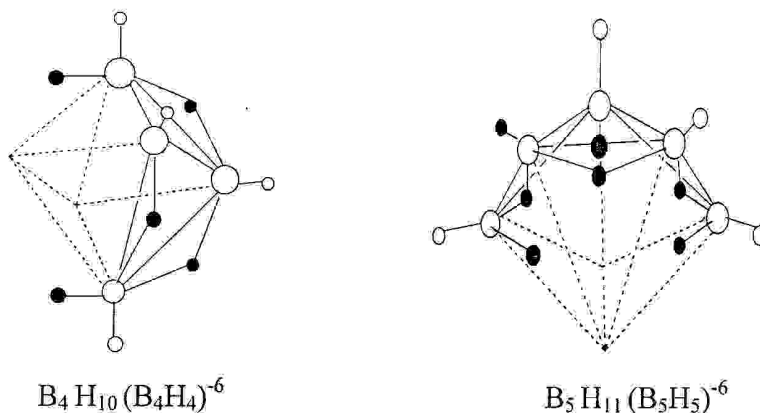
Il existe d'autres séries de clusters boranes adoptant des géométries plus ouvertes. Les clusters de formule générale  $B_nH_{n+4}$  s'inscrivent dans des deltaèdres dont tous les sommets sont occupés par un fragment B-H sauf un seul qui reste vacant (*voir figure 5*). la géométrie est notée *nido* en raison de sa forme de nid. les atomes d'hydrogène en sus, (c'est -à- dire ceux qui n'appartiennent pas en propre à un groupement B-H), souvent ponteurs, peuvent être considérés en approximation comme des protons. La Formule, des boranes *nido* est donc  $B_nH_n^{-4}$ .



*Figure 5* : exemple de clusters boranes nido (un sommet vacant).

### III.3 Les clusters arachno $B_nH_{n+6}$ et hypho $B_nH_{n+8}$

Une généralisation similaire peut être faite sur les deux catégories restantes, les boranes *arachno*  $B_nH_{n+6}$  ( $B_nH_n^{-6}$ ; formule déprotonée) en forme d'araignée et le cluster *hypho*  $B_nH_{n+8}$ . Les polyèdres correspondants présentent respectivement deux et trois sommets vacants (*voir figure 6*).



*Figure 6:* Exemples de clusters boranes arachno

Notons enfin, qu'un problème d'isomérisie se pose pour les géométries ouvertes (*nido*, *arachno*, *hypho*) puisque plusieurs choix du ou des sites vacants sont souvent possibles. L'isomère le plus stable est généralement l'isomère le plus compact.

#### IV -La théorie PESP :

Chaque fragment B-H possède trois orbitales frontières, une de symétrie  $\sigma$  et deux symétrie  $\pi$  (*voir figure 7*). Pour un cluster donné, le nombre d'orbitales moléculaire de squelette d'un fragments B-H sera donc égal à trois le nombre. Comme dans tout édifice moléculaire stable, cet ensemble d'orbitales moléculaires se subdivise en deux groupes bien séparés énergétiquement : les orbitales anti-liantes d'une part et les orbitales liantes et non liantes d'autre part. un composé possédant un nombre fixé d'électrons adoptera une géométrie présentant un nombre de niveaux moléculaires liants ou non liants égal au nombre de paires électroniques de squelette. Ce nombre de paires électroniques est simple à déterminer. Sachant que chaque unité B-H fournit deux électrons au cluster (*figure 7*) et en tenant compte de la charge totale du cluster (sous sa forme déprotonée).

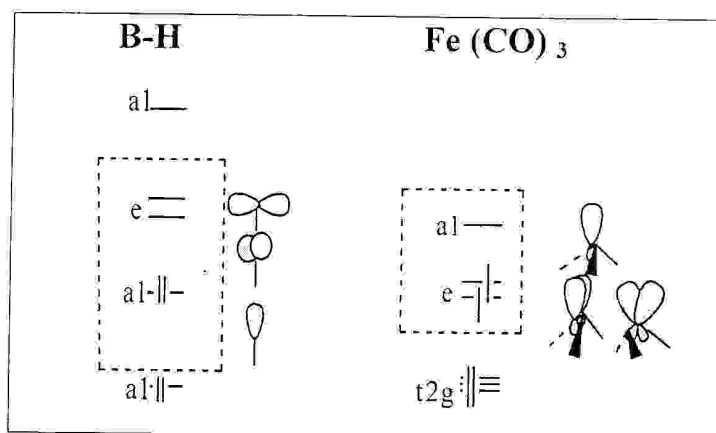


Figure 7 : Analogie isolable entre B-H et Fe (CO)<sub>3</sub>

Le nombre de niveau liants (ou non liants) de squelette du cluster est directement lié à sa géométrie. Quelle que soit la géométrie adoptée (*closo*, *nido*.....) un cluster qui s'inscrit dans un deltaédre, possède un nombre d'orbitales moléculaire de squelette liants ou non liants égal au nombre de sommet du deltaédre plus une. Par conséquent, il en résulte qu'un cluster *closo* à  $n$  atomes de squelette possède  $n+1$  orbitales de squelette liantes ou non liantes et donc  $n+1$  paires électroniques de squelette (PES).

Par exemple : le borane  $B_6H_6^{-2}$  adopte une géométrie sous forme de bipyramide à base carrée avec  $6+1=7$  paires électroniques de squelette.

Un cluster *nido* à  $n$  atomes de squelette s'inscrit dans un deltaédre à  $n+1$  sommets présentant  $n+2$  orbitales de squelette, donc  $n+2$  paires électroniques. Le borane  $B_5H_9$ , pyramide à base carrée (*voir figure 5*) possède sept paires d'électrons de squelette  $B_4H_{10}$ , cluster *arachno* (*papillon*), s'inscrit dans un octaédre (*voir figure 5*) porte sept PES, soit  $n+3$  paires d'électrons de squelette.

Le tableau 1 : Résumé des règles de la théorie *PSEP*

Géométrie	Nombre de sommets Vacants sur le Polyèdre fondamental	Nombre de paires électroniques de squelette	Exemple
<i>closo</i>	0	$n+1$	$B_6 H_6^{-2}$
<i>nido</i>	1	$n+2$	$B_5 H_9$
<i>arachno</i>	2	$n+3$	$B_4 H_{10}$
<i>hypo</i>	3	$n+4$	/

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

#### IV.1- Extension de la théorie PSEP aux clusters mixtes et organométallique :

Cette approche n'est pas limitée aux boranes [35]. On peut substituer un fragment B-H par un groupement C-H ou une entité organométallique  $Fe(CO)_3$  qui sont isolobaux [36]. Rappelons que deux entités isolobales présentent un jeu d'orbitales frontières identiques en nombre, symétrie, proche en énergie et de formes voisines et occupées par un même nombre d'électrons. Une telle substitution affecte peu les caractéristiques générales de la structure électronique du cluster. C'est pourquoi la structure électronique des carboranes, des métalloboranes et des clusters organométallique apparentés à leurs analogues boranes. La figure 8 illustre cette substitution isolobale.

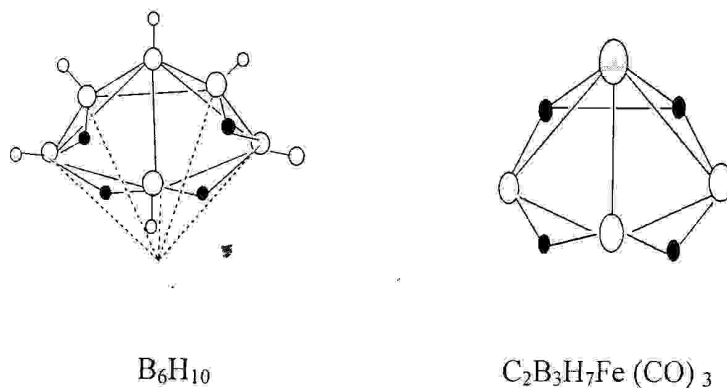


Figure 8 : le métallocarborane  $C_2B_3H_7Fe(CO)_3$  et son analogie borane

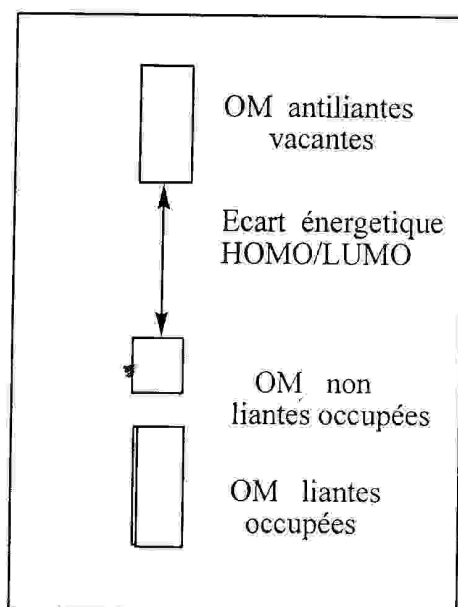
#### IV.2-Limites et extensions de la théorie PESP :

Le champ d'application de cette théorie, aussi générale soit-elle, n'est pas illimitée. La théorie *PESP* n'échappe pas à certaines exceptions.

La principale limitation de cette théorie se confond avec celle de l'analogie isolobale. En effet, l'analogie ne signifie pas l'identité absolue. Ainsi, les orbitales frontières des fragments substitués présentent quelques différences en énergie d'autre part, les orbitales métalliques profondes des fragments  $ML_n$  peuvent jouer un certain rôle. Il en résulte que la structure électronique d'un cluster organométallique, bien que comparable, sera quelque peu différente du borane.

#### V - Notion général des règles de comptage électronique :

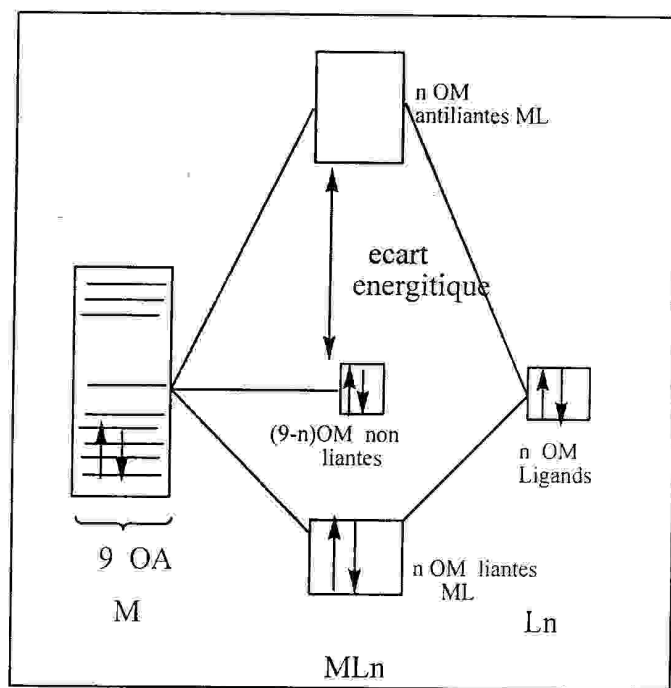
Les règles de comptage électronique sont basées sur le principe des structures à couches fermées qui stipule qu'une molécule est thermodynamiquement stable si un grand écart *HOMO/LUMO* sépare les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes qui occupées des OM antiliantes qui sont vacantes (*voir figure 9*), partant de ce principe, on peut dire que la géométrie moléculaire est directement liée au nombre de niveaux liants, non liants et antiliants. le principe de la structure à couche fermée trace donc une relation directe entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence. En générale, à une structure donnée correspond toujours un nombre d'électrons favorable qui assure sa stabilité. Une variation de ce compte entraînerait directement une modification de la structure moléculaire.



**Figure 9 :** Diagramme simplifié d'une molécule stable

**V.1 -La règle de comptage électronique des modèles localisés :**

Comme exprimé ci-dessus, la stabilité thermodynamique d'une molécule correspond à la l'occupation de toutes les OM liantes et non liantes. La molécule est d'autant plus stable que l'écart énergétique **HOMO/LUMO** est grand. C'est cet écart **HOMO/LUMO** qui confère à la molécule sa stabilité vis-à-vis d'une distorsion de Jahn-Teller. Pour un grand nombre de molécules organométalliques, cette relation entre l'arrangement structural et le compte d'électrons se confond avec la règle des dix-huit électrons [37]. Cette règle est basée sur un modèle qui localise la liaison chimique (liaison à deux centres / deux électrons). Elle se démontre facilement à l'aide du diagramme orbitalaire d'un complexe  $ML_n$  représenté sur la figure 10 [38]. M est un métal de transition possédant 9 orbitales atomiques (OA) de valence.



**Figure 10 :** Diagramme d'interaction orbitaire pour un fragment  $ML_n$ .

L est un ligand de type  $\sigma$  donneur deux électrons et possède une orbitale frontière  $\sigma$  (OF) non liante. Dans un système à liaison localisée (liaison à deux centres/ deux électrons), les  $n$  orbitales de ligands interagissent avec autant d'orbitales atomiques du métal pour donner lieu à  $n$  orbitales moléculaires liantes et  $n$  orbitales moléculaires antiliantes. Les  $9-n$  (OA) métalliques qui n'interagissent pas restent donc non liantes. L'occupation des  $n$  OM liantes et les  $9-n$  OM non liantes, au total 9 OM liantes occupées conduit à la règle dite des dix-huit électrons. Cette règle confère au métal une configuration électronique

$ns^2(n-1)d^{10}np^6$ . Le même principe appliqué au groupe principal conduit à la règle de l'octet. Lorsque la connectivité entre les atomes devient importante, comme souvent dans le cas des cette clusters, le modèle localisé sur lequel s'appuie la règle des dix-huit électrons ne peut plus s'appliquer correctement. il faut alors faire appel à des modèles délocalisés pour décrire la structure électronique de ces composés.

### V.2 -La règle de comptage électronique des modèles délocalisés

Il existe différentes approches qualitatives pour rationaliser les décomptes des systèmes délocalisés. Dans ce contexte *J.W. Lauher* a proposé une approche empirique basée sur une étude en méthode *Hückel* étendue d'un grand nombre de clusters. Il a ainsi proposé, pour chaque arrangement structural un compte électronique favorable qui satisfait le principe de la structure à couches fermées [39].

Une autre voie basée sur une approche topologique de la structure des clusters (le nombre de sommets, d'arêtes et de faces) a été développée. C'est *R. B. King* qui a ouvert cette voie en s'appuyant sur la théorie des graphes [40]. la théorie topologique de comptage électronique est une méthode plus récente, *Teo* a développé une théorie topologique basée sur la théorie d'Euler [41]. Ce théorème s'exprime par l'équation  $E = V + F - 2$  ou  $V$ ,  $E$  et  $F$  sont respectivement les nombres de sommets, d'arêtes et des faces. Assumant qu'un cluster est formé d'atomes de métaux de transition, tous satisfont la règle des 18 électrons, le nombre d'électrons de valence métallique (*EVM*) est donné par :  $EVM = (18 \times V) - (2 \times E)$ . En combinant cette équation avec la relation d'Euler on obtient  $EVM/2 = (8 \times V) - F + 2$ . Pour les clusters qui ne satisfont pas la règle des 18 électrons, *Teo* a proposé d'introduire un paramètre d'ajustement  $X$  dans l'équation finale suivante :

$$EVM/2 = (8 \cdot V) - F + 2 + X$$

$X$  représente ici le nombre des paires d'électrons en excès. La valeur de  $X$  dépend de la nature et la taille de cluster. La signification de  $X$  a été interprétée par *Teo* comme étant le nombre d'OM de squelette antiliantes manquantes par rapport à un système localisé. En d'autres termes  $X = E - A$ , ou  $A$  est le nombre d'OM antiliantes du squelette. Cette théorie a été étendue par la suite aux clusters mixtes des éléments du groupe principal et des transition et aux clusters bi-dimensionnels qui en principe obéissent tous la relation générale suivante :

$$EVM/2 = (3 \cdot V_e) + (8 \cdot V_m) - F + \epsilon + X$$

Où  $EVM$  est le nombre d'électrons de valence du cluster,  $V_e$  et  $V_m$  sont respectivement les nombres de sommets occupés par les éléments du groupe principal et les métaux

Chapitre I \_\_\_\_\_ Les méthodes quantiques et les clusters boranes et carboranes  
de transition et  $\varepsilon = 1$  et 2 définit la dimension 2 et 3 respectivement du système .dans  
cette théorie T est appelé nombre de paires d'électrons topologique, il est lié au  
nombre *PES* (B) (*Paires d'Electrons Squelette* ) [36] par la relation suivantes :

$$T = (3 \cdot V_d) + (6 \cdot V_m) + B$$

## Bibliographie

- [1] Donald .E, Williams, *Net Atomic Charge and Multipole Models for the Ab initio Mlecular Electric Potential* .1991, 219-271.
- [2]David Feller and Ernest.R.Davidson, *Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions*. 1990, 1-43.
- [3](a) Slater. J. C., *Phys. Rev.*, **1930**, 36, 57; (b) Ibid, **1930**, 42, 33.
- [4](a) Boys.S. F., *Proc. Roy. Soc (London)*, **1950**, A200, 542; (b) Boys. S. F, Bernardí. F, *Molec. Phys.* **1970**, 19, 553.
- [5] Chaquin.P., *Manuel de la Chimie Théorique Application à la Structure et à la Réactivité en Chimie Molecular*.Ellipses, Paris .2000.
- [6] Steven., Bachrach, *Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics*. **1994**, 171-227.
- [7] Rodney. J, Bartlett and John.E, Stanton, *Applications of Post- Hartree- Fock Methods: A Tutorial*. **1994**, 65-169.
- [8] Gernot Frenking, Iris Antes, Marlis Boehme, Stefan Dapprich, Andreas, Ehlers.W, Volker Jonas, Arndt Neuhaus, Michael Otto, Ralf Stegmann, Achim Veldkamp, and Sergei yboishchikov.F .V., *Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds : Scope and Limitations* ,**1996**, 63- 143.
- [9] Libero. J, Bartolotti and Ken Flurchick, *An Introduction to Density Functional Theory*. **1995**, 187-216.
- [10] Matthias Bickelhaupt.F, and Evert Jan Baerends, *Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry*. **2000**. 1- 86.
- [11] (a) Becke. A. D., *Phys. Rev.*, **1988**, A38, 3098; (b) Becke. A. D., *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 8554; (c) Schnider. H. L, and Becke. A. D., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108 9624.
- [12] Lee. C, Yang. W, Parr.R.G, *Phys. Rev.*, **1988**, B37, 785.
- [13] Rabiolle. F., *Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse*, **2000**.
- [14] Vito. D. A., *Thèse de Doctorat de L'université de Genève*, **2003**.
- [15] James .B, Anderson, *Quantum Monte Carlo : Atoms, Molécules, Clusters, Liquids and Solides*. **1999**. 132- 182
- [16] James. J. P, Stewart, *Semi- empirical Molecular Orbital Methods*. **1990**, 45-81.
- [17]Cotton .F. A, Wilkinson.G, *Advanced inorganic Chemistry; John Wiley & Sons, Inc.: New York*, **1988**; 5eme Edition, 1052.

- [18] Corey. E. R., Dahl. L. F., Beck. W. J. *Amer. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1202
- [19] Cotton. F. A., *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1966**, 20, 389.
- [20] (a) *Transition Metal Clusters*, Johnson. B. F. G. Ed, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1980**. (b) Mangos. D. M. P., Walas. D. J., *Introduction to clusters Chemistry*, Prentice-Hall, Inc.; Englewood Cliffs. N. J., **1990**.
- [21] McKee. M. L., Lipscomb. W. N., *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2846
- [22] Greenwood. N. N., *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 21, 49-57.
- [23] Stock. A., *Suomen Kemistilehti* **1943**, 16A, 75-77.
- [24] King. R. B., *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1119-1152.
- [25] Eberhardt. W. H., Crawford. B. Jr., Lipscomb. W. N., *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 989-1001
- [26]. <http://nobelprizes.com/nobel/chemistry/chemistry.html>
- [27] Dian. C. J., Downs. A. J., Laurensen. G. S., Rankin. D. W. H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 472.
- [28] Štíbr. B., *Chem. Rev.* **1992**, 92, 225-250.
- [29] (a) Lipscomb. W. N., *Science.*, **1966**, 153, 373-378. (b) Pauling. L., Weinbaum, S. Z., *Kristallogr.* **1934**, 87, 181-182.
- [30] Bregadze. V. I., *Chem. Rev.* **1992**, 92, 209-223.
- [31] *For an extensive review of carboranes other than C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>.*
- [32] Plešek. J., Jelínek. T., Štíbr. B., Hermánek. S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 348-349.
- [33] Rudolph. R. W., *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 446-452.
- [34] (a) Grafstein. D., Dvorak. J., *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1128-1133. (b) Papetti. S., Heying. T. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2295.
- [35] Rudolph. R. W., *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 446. Grimes. R. N., *Acc. Chem. Res.*, **1978**, 11, 420
- [36] Elian. M., Chen. M. M. L., Mingos. D. M. P., Hoffmann. R., *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1148. Hoffmann. R. (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 711.
- [37] Wade. K., *Transition-Metal Clusters*, Johnson. B. F. G. (Ed), John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1981**, 193.
- [38] Albright. T. A., Burdett. J. K. and Whangbo. M. H., *Orbital Interaction in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1985**, 299.
- [39] (a) Lauher. J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6305. (b) Lauher. J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2604. (c) Lauher. J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1521. (d) Lauher. J. W., *J. catalysis* **1980**, 66, 273.

[40](a) King .R .B, Rouvray .D.H, *J. Am.Chem .sec.***1977**, 99, 7834,(b) King.R.B., *Chemical Application of Topology and graph theory*, Elseir: Amesterdam,**1983**, 99.

[41](a) Teo. B. K., *Inorg .Chem.***1984**, 23, 1251.(b) Teo.B.K., *Inorg .Chem .***1984**,23,1257.(c) Teo.B. K., *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1627. (d) Teo. B. K. *Inorg .Chem .***1985**, 24, 4209.

## **Chapitre - II**

### **Etude de la Stabilité des Espèces**

### **Boranes, Mono- et Di-carbahexaboranes**

**I- Introduction :**

La chimie des boranes et organoboranes a intéressé considérablement les chimistes en raison de leurs propriétés catalytiques et électroniques importantes. Le borane  $B_6H_6^{-2}$ , les carboranes isolobaux, et leurs dérivés, ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales [1,2]. Dans la théorie PES en anglais «*Skeleton Electron Pairs*» [3,4], les clusters de structures octaédriques closo sont stables pour un compte de sept PES, ce qui correspond à 14 électrons de valence délocalisé sur la cage du cluster. Ce compte d'électrons est observé par exemple dans les clusters  $B_6H_6^{-2}$ ,  $CB_5H_6^-$  et  $1,6-C_2B_4H_6$ .

**II- Etude de l'espèce  $B_6H_6^{-2}$  avec différentes symétries :****1 – Stabilité des espèces  $B_6H_6^{-2}$  (a), (b) et (c) :**

Des calculs en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G ont été effectués sur les trois isomères (a), (b) et (c). Dans le tableau 1 sont reportés les résultats obtenus concernant la stabilité relative déterminée avec différentes symétries. Les structures moléculaires des trois isomères étudiés sont représentées sur la figure 1.

Tableau 1: Energies totale et relative obtenues avec différentes symétries, calculées avec la méthode B3LYP/6-31G pour l'espèce  $B_6H_6^{-2}$

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
$\Delta E$ (HOMO/LUMO) (eV)	8.16	7.04	4.37
$E_{TOT}$ (eV)	-4152.02	-4152.58	-4150.39
$E_{REL}$ (kcal/mol)	0	10.38	62.10

Les résultats du tableau 1, montre que l'espèce (a) de symétrie  $O_h$  est plus stable que les deux l'espèces (b) et (c) de symétrie  $C_s$  et  $C_1$  respectivement de 10.38 kcal/mol et de 62.10 kcal/mol au niveau de 6-31G.

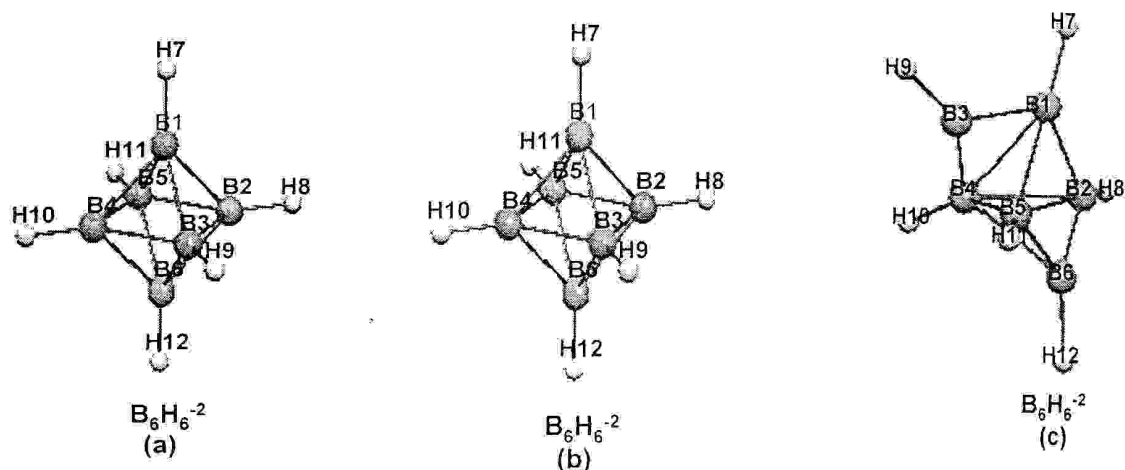


Figure 1 : L'espèce a, b et c du cluster  $B_6H_6^{-2}$

## 2- Les géométries optimisées

### 2.1-l'espèce $B_6H_6^{-2}$ (a) :

Les géométries optimisées avec la méthode hybride B3LYP en utilisant les trois bases 6-31G, 6-31G\* et CC-PVDZ pour l'espèce (a). Un très bon accord est observé entre la géométrie optimisée avec la base 6-31G et la structure expérimental obtenue par diffraction des Rayons -X [6,7,8,9]. Un léger raccourcissement des distances optimisées  $B_{1,6}-B_{2,3,4,5(\text{splan})}$ ,  $B-B_{(2,3,4,5(\text{plan}))}$  et  $B-H$  par rapport aux valeurs expérimentales respectivement de 0.012 Å et de 0.007 Å. Les déviations entre les distances calculées aux niveaux des trois bases des  $B-B$  et  $B-H$  sont de l'ordre de 0.010 à 0.013Å. Nous remarquons que, les populations de recouvrements des liaisons  $B_1-B_{2(\text{splan})}$ ,  $B_6-B_{2(\text{splan})}$  et  $B_3-B_{4(\text{plan})}$  sont toutes positives mettant en évidence des interactions liantes entre les atomes de bore. L'écart énergétique HOMO/LUMO qui sépare les OM vacantes et les orbitales occupées est de 8.16 eV.

### 2.2- l'espèce $B_6H_6^{-2}$ (b):

Les résultats de l'optimisation des géométries sont reportées sur le tableau 2, ainsi que, les données expérimentales disponibles pour le cluster  $B_6H_6^{-2}$ , les distances interatomiques calculées aux niveaux de 6-31G, 6-31G\* et CC-PVDZ pour l'espèces (b) de symétrie  $C_s$  sont très proches de celles observées expérimentalement aux Rayons-X. Comparativement aux distances calculées de la géométrie (b) nous remarquons une légère variation de 0.001 à 0.100 Å est observée entre les résultats des trois bases utilisées. Tandis que, les populations de recouvrement des liaisons  $B_{1,6}-B_2$ ,  $B_{1,6}-B_3$ ,  $B_{1,6}-B_4$ ,  $B_{1,6}-B_5$ ,  $B_2-B_3$ ,  $B_3-B_4$  et  $B_4-B_5$  sont

toutes positives mettant en évidence des interactions liantes entre les atomes de bore. L'écart énergétique HOMO/LUMO est de 7.04 eV, et que l'espèce (a) octaédrique de symétrie  $O_h$  (kcal/mol) est plus stable 10.34 kcal/mol que l'espèce (b).

### 2.3- l'espèce $B_6H_6^{-2}$ (c) :

Les principales données structurales, ainsi que les populations de recouvrement de certaines liaisons de  $B_6H_6^{-2}$  pyramidal monocoffrée (c) de symétrie  $C_1$  sont données dans le tableau 2. Les géométries optimisées, l'énergie totale et l'écart énergétique sont calculées aux niveaux B3LYP/6-31G, 6-31G\* et CC-PVDZ. Comparativement aux distances calculées de la géométrie  $B_6H_6^{-2}$  (c) de symétrie  $C_1$  avec leurs homologues de symétrie  $O_h$  (a), on constate d'importants allongements des longueurs des liaisons  $B_1-B_2$ ,  $B_2-B_5$  et  $B_2-B_4$  qui passent respectivement de 1.939 Å à 1.748 Å, de 1.748 Å à 1.856 Å et de 1.748 Å à 1.940 Å au niveau de 6-31G, par contre des raccourcissements des liaisons  $B_1-B_5$  et  $B_6-B_4$  de l'espèce (c) qui deviennent égales à 1.708 Å et 1.748 Å respectivement. Nous constatons que les populations de recouvrement des liaisons  $B_1-B_4$ ,  $B_1-B_5$ ,  $B_5-B_6$ ,  $B_2-B_4$ ,  $B_2-B_3$  et  $B_1-B_3$  sont toutes positives mettant en évidence des interactions liantes entre les atomes de bore, alors que la population de recouvrement de  $B_3-B_2$ ,  $B_{1,6}-B_3$ ,  $B_{1,6}-B_4$ ,  $B_{1,6}-B_5$ ,  $B_2-B_3$ ,  $B_{1,6}-B_3$ ,  $B_{1,6}-B_4$ ,  $B_{1,6}-B_5$  et  $B_2-B_{3,6}$  est négative, mettant en évidence le caractère répulsif de l'interaction entre les atomes de bore. L'écart énergétique HOMO/LUMO est de 4.37 eV et l'écart de l'énergie relative entre l'espèce (a) et l'espèce (c) de 62.95 kcal/mol au niveau de 6-31-G.

Tableau 2 : Les géométries optimisées et les populations de recouvrements interatomiques données entre parenthèses pour  $B_6H_6^{-2}$  et ses dérivés.

L'espèce $B_6H_6^{-2}$	Exp. [6, 7, 8,9]	B3LYP		
		6-31G	6-31G*	CC-PVDZ
(a)				
$B_1-B_{2(splan)}$	1.751,1.690	1.748 (0.309) <sup>a</sup>	1.735	1.744
$B_6-B_{2(splan)}$	1.759,1.731	1.748 (0.309)	1.735	1.744
$B_2-B_{3(plan)}$		1.748 (0.309)	1.735	1.744
$B-H_{(EQUIV)}$	1.210	1.217 (0.247)	1.222	1.227
(b)				
$B_1-B_{2(splan)}$		1.747 (0.289)	1.735	1.743
$B_6-B_{2(splan)}$		1.744 (0.289)	1.730	1.737
$B_2-B_{3(plan)}$		1.748 (0.289)	1.735	1.743
$B-H_{(EQUIV)}$		1.217 (0.267)	1.223	1.227
(c)				
$B_1-B_4$		1.708 (0.377)	1.705	1.707
$B_1-B_5$		2.168 (0.401)	2.113	2.130
$B_5-B_6$		1.708 (0.377)	1.705	1.706
$B_2-B_4$		1.940 (0.184)	1.908	1.919
$B_2-B_3$		2.168 (0.286)	1.670	1.674
$B_1-B_3$		1.677 (0.383)	1.660	1.675
$B_2-B_6$		2.903 (-0.084)	2.901	2.913
$B_2-B_5$		1.856 (0.148)	1.825	1.836
$B_1-H_3$		1.225 (0.232)	1.227	1.233
$B_2-H_8$		1.223 (0.233)	1.230	1.235
$B_3-H_9$		1.210 (0.223)	1.213	1.218
$B_3-H_9$		1.239 (0.247)	1.241	1.246
$B_4-H_{10}$		1.225 (0.232)	1.227	1.233
$B_5-H_{11}$		1.239 (0.247)	1.240	1.246
$B_6-H_{12}$				

<sup>a</sup> Valeurs des populations de recouvrement.

### 3 - Fréquence de vibration

#### L'espèce $B_6H_6^{-2}$ avec les trois symétries :

Les fréquences de vibration et leurs intensités IR calculées sont données dans le tableau 3. Ces modes avec différentes symétries  $O_h$ ,  $C_s$  et  $C_1$  sont toutes réelles, indiquant que les géométries des trois espèces (a), (b) et (c) correspondent à des états stationnaires. Les absorptions IR les plus intenses correspondent aux modes d'élongation des liaisons B-H ( $w_{27}^1$ ,  $w_{27}^2$  et  $w_{27}^3$ ,  $w_{28}^3$ ,  $w_{29}^3$ ,  $w_{30}^3$ ) ayant des valeurs respectives de  $2432.3\text{cm}^{-1}$  (796.2 k/mol),  $2434.4\text{cm}^{-1}$  (795.9km/mol), ( $2341.8\text{cm}^{-1}$  (617.5km/mol),  $2366.3\text{cm}^{-1}$  (658.8 km/mol),  $2402.6\text{cm}^{-1}$  (109.7km/mol) et  $2492.6\text{cm}^{-1}$  (402.9 km/mol). Expérimentalement cette élongation est observée à  $2432\text{cm}^{-1}$  et à  $2448\text{cm}^{-1}$  [10, 11]. Les modes de déformation de la cage correspondent à des valeurs inférieures à  $1100\text{cm}^{-1}$ , ils apparaissent à  $734.5\text{cm}^{-1}$ ,  $961.6\text{cm}^{-1}$  et  $1055.9\text{cm}^{-1}$ , les valeurs expérimentales correspondantes sont respectivement de  $731\text{cm}^{-1}$ ,  $994\text{cm}^{-1}$  et  $1051\text{cm}^{-1}$  [10,11 ].

Tableau 3 : Les fréquences de vibration ( $W_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité  $I_i$  IR (Km/mol) de l'espèce  $B_6H_6^{-2}$  avec différentes symétries en la méthode B3LYP/6-31G.

	Fréquence $W_i$ (cm-1), l'intensité $I_i$ (Km/mol)					
<b><math>B_6H_6^{-2}</math></b> L'espèce (a) $O_h$	416.7 ( $T_{2u}, 0.0$ )	416.7 ( $T_{2u}, 0.0$ )	416.7 ( $T_{2u}, 0.0$ )	661.8 ( $T_{2g}, 0.0$ )	661.8 ( $T_{2g}, 0.0$ )	661.8 ( $T_{2g}, 0.0$ )
	699.8 ( $T_{1u}, 0.0$ )	699.8 ( $T_{1u}, 0.0$ )	699.8 ( $T_{1u}, 0.0$ )	734.5 ( $T_{2g}, 0.0$ )	734.5 ( $T_{2g}, 0.0$ )	734.5 ( $T_{2g}, 0.0$ )
	833.1 ( $E_g, 0.0$ )	833.1 ( $E_g, 0.0$ )	839.3 ( $T_{2u}, 0.0$ )	839.3 ( $T_{2u}, 0.0$ )	839.3 ( $T_{2u}, 0.0$ )	858.4 ( $T_{2g}, 0.0$ )
	858.4 ( $T_{2g}, 0.0$ )	858.4 ( $T_{2g}, 0.0$ )	961.6 ( $A_{1g}, 0.0$ )	1055.9 ( $T_{1u}, 22.7$ )	1055.9 ( $T_{1u}, 22.7$ )	1055.9 ( $T_{1u}, 22.7$ )
	2417.7 ( $E_g, 0.0$ )	2432.3 ( $E_g, 0.0$ )	2432.3 ( $T_{1u}, 796.2$ )	2432.3 ( $T_{1u}, 796.2$ )	2432.3 ( $T_{1u}, 796.2$ )	2494.8 ( $T_{1u}, 0.0$ )

	Fréquence $W_i$ (cm-1), l'intensité $I_i$ (Km/mol)					
<b><math>B_6H_6^{-2}</math></b> L'espèce (b) $C_s$	417.5 ( $A', 0.0$ )	417.5 ( $A', 0.0$ )	417.5 ( $A', 0.0$ )	661.1 ( $A', 0.0$ )	661.1 ( $A'', 0.0$ )	661.1 ( $A'', 0.0$ )
	699.9 ( $A'', 0.0$ )	700.0 ( $A', 0.0$ )	700.0 ( $A', 0.0$ )	735.8 ( $A'', 0.0$ )	735.9 ( $A', 0.0$ )	735.9 ( $A'', 0.0$ )
	839.0 ( $A', 0.0$ )	839.0 ( $A', 0.0$ )	858.0 ( $A'', 0.0$ )	858.0 ( $A', 0.0$ )	858.0 ( $A', 0.0$ )	858.2 ( $A', 0.0$ )
	858.2 ( $A'', 0.0$ )	858.2 ( $A'', 0.0$ )	963.2 ( $A', 0.0$ )	1056.5 ( $A'', 22.7$ )	1056.6 ( $A', 22.7$ )	1056.6 ( $A', 22.7$ )
	2419.0 ( $A', 0.0$ )	2419.6 ( $A', 0.0$ )	2433.3 ( $A'', 796.1$ )	2434.2 ( $A', 795.7$ )	2434.4 ( $A', 796.2$ )	2496.4 ( $A', 0.0$ )

	Fréquence $W_i$ (cm-1), l'intensité $I_i$ (Km/mol)					
<b>B<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>-2</sup></b> <b>L'espèce</b> <b>(c)</b> <b>C<sub>1</sub></b>	126.4 (A'', 8.7)	303.9 (A'', 3.7)	329.9 (A', 1.1)	415.2 (A'', 1.7)	450.7 (A', 0.6)	504.3 (A', 3.9)
	617.0 (A', 21.6)	640.8 (A'', 32.1)	656.5 (A'', 0.38)	686.1 (A', 6.8)	731.4 (A'', 32.1)	741.3 (A'', 0.3)
	766.1 (A', 4.0)	828.5 (A'', 1.9)	828.6 (A', 0.98)	848.0 (A'', 6.8)	864.7 (A'', 6.0)	873.1 (A'', 9.9)
	884.6 (A', 0.9)	890.1 (A', 0.1)	927.3 (A', 14.5)	1012.6 (A'', 10.0)	1035.5 (A', 4.2)	1120.0 (A'', 7.3)
	2246.6 (A'', 558.4)	2297.6 (A', 699.0)	2341.8 (A', 617.5)	2366.3 (A', 658.8)	2402.6 (A'', 109.7)	2492.6 (A', 402.9)

Nous avons représenté schématiquement sur la figure 2, les spectres théoriques de vibration pour chaque géométrie. Les intensités des pics sont obtenues au moyen des calculs en la méthode B3LYP/6-31G.

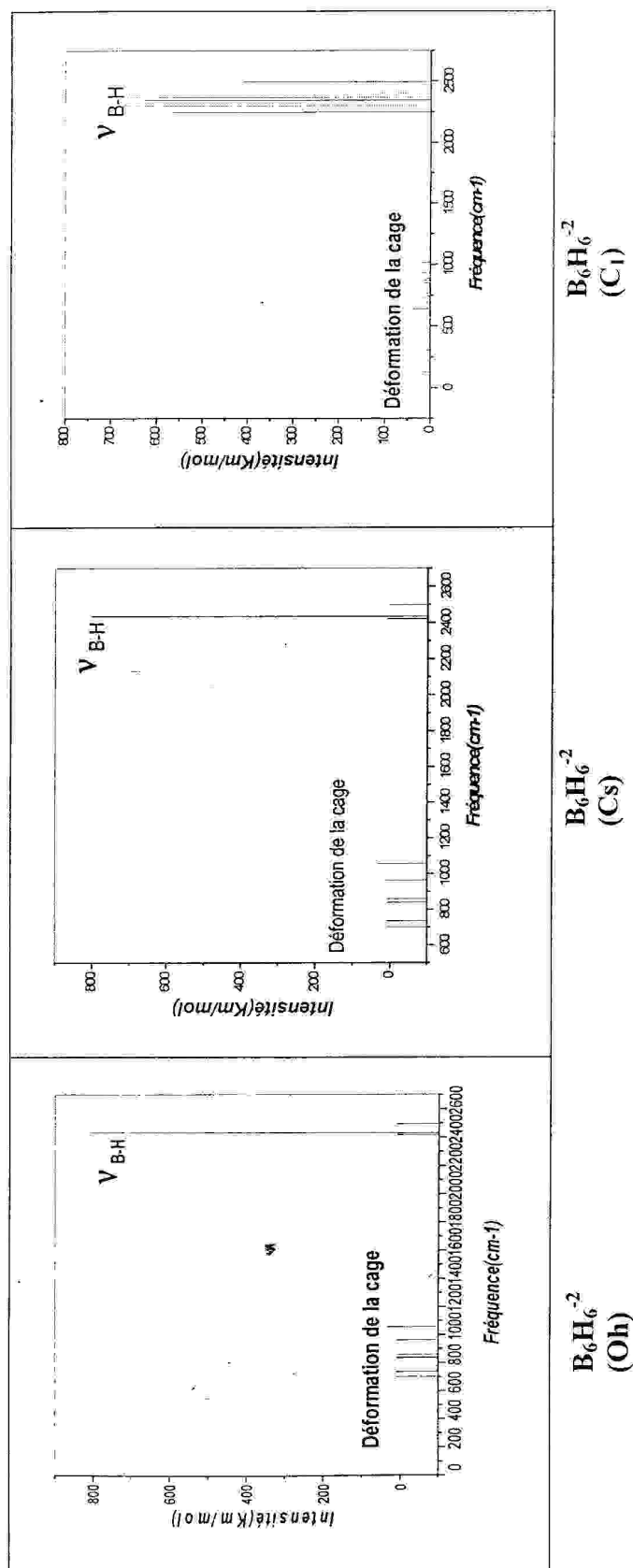


Figure 2 : Spectres théoriques vibrationnels IR du clusters  $B_6H_6^{-2}$  avec les trois symétries ( $O_h$ ,  $C_s$  et  $C_i$ ).

**4 - L'analyse des charges de Mulliken :**

Les charges nettes de Mulliken des différents atomes pour les trois espèces sont données sur le tableau 4, elles sont toutes négatives sauf pour l'atome B<sub>3</sub> qui porte une charge positive dans la géométrie (c). Pour la géométrie (a) de symétrie O<sub>h</sub>, les valeurs des charges sont identiques pour les atomes de bore d'une part et pour les atomes d'hydrogène de l'autre part.

Tableau 4: Charges nettes de Mulliken pour les trois espèces du cluster B<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>-2</sup> avec différentes symétries, obtenues en méthode DFT//B3LYP/6-31G.

L'espèce (a)		L'espèce (b)		L'espèce (c)	
O <sub>h</sub>		C <sub>s</sub>		C <sub>1</sub>	
Atome	Valeur	Atome	Valeur	Atome	Valeur
B <sub>1</sub>	-0.091	B <sub>1</sub>	-0.092	B <sub>1</sub>	-0.166
B <sub>2</sub>	-0.091	B <sub>2</sub>	-0.091	B <sub>2</sub>	-0.140
B <sub>3</sub>	-0.091	B <sub>3</sub>	-0.092	B <sub>3</sub>	0.020
B <sub>4</sub>	-0.091	B <sub>4</sub>	-0.091	B <sub>4</sub>	-0.006
B <sub>5</sub>	-0.091	B <sub>5</sub>	-0.091	B <sub>5</sub>	-0.166
B <sub>6</sub>	-0.091	B <sub>6</sub>	-0.093	B <sub>6</sub>	-0.006
H <sub>7</sub>	-0.242	H <sub>7</sub>	-0.241	H <sub>7</sub>	-0.231
H <sub>8</sub>	-0.242	H <sub>8</sub>	-0.242	H <sub>8</sub>	-0.236
H <sub>9</sub>	-0.242	H <sub>9</sub>	-0.241	H <sub>9</sub>	-0.230
H <sub>10</sub>	-0.242	H <sub>10</sub>	-0.242	H <sub>10</sub>	-0.301
H <sub>11</sub>	-0.242	H <sub>11</sub>	-0.241	H <sub>11</sub>	-0.231
H <sub>12</sub>	-0.242	H <sub>12</sub>	-0.240	H <sub>12</sub>	-0.301

### III- Etude de l'espèce $CB_5H_6^-$ à différentes symétries :

#### 1 –stabilités des espèces $CB_5H_6^-$ (a'), (b') et (c') :

Des calculs en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP avec les trois bases : 6-31G, 6-31G\* et CC-PVDZ ont été effectués sur l'espèce  $CB_5H_6^-$  qui peut se présenter avec trois symétries différentes  $C_{2v}$ ,  $C_s$  et  $C_1$ , notées respectivement (a'), (b') et (c'). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres énergétiques obtenus avec différentes symétries de l'espèce  $CB_5H_6^-$ .

	a'	b'	c'
$\Delta E$ (HOMO/LUMO) (eV)	8.08	7.85	3.33
$E_{TOT}$ (eV)	-4517.40	-4517.06	-4515.58
$E_{REL}$ (Kcal/mol)	0	8.06	43.00

L'analyse de ces résultats montre que, l'espèce  $CB_5H_6^-$  (a') de symétrie  $C_{2v}$  est plus de 8.06 kcal/mol et de 43.0 kcal/mol que (b') et (c') respectivement.

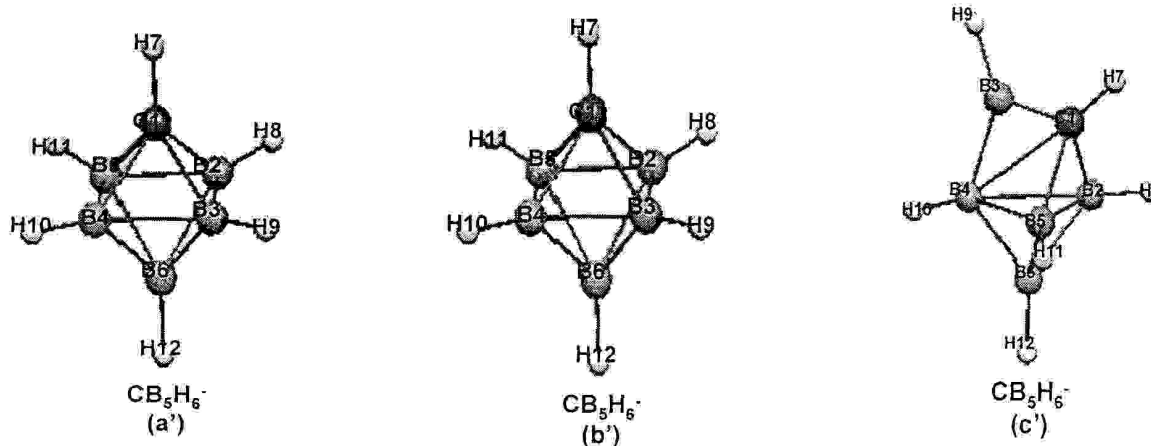


Figure 3 : l'espèce a', b' et c' du cluster  $CB_5H_6^-$

**2- Géométries optimisées :****2.1- l'espèce  $CB_5H_6^-$  (a'), (b') et (c') :**

Les principales données géométriques des espèces (a'), (b') et (c') de symétrie  $C_{2v}$ ,  $C_s$  et  $C_1$  respectivement sont reportées sur le tableau 6. Les distances interatomiques calculées aux niveaux B3LYP/6-31G, 6-31G\* et CC-PVDZ montrent de très légères variations des longueurs  $C_1-B_2$  (splan),  $B_6-B_2$  (splan),  $B-B$  (2,3,4,5 plan), B-H et C-H entre (a') et (b') qui sont respectivement de l'ordre de 0.010 Å et 0.020 Å, par contre, les distances de la géométrie (c') présentent des variations remarquables comme montré sur le tableau 6. On note par exemple l'élongation des liaisons  $C_1-B_4$ ,  $B_2-B_3$  et  $B_3-B_5$  de 0.790 Å, 0.370 Å et 1.190 Å (cassure de cette liaison). Nous constatons que les populations de recouvrement des liaisons  $C_1-B_2$  (splan),  $B_6-B_2$  (splan) et  $B-B$  (2,3,4,5(plan)) sont toutes positives mettant en évidence des interactions liantes entre les atomes de la cage. Les écarts énergétiques HOMO/LUMO calculées sont de l'ordre de 8.08 eV, 7.85 eV et 3.33 eV pour les symétries  $C_{2v}$ ,  $C_s$  et  $C_1$  respectivement obtenus au niveau B3LYP/6-31G. En contre partie de ces allongements, on observe aussi un raccourcissement considérable de la liaison  $B_1-B_3$  de l'ordre de 0.220 Å.

Tableau 6 : Les géométries optimisées et les populations de recouvrements données entre parenthèses de  $\text{CB}_5\text{H}_6^-$ .

L'espèce $\text{CB}_5\text{H}_6^-$	Exp.	B3LYP		
		6-31G	6-31G*	CC-PVDZ
<b>(a')</b>				
$\text{C}_1-\text{B}_{2(\text{splan})}$		1.646 (0.152) <sup>a</sup>	1.626	1.630
$\text{B}_6-\text{B}_{2(\text{splan})}$		1.740 (0.294)	1.728	1.737
$\text{B}_2-\text{B}_{3(\text{plan})}$		1.736 (0.256)	1.720	1.727
$\text{B}-\text{H}_{(\text{equiv})}$		1.192 (0.340)	1.200	1.203
$\text{C}-\text{H}$		1.081 (0.339)	1.086	1.090
<b>(b')</b>				
$\text{C}_1-\text{B}_{2(\text{splan})}$		1.646 (0.289)	1.627	1.632
$\text{B}_6-\text{B}_{2(\text{splan})}$		1.739 (0.289)	1.728	1.737
$\text{B}_2-\text{B}_{3(\text{plan})}$		1.736 (0.289)	1.720	1.728
$\text{B}-\text{H}_{(\text{equiv})}$		1.194 (0.340)	1.119	1.200
$\text{C}-\text{H}$		1.081(0.339)	1.086	1.0.91
<b>(c')</b>				
$\text{C}_1-\text{B}_2$		1.659 (0.241)	1.694	1.701
$\text{C}_1-\text{B}_4$		2.438 (-0.102)	2.442	2.442
$\text{B}_6-\text{B}_4$		1.699 (0.299)	1.690	1.654
$\text{B}_2-\text{B}_4$		2.109 (0.099)	1.967	1.9779
$\text{B}_2-\text{B}_3$		2.200 (-0.009)	2.047	2.053
$\text{B}_1-\text{B}_3$		1.512 (0.484)	1.496	1.500
$\text{B}_5-\text{B}_3$		2.823 (-0.073)	2.831	2.842
$\text{B}_2-\text{B}_5$		1.785 (0.148)	1.773	1.786
$\text{C}_1-\text{H}_7$		1.087 (0.307)	1.092	1.097
$\text{B}_2-\text{H}_8$		1.199 (0.325)	1.206	1.213
$\text{B}_3-\text{H}_9$		1.213 (0.311)	1.214	1.221
$\text{B}_4-\text{H}_{10}$		1.211 (0.326)	1.211	1.218
$\text{B}_5-\text{H}_{11}$		1.199 (0.327)	1.204	1.211
$\text{B}_6-\text{H}_{12}$		1.194(0.323)	1.196	1.202

<sup>a</sup> Valeurs des populations de recouvrement.

### 3- Fréquence de vibration :

#### L'espèce $CB_5H_6^-$ avec trois symétries :

Les modes de vibration du spectre IR obtenu pour l'espèce  $CB_5H_6^-$  par la méthode DFT/B3LYP/6-31G sont regroupés au niveau du tableau 7, les valeurs correspondantes sont toutes réelles indiquant que les trois espèces (a'), (b') et (c') correspondent à des états stationnaires. Les modes de vibration les plus intenses correspondent à l'élongation de la liaison B-H observés dans l'intervalle  $2301\text{ cm}^{-1}$ -  $2677\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité maximale de 423 km/mol. Les fréquences d'élongation de la liaison C-H apparaît dans la région située entre  $3235.7\text{ cm}^{-1}$  et  $3164.0\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité maximale de 160.6 kcal/mol. Tandis que, les modes de vibration inférieurs à  $1250\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la déformation de la cage du cluster.

Tableau 7 : les fréquences de vibration ( $W_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité  $I_i$  IR (km/mol) de l'espèce  $CB_5H_6^-$  avec différentes symétries obtenus avec la méthode B3LYP /6-31G.

	Fréquence $W_i$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), l'intensité $I_i$ (Km/mol)					
<b><math>CB_5H_6^-</math></b> L'espèce (a') $C_{2v}$	266.5 (A'', 0.0)	125.9 (A', 0.0)	307.3 (A', 0.0)	370.4 (A'', 1.3)	442.7 (A', 1.4)	671.0 (A'', 1.5)
	681.6 (A', 0.4)	699.1 (A'', 0.0)	728.1 (A', 1.5)	758.9 (A'', 0.0)	812.2 (A', 0.7)	829.6 (A'', 0.0)
	831.4 (A', 1.3)	836.7 (A', 1.4)	866.4 (A'', 1.3)	877.4 (A'', 0.1)	878.8 (A', 0.1)	911.0 (A', 7.8)
	985.5 (A', 3.1)	1041.3 (A'', 0.9)	1047.6 (A', 15.4)	1112.1 (A', 9.0)	1217.4 (A'', 5.8)	1238.2 (A', 4.3)
	2301.5 (A', 42.0)	2618.4 (A', 219.1)	2643.7 (A', 92.1)	2649.2 (A'', 377.3)	2670.4 (A', 73.8)	3490.5 (A', 160.6)

	Fréquence $W_i$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), l'intensité $I_i$ (Km/mol)					
<b><math>CB_5H_6^-</math></b> L'espèce (b') $C_s$	389.7 (A', 0.0)	417.7 (A'', 1.2)	418.2 (A', 0.0)	662.5 (A'', 0.0)	705.3 (A'', 0.0)	706.2 (A', 0.0)
	729.3 (A', 1.4)	760.5 (A'', 0.0)	764.5 (A', 0.0)	764.8 (A'', 0.0)	795.0 (A', 2.8)	795.2 (A'', 2.8)
	844.7 (A'', 0.0)	873.1 (A', 0.1)	873.1 (A', 0.0)	874.2 (A'', 0.0)	884.5 (A', 0.0)	909.5 (A', 3.2)
	964.3 (A', 5.7)	964.3 (A'', 5.7)	1010.3 (A', 0.0)	1120.2 (A', 30.4)	1135.7 (A'', 3.2)	1135.7 (A', 3.4)
	2625.2 (A', 198.5)	2637.7 (A', 0.0)	2649.4 (A'', 371.5)	2651.9 (A', 371.7)	2677.2 (A', 5.4)	3235.7 (A', 33.4)

	Fréquence $W_i$ (cm-1), l'intensité $I_i$ (Km/mol)					
<b>C B<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>-2</sup></b> <b>L'espèce</b> <b>(c')</b> <b>C<sub>1</sub></b>	48.4 (A'', 4.1)	273.1 (A', 0.2)	386.5 (A'', 1.6)	391.4 (A', 25.4)	541.0 (A', 1.2)	626.9 (A'', 2.9)
	643.4 (A'', 13.6)	699.5 (A', 5.1)	707.1 (A', 2.9)	755.1 (A', 1.2)	767.7 (A'', 0.6)	795.8 (A'', 1.8)
	832.9 (A'', 13.1)	851.9 (A', 8.9)	861.8 (A'', 3.0)	895.6 (A', 1.2)	910.1 (A'', 1.5)	921.2 (A', 4.4)
	962.2 (A'', 13.1)	988.5 (A'', 13.9)	1033.8 (A', 23.6)	1057.0 (A', 5.0)	1167.9 (A', 25.0)	1230.8 (A', 9.5)
	2476.6 (A'', 265.1)	2500.3 (A', 423.3)	2575.9 (A', 296.1)	2596.4 (A'', 84.5)	2636.1 (A', 221.8)	3164.0 (A', 77.4)

Les spectres des vibrations théoriques de l'espèce CB<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>-2</sup> au niveau des trois symétries C<sub>2v</sub>, C<sub>s</sub> et C<sub>1</sub> sont présentés sur la figure 4. Les pics les plus intenses sont observés pour la symétrie C<sub>1</sub> en particulier pour l'élongation de la liaison B-H.

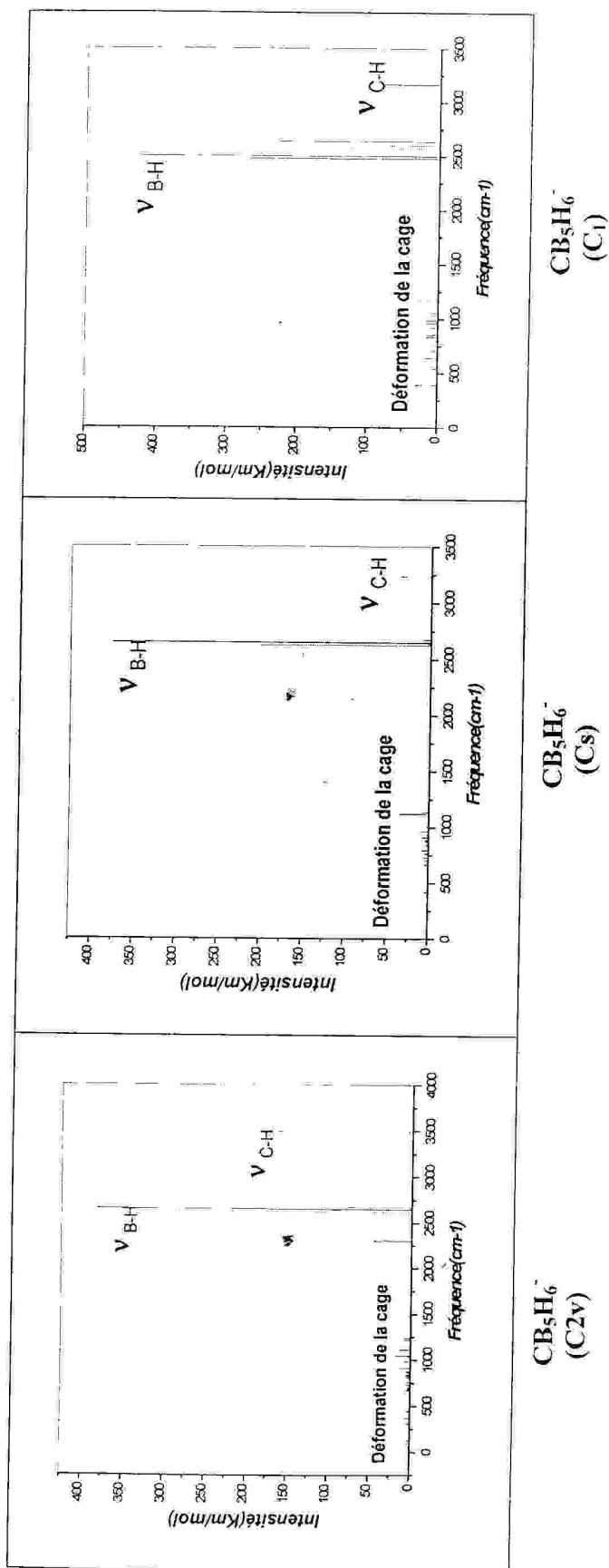


Figure 4 : Spectres théoriques vibrationnels du clusters  $CB_5H_6^-$  avec les trois symétries ( $C_{2v}$ ,  $C_s$  et  $C_1$ )

**4 - L'analyse des charges Mulliken :**

Les résultats des charges atomiques de Mulliken sont rassemblés dans le tableau 8 ci-dessous, montrent clairement que dans l'espèce (a') de symétrie  $C_{2v}$  et l'espèce (b') de symétrie  $C_s$ , l'atome de carbone porte une charge négative plus importante que celle observée pour la symétrie  $C_1$ , ce qui montre que cette dernière est défavorisée par rapport aux deux premières symétries. La position occupée par l'atome de carbone est en accord avec la règle de stabilité des charges topologiques. Les atomes de bore portent des charges qui ne sont pas identiques vu la disymétrisation provoquée par l'atome de carbone.

Tableau 8 : Charges nettes de Mulliken calculées pour les trois espèces du cluster  $CB_5H_6^-$  en méthode DFT//b3lyp/6-31G.

L'espèce ( a' ) $C_{2v}$		L'espèce ( b' ) $C_s$		L'espèce ( c' ) $C_1$	
Atome	Valeur	Atome	Valeur	Atome	Valeur
$C_1$	-0.651	$C_1$	-0.651	$C_1$	-0.465
$B_2$	0.051	$B_2$	0.051	$B_2$	-0.059
$B_3$	0.051	$B_3$	0.052	$B_3$	0.184
$B_4$	0.051	$B_4$	0.051	$B_4$	-0.188
$B_5$	0.052	$B_5$	0.052	$B_5$	-0.005
$B_6$	-0.106	$B_6$	-0.107	$B_6$	0.132
$H_7$	0.052	$H_7$	0.052	$H_7$	0.035
$H_8$	-0.100	$H_8$	-0.100	$H_8$	-0.112
$H_9$	-0.100	$H_9$	-0.101	$H_9$	-0.141
$H_{10}$	-0.100	$H_{10}$	-0.100	$H_{10}$	-0.143
$H_{11}$	-0.100	$H_{11}$	-0.101	$H_{11}$	-0.108
$H_{12}$	-0.096	$H_{12}$	-0.095	$H_{12}$	-0.126

**IV- Etude de l'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> différentes symétries :**
**1 – stabilité des espèces 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (a''), (b'') et (c'') :**

Les résultats des l'énergies totales, l'écart énergétique et l'énergie relative sont rassemblées dans le tableau 9. La stabilité relative de l'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> avec différentes symétries déterminées au niveau de B3LYP/6-31G.

Tableau 9 : paramètres énergétiques obtenus avec différentes niveaux des symétries en la méthode B3LYP/6-31G de l'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub>

	a''	b''	c''
$\Delta E$ (HOMO/LUMO) (eV)	7.98	7.28	5.81
$E_{TOT}$ (eV)	-4876.08	-4875.72	-4875.43
$E_{REL}$ (Kcal/mol)	0	8.50	15.37

Nous remarquons que l'espèce (a'') de symétrie D<sub>4h</sub> est plus stable de 8.50 kcal/mol et de 15.37 kcal/mol que l'espèce (b'') de symétrie C<sub>s</sub> et l'espèce (c'') C<sub>1</sub> respectivement.

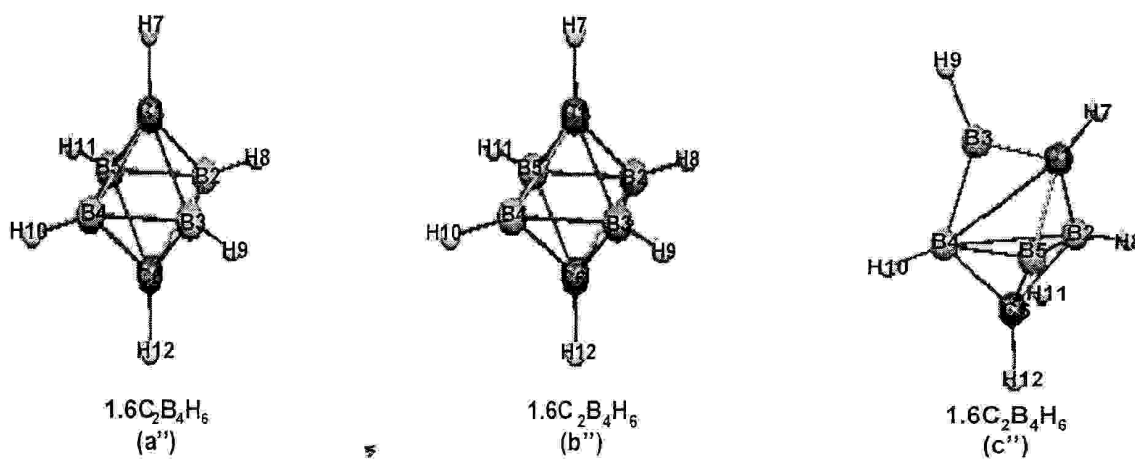


Figure5: l'espèce a'', b'' et c'' du cluster 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub>

**2) Géométries optimisées :****2.1- l'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (a'') :**

Les paramètres structuraux et les populations de recouvrement de certaines liaisons de l'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> de symétrie D<sub>4h</sub> sont donnés dans le tableau 10. Les géométries optimisées sont calculées aux niveaux de la méthode hybride B3LYP avec les trois bases 6-31G, 6-31G\* et CC-PVDZ.

Il est clair que, d'après les résultats de tableau 10, qu'il existe un très bon accord entre les distances de la géométrie optimisée et celles de la structure déterminée par Rayons-X [12,13,14]. On observe très peu de différences entre les longueurs de liaisons de la cage du cluster, les liaisons C<sub>1,6</sub>-B<sub>(2,3,4,5splan)</sub>, B-B<sub>(2,3,4,5splan)</sub>, B-H et C-H qui varient de l'ordre de (0.002Å-0.016Å) aux niveaux des trois bases. Tandis que, les populations de recouvrement des liaisons C<sub>1,6</sub>-B<sub>(2,3,4,5splan)</sub>, B-B<sub>(2,3,4,5splan)</sub>, B-H et C-H sont toutes positives mettant en évidence des interactions liantes entre les atomes de la cage, l'écart énergétique HOMOL/LUMO est de 7.98 eV au niveau 6-31G.

**2.2- l'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (b'') :**

Les résultats optimisés obtenus par la méthode DFT/B3LYP avec différentes bases 6-31G, 6-31G\* et CC-PVDZ pour l'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> de symétrie C<sub>s</sub> sont rassemblées dans le tableau 10. Pour l'espèce (b'') sont très proches de celles calculées aux niveaux des trois bases que l'espèce (a''), les déviations entre les distances des liaisons C<sub>1,6</sub>-B<sub>(2,3,4,5splan)</sub>, B-B<sub>(2,3,4,5splan)</sub>, B-H et C-H sont évaluées de l'ordre de 0.005Å-0.02Å avec les trois bases. Nous remarquerons que les populations de recouvrement des liaisons suivantes C<sub>1,6</sub>-B<sub>(2,3,4,5splan)</sub>, B-B<sub>(2,3,4,5splan)</sub>, B-H et C-H sont toutes positives mettant en évidence des interactions liantes entre les atomes de bore et carbone de la cage cluster, l'écart énergétique HOMO/LUMO est de 7.28 eV et la différence énergétique de l'énergie relative entre l'espèce plus stable de la symétrie D<sub>4h</sub> et l'espèce (b'') sont évaluée de 8.50kcal/mol au niveau de B3LYP/6-31G.

**2.3- l'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (c'') :**

La structure géométrique de l'espèce (c'') sont représentées par les distances optimisées sélectionnées dans le tableau 10, calculées par la méthode hybride B3LYP. On utilise les bases 6-31G, 6-31G\* et CC-PVDZ. Comparativement aux distances calculées de l'espèce (c'') de symétrie et l'espèce (a'') de symétrie D<sub>4h</sub>. Nous constatons une grande écart entre liaisons C<sub>1</sub>-B<sub>5</sub> de l'espèce (c'') et C<sub>1</sub>-B<sub>5</sub> de l'espèce (a'') sont de l'ordre de 2.574 Å et 1.643 Å respectivement de la même manière la déviation et plus longue de la liaison B<sub>2</sub>-B<sub>4</sub> de l'ordre 1.400Å par rapport à l'espèce (a''). Nous constatons que les populations de recouvrement

des liaisons C<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>-B<sub>5</sub>, C<sub>1</sub>-B<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>-B<sub>5</sub> sont toutes positives mettant évidence des interactions liantes, alors que, les populations de recouvrement des liaisons C<sub>1</sub>-B<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>-B<sub>3</sub> et B<sub>3</sub>-B<sub>6</sub> sont négatives mettant évidence des interactions antiliantes entre les atomes de la cage du cluster, l'écart HOMO/LUMO est de 5.81eV, et l'énergie relative en (kcal/mol) entre l'espèce (a'') le plus stable et l'espèce (c'') est de 15.37 kcal/mol au niveau 6-31G.

Tableau 10: les géométries optimisées et les populations de recouvrements entre parenthèses de 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub>.

L'espèce 1,6C <sub>2</sub> B <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	Exp. [12 13,14]	B3LYP		
		6-31G	6-31G*	CC-PVDZ
<b>(a'')</b>				
C <sub>1</sub> -B <sub>2</sub> <sub>splan</sub>	1.633	1.643 (0.257) <sup>a</sup>	1.627	1.629
C <sub>6</sub> -B <sub>2</sub> <sub>splan</sub>		1.743 (0.257)	1.727	1.729
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub> <sub>splan</sub>	1.720	1.734 (0.290)	1.712	1.718
B-H <sub>(equiv)</sub>	1.244	1.174 (0.353)	1.181	1.186
C-H <sub>(equiv)</sub>	1.103	1.077(0.378)	1.082	1.087
<b>(b'')</b>				
C <sub>1</sub> -B <sub>2</sub> <sub>splan</sub>		1.644 (0.230)	1.624	1.629
C <sub>6</sub> -B <sub>2</sub> <sub>splan</sub>		1.744 (0.230)	1.724	1.729
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub> <sub>splan</sub>		1.733 (0.186)	1.713	1.718
B-H <sub>(equiv)</sub>		1.174 (0.596)	1.181	1.186
C-H <sub>(equiv)</sub>		1.077 (0.377)	1.082	1.087
<b>(c'')</b>				
C <sub>1</sub> -B <sub>2</sub>		1.590 (0.296)	1.578	1.581
C <sub>1</sub> -B <sub>4</sub>		2.574 (-0.075)	2.566	2.569
C <sub>1</sub> -B <sub>3</sub>		1.537 (0.387)	1.518	1.521
B <sub>3</sub> -B <sub>4</sub>		2.230 (-0.020)	2.209	1.219
B <sub>5</sub> -B <sub>2</sub>		2.230 (-0.020)	2.209	2.219
B <sub>4</sub> -B <sub>5</sub>		2.261 (-0.020)	2.208	2.218
C <sub>6</sub> -B <sub>3</sub>		2.571 (-0.075)	2.565	2.568
C <sub>6</sub> -B <sub>5</sub>		1.591 (0.296)	1.579	1.582
C <sub>1</sub> -H <sub>7</sub>		1.080 (0.350)	1.083	1.088
C <sub>6</sub> -H <sub>8</sub>		1.080 (0.350)	1.083	1.088
B <sub>3</sub> -H <sub>9</sub>		1.184 (0.380)	1.189	1.196
B <sub>4</sub> -H <sub>10</sub>		1.184 (0.380)	1.189	1.196
B <sub>4</sub> -H <sub>10</sub>		1.192 (0.382)	1.195	1.203
B <sub>5</sub> -H <sub>11</sub>		1.192 (0.382)	1.195	1.203
B <sub>6</sub> -H <sub>12</sub>				

<sup>a</sup> Valeurs des populations de recouvrement.

### 3- Fréquence de vibration :

#### L'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> avec trois symétries :

Dans le tableau 11, sont reportés les valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenu par la méthode B3LYP/6-31G. Pour l'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> avec différentes symétries D<sub>4h</sub>, C<sub>s</sub> et C<sub>1</sub>, on observe que des valeurs pour les fréquences de vibration, ceci indique que l'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> se présente dans des l'état stationnaires.

Les modes de vibration les plus intenses correspondent à l'élongation de la liaison B-H observés dans les intervalles 2795.4 cm<sup>-1</sup>- 2816.4 cm<sup>-1</sup>, 2796.16 cm<sup>-1</sup>- 2817.6 cm<sup>-1</sup> et 2651 cm<sup>-1</sup>- 2733.9 cm<sup>-1</sup> respectivement pour les symétries D<sub>4h</sub>, C<sub>s</sub> et C<sub>1</sub>, avec une intensité maximale de 172.4 km/mol observée pour la symétrie C<sub>1</sub>. Les fréquences d'élongation de la liaison C-H apparaît dans la région située entre 3261.1 cm<sup>-1</sup> et 3313.6 cm<sup>-1</sup> avec une intensité maximale de 3.5 km/mol. Tandis que, les modes de vibration inférieurs à 1208 cm<sup>-1</sup> correspondent au déformation de la cage du cluster .

Tableau 11: Nombres d'ondes des vibrations (W<sub>i</sub> en cm<sup>-1</sup>) et l'intensité I<sub>i</sub> IR (Km/mol) de l'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> avec différentes symétries en la méthode B3LYP /6-31G.

	Fréquence W <sub>i</sub> (cm-1), l'intensité I <sub>i</sub> (Km/mol)					
1,6C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>6</sub> L'espèce (a'') D <sub>4h</sub>	323.6 (B <sub>2u</sub> ,0.0)	391.6 (E <sub>u</sub> , 5.8)	391.6 (E <sub>u</sub> , 0.0)	622.0 (B <sub>2g</sub> , 0.0)	739.0 (E <sub>u</sub> , 0.0)	739.0 (E <sub>u</sub> , 0.0)
	744.3 (A <sub>2u</sub> ,0.0)	762.3 (B <sub>2g</sub> ,0.0)	778.8 (E <sub>u</sub> ,0.0)	788.8 (E <sub>u</sub> ,0.0)	827.6 (E <sub>u</sub> ,0.0)	827.6 (E <sub>u</sub> ,0.0)
	848.0 (B <sub>1g</sub> , 0.0)	856.8 (A <sub>2g</sub> , 0.0)	883.1 (B <sub>2u</sub> ,0.0)	942.7 (E <sub>u</sub> ,0.0)	942.7 (E <sub>u</sub> ,0.1)	948.0 (A <sub>1g</sub> , 0.0)
	1056.2 (E <sub>g</sub> , 0.0)	1056.2 (E <sub>g</sub> , 0.0)	1096.7 (A <sub>1g</sub> , 0.0)	1131.8 (A <sub>2u</sub> , 26.0)	1196.7 (E <sub>u</sub> , 53.4)	1196.7 (E <sub>u</sub> , 53.4)
	2795.4 (B <sub>1g</sub> , 0.0)	2806.1 (E <sub>u</sub> , 105.6)	2806.1 (E <sub>u</sub> , 105.6)	2816.4 (A <sub>1g</sub> , 0.0)	3312.8 (A <sub>2u</sub> , 0.0)	3313.6 (A <sub>1g</sub> , 0.0)

	Fréquence W <sub>i</sub> (cm-1), l'intensité I <sub>i</sub> (Km/mol)					
1,6C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>6</sub> L'espèce (b'') C <sub>s</sub>	323.7 (A',0.0)	391.6 (A'', 5.8)	391.9 (A'', 5.8)	621.2 (A'', 0.0)	738.5 (A'', 0.0)	738.6 (A', 0.0)
	743.9 (A',2.0)	762.2 (A'',0.0)	778.7 (A'',0.0)	778.8 (A',0.0)	827.2 (A'',0.0)	827.2 (A',0.0)
	848.0 (A', 0.0)	856.3 (A'', 0.0)	882.6 (A',0.1)	942.5 (A'',0.1)	942.5 (A', 0.1)	938.9 (A', 0.0)
	1056.1 (A'', 0.0)	1056.1 (A', 0.0)	1096.7 (A'', 0.0)	1131.6 (A', 26.0)	1196.7 (A'', 53.4)	1196.7 (A', 53.4)
	2796.6 (A', 0.0)	2807.1 (A'', 105.5)	2807.1 (A', 105.5)	2817.6 (A', 0.0)	3312.8 (A', 0.6)	3313.6 (A', 0.0)

	Fréquence $W_i$ (cm-1), l'intensité $I_i$ (Km/mol)					
<b>1,6C<sub>2</sub>B<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b> L'espèce (c'') C <sub>1</sub>	239.1 (A'', 0.0)	253.2 (A', 0.0)	431.7 (A'', 1.1)	471.4 (A', 14.7)	608.1 (A', 0.0)	627.2 (A'', 0.0)
	664.9 (A'', 10.7)	773.6 (A', 6.1)	778.9 (A', 2.1)	823.0 (A', 0.2)	830.4 (A'', 0.0)	858.3 (A'', 3.5)
	882.7 (A'', 15.0)	888.4 (A', 0.0)	902.1 (A'', 0.6)	904.4 (A', 0.3)	989.5 (A'', 0.3)	1013.6 (A', 16.6)
	1064.2 (A'', 0.0)	1111.4 (A', 82.3)	1130.1 (A', 46.1)	1137.1 (A', 43.6)	1198.0 (A', 27.7)	1208.7 (A', 1.2)
	2651.0 (A'', 104.3)	2666.4 (A', 172.4)	2718.6 (A', 111.8)	2733.9 (A'', 34.6)	3261.1 (A', 3.5)	3265.6 (A', 3.1)

Les spectres théoriques de vibration pour l'espèce 1,6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> sont montrés sur la figure 6. Les intensités les plus importantes correspondent à l'élongation de la liaison B-H. On remarque que, plus la symétrie est haute plus le nombre de pics diminue, c'est le cas pour les deux symétries D<sub>4h</sub> et C<sub>2v</sub>.

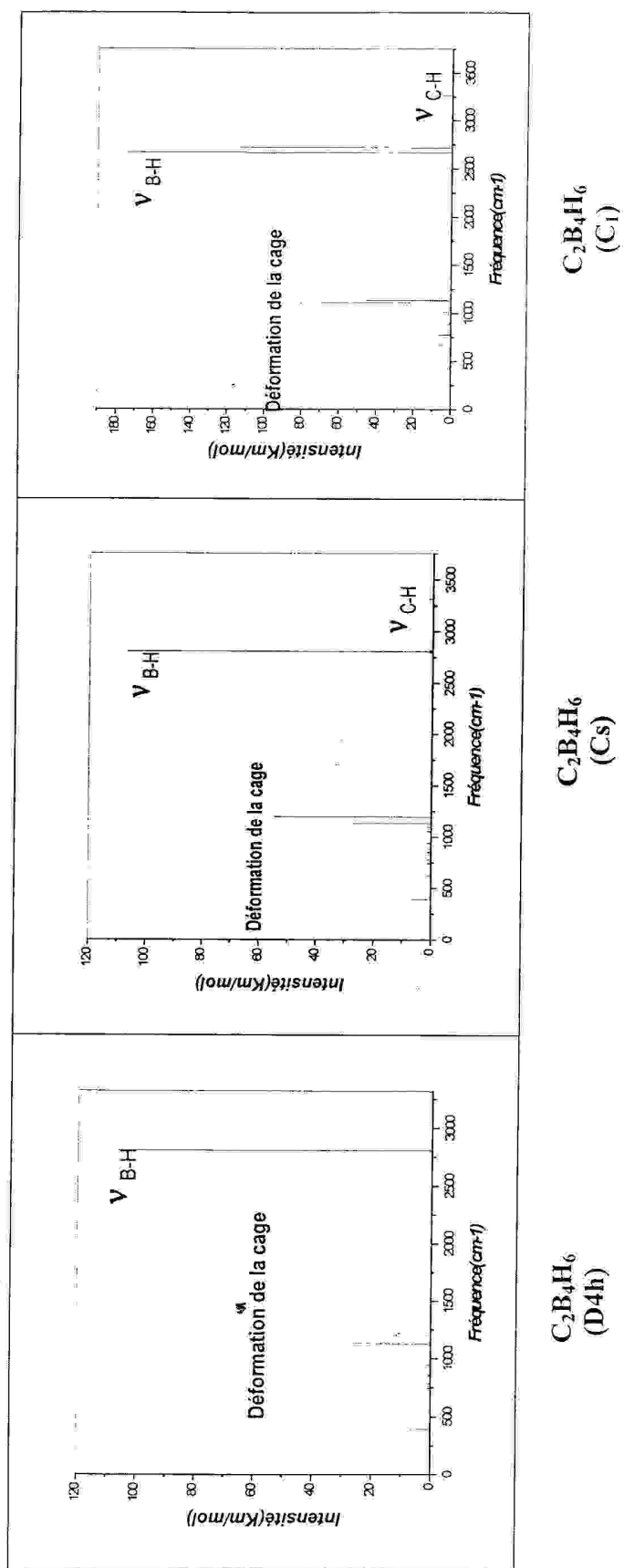


Figure 6: Spectres théoriques vibrationnels IR du clusters  $C_2B_4H_6$  avec les trois symétries  $D_{4h}$ ,  $C_s$  et  $C_1$

#### 4- L'analyse des charges Mulliken :

Les charges nettes de Mulliken sont obtenues à l'aide de la méthode DFT/B3LYP/6-31G qui sont données dans le tableau 12. montre que dans l'espèce (a'') et (b'') des symétries  $D_{4h}$  et  $C_s$  respectivement. Les charges négatives localisées sur les atomes de carbone. ces atomes sont situés dans des emplacements réalisent le principe de la règle de la stabilisation de charge topologie. Tandis que, dans l'espèce (c''), les atomes de carbone portés des charges négatives ; mais sont inférieurs à celles des deux espèces (a'') et (b''), ce que déstabilisé l'espèce (c'') que les deux espèces des symétries  $D_{4h}$  et  $C_s$ . Nous avons signalés qu'ils existe deux dérivées (b'') et (c'') par les modifications des angles de torsion et les distances interatomiques.

Tableau 12 : Charges nettes de Mulliken pour l'espèce 1,6- $C_2B_5H_6$  avec différentes symétries, obtenues à l'aide de la méthode DFT/B3LYP/6-31G.

L'espèce (a'')		L'espèce (b'')		L'espèce (c'')	
$D_{4h}$		$C_s$		$C_1$	
Atome	Valeur	Atome	Valeur	Atome	Valeur
C <sub>1</sub>	-0.674	C <sub>1</sub>	-0.674	C <sub>1</sub>	-0.483
B <sub>2</sub>	0.221	B <sub>2</sub>	0.220	B <sub>2</sub>	0.205
B <sub>3</sub>	0.221	B <sub>3</sub>	0.222	B <sub>3</sub>	0.143
B <sub>4</sub>	0.221	B <sub>4</sub>	0.222	B <sub>4</sub>	0.144
B <sub>5</sub>	0.221	B <sub>5</sub>	0.220	B <sub>5</sub>	0.206
C <sub>6</sub>	-0.674	C <sub>6</sub>	-0.673	C <sub>6</sub>	-0.483
H <sub>7</sub>	0.162	H <sub>7</sub>	0.162	H <sub>7</sub>	0.140
H <sub>8</sub>	0.034	H <sub>8</sub>	0.035	H <sub>8</sub>	-0.017
H <sub>9</sub>	0.034	H <sub>9</sub>	0.034	H <sub>9</sub>	-0.017
H <sub>10</sub>	0.034	H <sub>10</sub>	0.034	H <sub>10</sub>	0.011
H <sub>11</sub>	0.034	H <sub>11</sub>	0.035	H <sub>11</sub>	0.011
H <sub>12</sub>	0.162	H <sub>12</sub>	0.163	H <sub>12</sub>	0.139

# Bibliographie

- [1](a)Lipscomb.W.N.,*Science.*,**1966**,153,373.(b)Halgren.T.A,Peppermint.I.M,Lipscomb.W.N.,*J. Am. Chem. Soc.*, **1975** ,97,1248.(c) Dixon.D.A ,Klier.D.A ,Halgren.T. A, Hall.J. H., and Lipscomb.W.N., *J. Am.Chem. Soc*, **1977**, 99, 6226. (d) Klier.D.A., and Lipscomb.W.N.,*Inorg.Chem.*, **1978**, 17,166.(e) Camp.R.N,Marynick.D.S,Graham,G.D.,and Lipscomb.W.N.,*J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 6781. (f) Kleier.D.A. and Lipscomb.W .N.,*Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1312.McKee.M .L, Lipscomb.W.N,*Inorg. Chem.*, **1985**, 24,765.
- [2](a)Nagase.S, Nakano.M, and.Kudo.T. *J.Chem.Soc.Chem.Comm.***1987**. 60. (b) Fournier.R, Sinnott.S .B.,and Deprison.E., *J.Chem. Phys.* **1962**,97,4149 .(c) Raghavachari.K ., *J. Chem. Phys.* ,**1986** ,84, 5672 .(d) Shvartsburg.A.A ,Lui.B, Jarrold .M . F,Ho.K-M ., *J. Chem. phys.* ,**2000**,112,4517 .
- [3]Mingos.D.M.P, Wales.D.J, *Introduction to Cluster Chemistry*, prentice Hall, Englewood Cliffs.N.J.**1990**.
- [4]Halet.J-F, Jaouen.G, McGlinchey.M, Saillard.J.-Y, *l'actualité Chimique.* **1985**,23.
- [5]Kalvoda.S, Paulus.B, Dolg.M, Stoll.H, Wener.*H-J.Phys.Chem. Chem. Phys.***2001**, 3, 514
- [6] Schleyer.P.V.R, Subramanian.G, Jiao.H, Najafian.K.and Hofmann.M., *Royal .Soc. Chem.* **1997**, 21, 3.
- [7]Jaballas.J, Onak.T.P, *J. Organometal.* **1998**,550,101.
- [8]Schaffer.R, Johnson.Q, Smith.G.S.,*Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 917.
- [9] Bragin.J, Urevig.D. S, Diem, M. J. *Raman Spectr.* **1982**, 12, 86.
- [10]Preetz.W and Williams.R.E, *Inorg. Chem.* **1994**,33,5471.
- [11] Halgren.T.A, Pepperberg.I. M, Lipscomb.W. N.,*J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1248.
- [12] Beudet.R. A, Poynter.R.L, *J. Chem. Phys.*, **1970**, 53, 1899.
- [13] McKee.M.L., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95 9273.
- [14] Leitea. L .A, ABukalov.S. S, *Izu. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1989**. 2263.
- [15] Shapiro.I., Keilin.B Williams.R. E, Good.C. D., *J. Am.Chem. Soc.* **1963**, 85, 3167.
- [16] Jotham.R. W, Reynolds.D. J., *J.Chem. Soc*, **1971**, 3181.
- [17] Shapiro.I., Good.C. D, Williams.R. E, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**.84. 3837.
- [18] Onak.T, Dunks.G. B, Beudet.R.A, Poynter.R. L., *J. Am.Chem. Soc.***1966**, 88, 4622.

## Chapitre - III

### Etude de Stabilité des Espèces

$B_6H_4(L)^{-X}$ ,  $CB_5H_4(L)^{-X}$  ET  $1.6-C_2B_4H_4(L)^{-X}$

Avec

$(L \equiv F^-, NH_2^-, NO_2^- \text{ et } CN^-)$

### I – Introduction :

La chimie des boranes et carboranes n'a pas cessé d'attirer l'attention de beaucoup de chimistes au cours de ces dernières années [1,2]. Les premiers résultats dans ce domaine ont été l'œuvre de Alfred Stock en 1909 [3,4]. Depuis 1953, plusieurs tentatives ont été entreprises pour obtenir des carboranes au moyen de la réaction de diborane avec l'acétylène. Le spectre de masse obtenu indique l'existence des composés ayant les formules brutes  $C_2B_3H_n$ ,  $C_2B_4H_n$  et  $C_2B_5H_n$  [5]. Cependant, le nombre d'atomes d'hydrogène n'a pas été déterminé avec exactitude, mais par la suite ces mêmes composés ont été obtenus à partir de la réaction du pentaborane avec l'acétylène [6]. Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité des géométries à l'issue des substitutions nucléophiles ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) sur les espèces de formules générales  $B_6H_4(L)_2^{-x}$ ,  $CB_5H_4(L)_2^{-x}$  et  $C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$  aux niveaux des positions 1.2, 1.6, 2.3 et 2.4. Les calculs ont été effectués à l'aide de calculs en théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP [7,8] et les bases 6-31G, 6-31G\* et CC-PVDZ [9, 10, 11] à l'aide du programme Gaussien 98 [12].

### II – Etude de la stabilité de l'espèce $B_6H_4(L)_2^{-x}$ :

Pour mener une étude théorique sur l'espèce  $B_6H_6^{-2}$  avec différents substituants nucléophiles, nous avons utilisé les ligands suivantes : ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ).

Dans la première géométrie, les ligands (L) occupent la position 1.2 « équatoriale » de la cage cluster, lui conférant une symétrie ( $C_s$ ) 'forme trans'.

Dans la deuxième géométrie, les ligands (L) occupent la position 1.6 « axiale », lui donnant une symétrie ( $D_{4h}$ ) pour les ligands ( $L \equiv F^-$  et  $CN^-$ ) et la symétrie ( $D_{2h}$ ) pour les ligands ( $L \equiv NH_2^-$  et  $NO_2^-$ ) 'forme cis'.

Les deux géométries de squelettes possibles sont notées 1.6-  $B_6H_4(L)_2^{-2}$  et 1.2-  $B_6H_4(L)_2^{-2}$  (Figure 1).

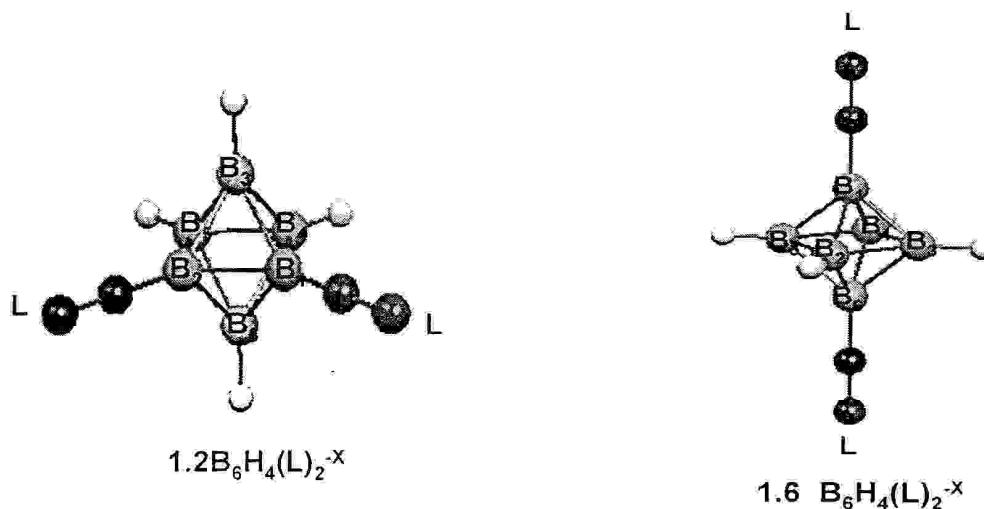


Figure 1: Les géométries optimisées de squelette du cluster  $B_6H_4(L)_2^{-x}$  pour les deux positions 1.2 et 1.6.

Dans le tableau 1, sont reportées les stabilités relatives déterminées pour  $B_6H_4(L)_2^{-x}$  selon les deux positions 1.2 et 1.6 occupées par les ligands ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ). L'analyse des résultats montre en particulier, que l'espèce 1.2- $B_6H_4(L)_2^{-x}$  est plus stable avec les ligands ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ), par contre pour les substituant ( $L \equiv NO_2^-$ ,  $CN^-$ ) l'isomère 1.6- $B_6H_4(L)_2^{-x}$  est le plus stable. On note que la différence d'énergie n'est pas très importante, de là, on peut dire que la position des substituant n'influe pas trop sur la géométrie du cluster  $B_6H_6^{2-}$ .

Tableau 1 : l'énergie relative obtenue avec la méthode hybride B3LYP /6-31G pour les Composés  $B_6H_4(L)_2^{-x}$ .

L'nergie relative ligands (kcal/mol)	1.2- $B_6H_4(L)_2^{-x}$	1.6- $B_6H_4(L)_2^{-x}$
$F^-$	0	1.14
$NH_2^-$	0	3.70
$NO_2^-$	1.93	0
$CN^-$	1.97	0

## II.1- Géométries optimise :

### L'espèce $B_6H_4(L)_2^{-X}$ avec les substituants ( $L \equiv F^-$ , $NH_2^-$ , $NO_2^-$ et $CN^-$ ) :

Les arrangements structuraux de l'ensemble du modèle  $B_6H_4(L)_2^{-X}$  pour les positions 2.3 et 1.6 avec les substituants nucléophiles ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) conduisent aux espèces les plus stables. L'optimisation des géométries de formule générale  $1.2-B_6H_4(L)_2^{-X}$  et  $1.6-B_6H_4(L)_2^{-X}$ , s'effectuée au moyen de la méthode DFT/B3LYP avec les trois bases 6-31G, 6-31G\* et CC-PVDZ, les principales données géométriques étudiées sont reportées dans le tableau 2. Nous essayerons d'étudier l'effet de la polarisation des électrons sur les distances interatomiques, et aussi l'effet des substituants nucléophiles sur la cage cluster comparé à l'espèce non substitué  $B_6H_6^{-2}$  de symétrie  $O_h$ .

En supervisant les distances interatomiques des quatre espèces étudiées, nous constatons que l'ajout des différentes bases de calculs avec la méthode B3LYP, conduit à l'augmentation des longueurs des liaisons périphériques B-H, B-F, B-NH<sub>2</sub>, B-NO<sub>2</sub>, N-H, N-O, C≡N et B-CN. Par contre, on enregistre une diminution des longueurs des liaisons B-B de la cage cluster. Comparativement aux distances de la cage cluster, on peut constater un allongement des longueurs des liaisons B<sub>3</sub>-B<sub>4(F)</sub>, B<sub>4</sub>-B<sub>5(CN)</sub> et B<sub>4</sub>-B<sub>5(NO<sub>2</sub>)</sub> de l'ordre de 0.002 Å, 0.007 Å et 0.018 Å respectivement, cependant un raccourcissement remarquable égale à 0.023 Å est observé pour les liaisons B<sub>3</sub>-B<sub>4(NH<sub>2</sub>)</sub>.

Dans les mêmes géométries, les distances B-F, B-H<sub>(F)</sub>, B<sub>F</sub>-B<sub>F</sub>, B<sub>4</sub>-B<sub>5</sub>, B-CN, B-H<sub>(CN)</sub>, B<sub>CN</sub>-B, C≡N qui sont égales respectivement à 1.456 Å, 1.209 Å, 1.724 Å, 1.745 Å, 1.530 Å, 1.735 Å, 1.150 Å et 1.202 Å, sont comparables aux valeurs obtenues par diffraction des rayons X [ 13, 14, 15 ], qui valent respectivement 1.410 Å, 1.214 Å, 1.543 Å et 1.190 Å. On discute l'effet de la substitution nucléophile ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) sur la cage du cluster, il faut noter l'effet attracteur provoquant des raccourcissements des longueurs : B<sub>F</sub>-B<sub>F</sub>, B<sub>CN</sub>-B<sub>CN</sub>, B<sub>NH<sub>2</sub></sub>-B<sub>NH<sub>2</sub></sub> et B<sub>NO<sub>2</sub></sub>-B<sub>NO<sub>2</sub></sub> de l'ordre de 0.016 Å, 0.039 Å, 0.042 Å et 0.097 Å respectivement. Ce résultat indique un effet de donation électronique des substituants vers la cage du cluster, variant dans l'ordre croissant suivant :  $F^- < CN^- < NH_2^- < NO_2^-$ .

Tableau 2 : distances interatomiques en (Å), l'écart énergétique et l'énergie totale pour l'espèce  $B_6H_4(L)_2^{-X}$ .

Longueurs (Å)	Exp [13, 14, 15]	B3LYP		
		6-31G	6-31G*	CC-PVDZ
<b>B6H6-2 (a)</b>				
B <sub>1</sub> -B <sub>6</sub>		2.472	2.454	2.467
B <sub>1</sub> -B <sub>2</sub> (splan)		1.748	1.735	1.744
B <sub>6</sub> -B <sub>2</sub> (splan)		1.748	1.735	1.744
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub> (plan)		1.748	1.735	1.744
B-H(equiv)		1.217	1.222	1.227
Ecart HO/LU(eV)		<b>8.16</b>	<b>8.00</b>	<b>8.09</b>
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		<b>-4152.02</b>	<b>-4154.21</b>	<b>-4154.76</b>
<b>1,2-B<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(F)<sub>2</sub><sup>-2</sup></b>				
B <sub>1</sub> -B <sub>2</sub>	1.724	1.732	1.727	1.731
B <sub>1</sub> -B <sub>3</sub>		1.743	1.734	1.741
B <sub>3</sub> -B <sub>4</sub>	1.745	1.750	1.739	1.748
B <sub>5</sub> -B <sub>6</sub>		1.750	1.739	1.748
B-F	1.410	1.456	1.423	1.391
B-H	1.214	1.209	1.216	1.220
Ecart HO/LU(eV)		<b>7.07</b>	<b>6.93</b>	<b>6.36</b>
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		<b>-9557.09</b>	<b>-9558.89</b>	<b>-9559.95</b>
<b>1,2-B<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-2</sup></b>				
B <sub>1</sub> -B <sub>2</sub>		1.706	1.698	1.707
B <sub>1</sub> -B <sub>3</sub>		1.788	1.770	1.777
B <sub>3</sub> -B <sub>4</sub>		1.725	1.717	1.726
B <sub>5</sub> -B <sub>6</sub>		1.725	1.717	1.726
B <sub>5</sub> -B <sub>6</sub>		1.509	1.513	1.505
B-(NH <sub>2</sub> )		1.217	1.222	1.226
B-H		1.011	1.010	1.012
N-H		<b>4.53</b>	<b>4.57</b>	<b>3.90</b>
Ecart HO/LU(eV)		<b>-7165.54</b>	<b>-7167.27</b>	<b>7167.84</b>
E <sub>TOTAL</sub> (eV)				
<b>1,6-B<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-2</sup></b>				
B <sub>1</sub> -B <sub>6</sub>		2.375	2.361	2.373
B <sub>1</sub> -B <sub>2</sub>		1.722	1.711	1.718
B <sub>3</sub> -B <sub>4</sub>		1.765	1.754	1.760
B-(NO <sub>2</sub> )		1.522	1.538	1.539
B-H		1.198	1.203	1.211
N-O		1.288	1.252	1.246
Ecart HO/LU(eV)		<b>3.11</b>	<b>3.47</b>	<b>3.60</b>
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		<b>-15284.06</b>	<b>-15289.22</b>	<b>-15290.50</b>
<b>1,6-B<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub><sup>-2</sup></b>				
B <sub>1</sub> -B <sub>6</sub>		2.433	2.415	2.426
B <sub>1</sub> -B <sub>2</sub>	1.735	1.738	1.726	1.733
B <sub>3</sub> -B <sub>4</sub>		1.755	1.741	1.751
B-(CN)	1.530	1.530	1.543	1.547
B-H	1.202	1.202	1.207	1.213
C≡N	1.150	1.186	1.173	1.174
Ecart HO/LU(eV)		<b>5.64</b>	<b>5.76</b>	<b>5.85</b>
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		<b>-9176.14</b>	<b>-9178.98</b>	<b>-9179.56</b>

Les diagrammes des orbitales moléculaires obtenus à l'aide de la méthode DFT sont montrés sur la figure 2. La variation des niveaux d'énergies des quatre espèces étudiés à ceux de  $B_6H_6^{-2}$ . Nous remarquons des similitudes entre ces diagrammes. Une augmentation de l'énergie de l'orbitale HOMO de l'espèce  $1.2-B_6H_4(NH_2)_2^{-2}$ . Cependant, une diminution notable de l'énergie de la HOMO est enregistrée pour les espèces  $1.2-B_6H_4(F)_2^{-2}$ ,  $1.6-B_6H_4(CN)_2^{-2}$  et  $1.6-B_6H_4(NO_2)_2^{-2}$ , situées respectivement à 4.23eV, 2.45eV et 2.16eV. Tandis que, l'écart HOMO/LUMO dans les deux espèces  $1.2-B_6H_4(F)_2^{-2}$ ,  $1.6-B_6H_4(CN)_2^{-2}$ , est assez important traduisant une bonne stabilité de ces espèces. L'écart énergétique HOMO/ LUMO augmente dans le sens suivante :  $NO_2^- < NH_2^- < CN^- < F^-$ .

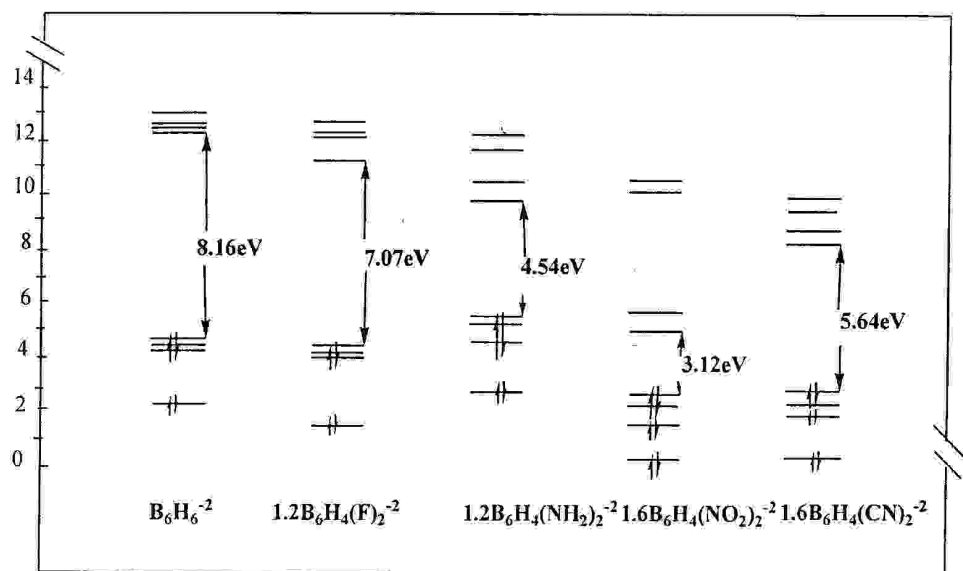


Figure 2 : comparaison des diagrammes orbitales de l'espèce  $B_6H_4(L)_2^{-X}$  avec les substituants ( $L=F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ), obtenus en la méthode B3LYP/6-31G.

## II.2 - Les propriétés vibrationnelles de $B_6H_4(L)_2^{-2}$ ; ( $L=F^-$ , $NH_2^-$ , $NO_2^-$ et $CN^-$ ) :

### A - L'espèce $1.2 B_6H_4(L)_2^{-X}$ ; ( $L=F^-$ et $NH_2^-$ ) :

#### A.1- $1.2-B_6H_4(F)_2^{-2}$

L'examen des résultats du tableau 3, concernant les modes de vibrations IR de l'espèce  $1.2-B_6H_4(F)_2^{-2}$ , nous conduit à dire que les cinq modes les plus intenses en infrarouge IR correspondent aux élongations des liaisons B-H, qui apparaissent à  $2488.2\text{ cm}^{-1}$ ,  $2494.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $2496.2\text{ cm}^{-1}$ ,  $2500.5\text{ cm}^{-1}$  et  $2530.6\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités respectives de  $647.6\text{ km/mol}$ ,  $317.3\text{ km/mol}$ ,  $640.6\text{ km/mol}$ ,  $312.3\text{ km/mol}$ , et  $167.3\text{ km/mol}$ , ces valeurs sont proches de celles trouvées expérimentalement à  $2432\text{ cm}^{-1}$  [ 16]. Les modes de vibration correspondant

à la déformation de la cage apparaissent à  $967.7\text{ cm}^{-1}$ ,  $1020.2\text{ cm}^{-1}$ ,  $1032.8\text{ cm}^{-1}$  et  $1003.6\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités respectives de  $67.4\text{ km/mol}$ ,  $34.4\text{ km/mol}$ ,  $39.3\text{ km/mol}$  et  $72.8\text{ km/mol}$ . Les autres modes de vibration ont des intensités IR plus faibles.

#### A.2- 1.2- $B_6H_4(NH_2)_2^{-2}$ :

L'analyse des résultats du tableau 3, concernant les modes de vibrations IR de l'espèce 1.2- $B_6H_4(NH_2)_2^{-2}$ , nous permet de constater que les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons B-H, qui présentent à  $2421.3\text{ cm}^{-1}$ ,  $2429.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $2430.9\text{ cm}^{-1}$  et  $2473.7\text{ cm}^{-1}$  avec les intensités IR respectives de  $140.9\text{ km/mol}$ ,  $798.6\text{ km/mol}$ ,  $381\text{ km/mol}$  et  $226.3\text{ km/mol}$ . Les autres modes correspondent aux élongations des quatre liaisons N-H dont deux avec des intensités significatives, qui apparaissent respectivement à  $3528.7\text{ cm}^{-1}$  ( $76.8\text{ km/mol}$ ), et  $3529.6\text{ cm}^{-1}$  ( $101.3\text{ km/mol}$ ), et la déformation de la cage, qui,  $1006.8\text{ cm}^{-1}$  ( $105.6\text{ km/mol}$ ),  $1172.6\text{ cm}^{-1}$  ( $70.8\text{ km/mol}$ ) et  $1270\text{ cm}^{-1}$  ( $116.4\text{ km/mol}$ ). Les autres modes de vibration ont des intensités faibles.

#### B - pour l'espèce 2.4 $B_6H_4(L)_2^{-X}(NO_2^- \text{ et } CN^-)$ :

##### B.1- 1.2- $B_6H_4(NO_2)_2^{-2}$ :

Les résultats relatifs aux modes de vibration de 1.2  $B_6H_4(NO_2)_2^{-2}$  sont présentés dans le tableau 3. Nous remarquons deux modes de vibration intenses en infrarouge IR, ils correspondent à déformation de la cage du cluster avec des fréquences égales à  $1087.9\text{ cm}^{-1}$  d'intensité  $976.1\text{ km/mol}$  et à  $1325.4\text{ cm}^{-1}$  d'intensité  $373.9\text{ km/mol}$ . Tandis que, quatre modes de vibration ont des intensités IR supérieures à  $300\text{ km/mol}$  correspondant à l'élongation de la liaison B-H. Les fréquences de ces vibrations sont de l'ordre de  $294.9\text{ cm}^{-1}$  et  $2608.2\text{ cm}^{-1}$  ayant des intensités IR respectives de  $464.2\text{ km/mol}$  et de  $414.5\text{ km/mol}$ .

##### B. 2- 1.2- $B_6H_4(CN)_2^{-2}$ :

Les valeurs des fréquences de vibration obtenues pour l'espèce 1.2- $B_6H_4(CN)_2^{-2}$ , sont données dans le tableau 3. Cet espèce présente quatre modes de vibration intenses en infrarouge ; deux ont une intensité estimée à  $500\text{ km/mol}$ , il s'agit des modes d'élongation de deux liaisons  $C\equiv N$  et B-H localisées respectivement à  $2177.8\text{ cm}^{-1}$  et  $2559\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités IR de  $631.8\text{ km/mol}$  et  $539.3\text{ km/mol}$ . La valeur calculée pour l'élongation liaison  $C\equiv N$  est proche de celles trouvées expérimentalement [ 17 ,18 ,19,20 ], qui sont égale à  $2175\text{ cm}^{-1}$ ,  $2203\text{ cm}^{-1}$  et  $2250\text{ cm}^{-1}$ . Les autres modes restants correspondent à déformation de la cage du cluster avec des intensités IR faibles ( inférieur à  $15\text{ km/mol}$ ).

Tableau 3 : Modes normaux de vibrations des espèces  $B_6H_4(L)_2^{-2}$ , calculés en méthode DFT/B3LYP//6-31G.

$1.2-B_6H_4(L)_2^{-X}$	Fréquence $W_i$ (cm-1), l'intensité $I_i$ (km/mol)				
$B_6H_4(F)_2^{-2}$	254.5 ( $A_2, 0.0$ )	431.1 ( $A_2, 0.1$ )	553.0 ( $B_2, 13.0$ )	679.5 ( $A_2, 0.6$ )	741.3 ( $A_2, 8.3$ )
	873.0 ( $A_2, 8.3$ )	967.7 ( $B_2, 67.4$ )	1020.2 ( $A_2, 34.3$ )	1032.8 ( $A_2, 39.3$ )	1203.6 ( $B_2, 72.8$ )
	2488.2 ( $B_2, 647.6$ )	2494.5 ( $B_2, 317.3$ )	2496.2 ( $B_2, 640.6$ )	2500.5 ( $B_2, 312.3$ )	2530.6 ( $A_2, 167.3$ )
$B_6H_4(NH_2)_2^{-2}$	297.3 ( $A'', 0.0$ )	436.0 ( $A', 0.1$ )	622.3 ( $A'', 7.4$ )	840.5 ( $A', 2.9$ )	1006.8 ( $A', 105.9$ )
	1172.6 ( $A', 70.8$ )	1270.0 ( $A', 116.4$ )	2421.3 ( $A', 140.9$ )	2429.8 ( $A'', 789.6$ )	2430.9 ( $A', 381.1$ )
	2473.3 ( $A', 226.2$ )	3528.7 ( $A', 76.8$ )	3529.6 ( $A', 101.3$ )	3628.1 ( $A', 16.6$ )	3630.6 ( $A', 16.5$ )

$1.6-B_6H_4(L)_2^{-X}$	Fréquence $W_i$ (cm-1), l'intensité $I_i$ (km/mol)				
$B_6H_4(NO_2)_2^{-2}$	97.1 ( $B_{2u}, 0.2$ )	229.7 ( $B_{2g}, 0.0$ )	405.6 ( $B_{3u}, 0.0$ )	440.7 ( $B_{1u}, 11.0$ )	633.0 ( $B_{2g}, 0.0$ )
	656.8 ( $B_{1u}, 12.0$ )	737.5 ( $B_{3u}, 63.8$ )	850.3 ( $B_{3u}, 7.3$ )	1042.0 ( $B_{2u}, 5.9$ )	1087.9 ( $B_{2g}, 976.1$ )
	1325.4 ( $B_{2u}, 373.9$ )	2588.0 ( $A_g, 0.0$ )	2594.9 ( $B_u, 464.2$ )	2608.2 ( $B_{2u}, 414.5$ )	2621.6 ( $A_g, 0.0$ )
$B_6H_4(CN)_2^{-2}$	96.5 ( $E_u, 0.2$ )	379.5 ( $E_u, 0.0$ )	379.5 ( $E_u, 0.0$ )	498.4 ( $E_{2u}, 0.1$ )	546.5 ( $E_u, 2.8$ )
	690.9 ( $B_{2g}, 0.0$ )	826.7 ( $E_g, 0.0$ )	847.8 ( $A_{2u}, 14.4$ )	1018.2 ( $E_u, 5.5$ )	1018.2 ( $E_u, 5.5$ )
	1194.6 ( $A_{2u}, 8.9$ )	2177.8 ( $A_{2u}, 631.8$ )	2559.1 ( $E_u, 539.3$ )	2559.1 ( $E_u, 539.3$ )	2581.5 ( $A_{1g}, 0.0$ )

Nous avons représenté schématiquement sur la figure 3 les spectres théoriques de vibration pour chaque géométrie. Les intensités des pics sont obtenues au moyen des calculs en la méthode B3LYP/6-31G.

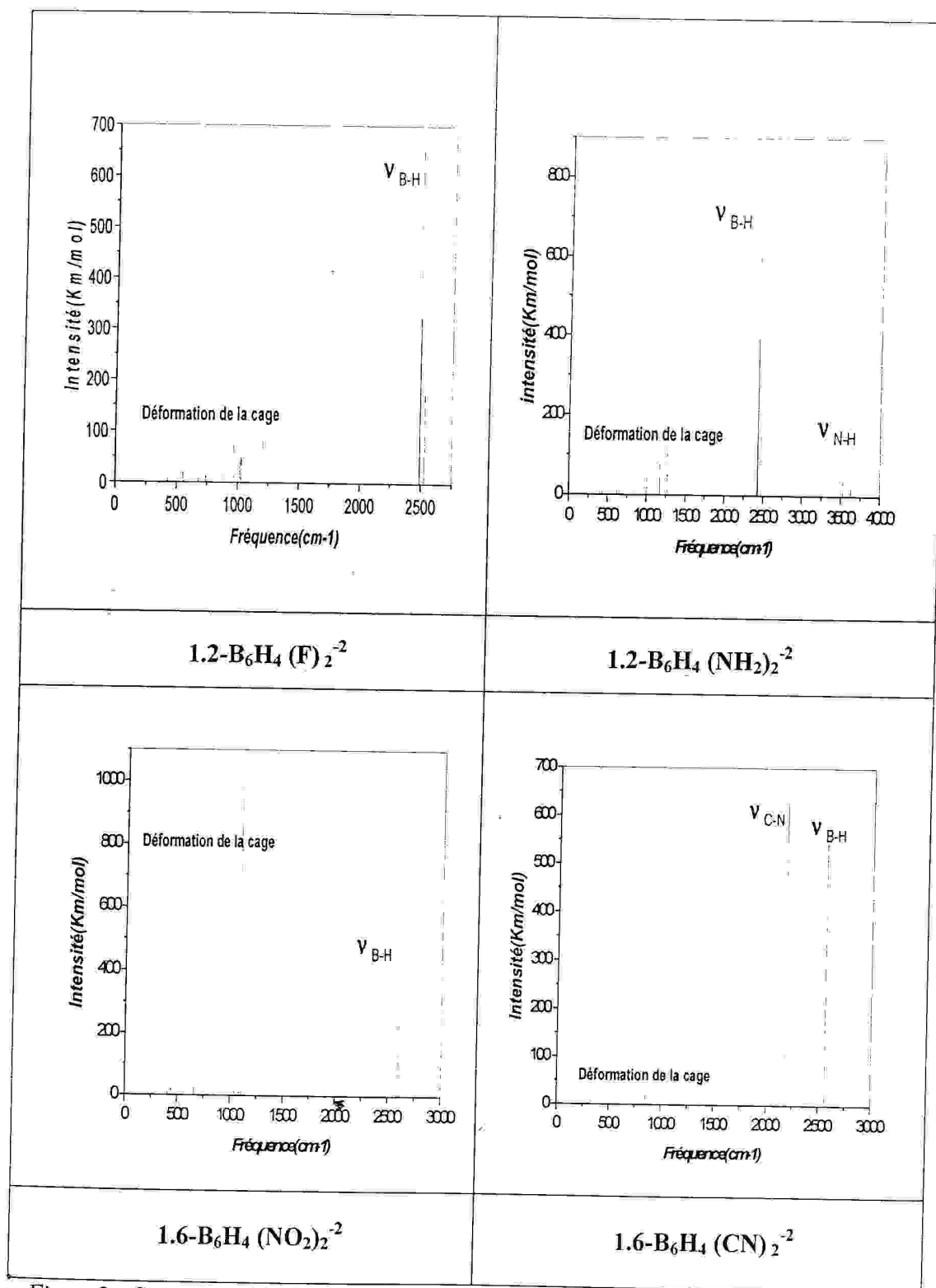


Figure 3 : Spectres théoriques vibrationnels IR du clusters  $B_6H_4(L)_2^{-2}$  avec les substituants ( $L \equiv F^-, NH_2^-, NO_2^-$  et  $CN^-$ ).

**II.3 - L'analyse de Charge Mulliken :****Pour l'espèce  $B_6H_4(L)_2^{-2}$  :**

Nous présentons les charges nettes de Mulliken obtenues pour l'espèce  $B_6H_4(L)_2^{-X}$  avec les substitutions nucléophiles ( $L \equiv F^-, NH_2^-, NO_2^-$  et  $CN^-$ ) dans le tableau 4. L'examen des résultats après l'interaction montre que dans les espèces les plus stable, on observe une diminution de la charge sur les atomes de bore qui liées les substitutions ( $F^-, NH_2^-$  et  $NO_2^-$ ) d'ou une importante valeur et atient dans l'espèce  $1.6-B_6H_4(NH_2)_2^{-2}$  sont évaluée (0.158). Tandis que, dans l'espèce  $1.6-B_6H_4(CN)_2^{-2}$ , on constate une augmentation de la charge Mulliken sur les atomes de bore  $B_1, B_2$  et  $B_6$  de la cage cluster ; mais la valeur le plus importante sont enregistrer pour le substituant  $CN^-$  en position 1.6 est de (-0.229) . cet diminution et l'augmentation à confère par la comparaison de la charge Mulliken de l'espèce  $B_6H_6^{-2}$  avant l'interaction (voir le chapitre II) . En plus le transfert des électrons dans la cage cluster traduit l'effet donation et retrodonation des substituant.

Tableau 4: Les charges nettes de Mulliken pour l'espèce  $B_6H_4(L)_2^{-X}$

Atome	Substituant (L)				
	H	F <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>
<b>B<sub>1</sub></b>	-0.091	<b>0.098</b>	<b>0.158</b>	<b>0.127</b>	<b>-0.229</b>
<b>B<sub>2</sub></b>	-0.091	<b>0.098</b>	<b>0.158</b>	0.014	0.008
<b>B<sub>3</sub></b>	-0.091	-0.129	-0.012	-0.019	0.008
<b>B<sub>4</sub></b>	-0.091	-0.101	-0.151	0.014	0.008
<b>B<sub>5</sub></b>	-0.091	-0.129	-0.012	-0.019	0.008
<b>B<sub>6</sub></b>	-0.091	-0.101	-0.151	<b>0.127</b>	<b>-0.229</b>
<b>H<sub>7</sub></b>	-0.242	-	-	-	-
<b>H<sub>8</sub></b>	-0.242	-	-	-0.151	-0.169
<b>H<sub>9</sub></b>	-0.242	-0.215	-0.253	-0.153	-0.169
<b>H<sub>10</sub></b>	-0.242	-0.219	-0.244	-0.151	-0.169
<b>H<sub>11</sub></b>	-0.242	-0.215	-0.253	-0.153	-0.169
<b>H<sub>12</sub></b>	-0.242	-0.129	-0.244	-	-

### III- Etude de la stabilité de l'espèce $CB_5H_4(L)_2^{-x}$ :

L'étude théorique de l'espèce mono-carboranes  $CB_5H_6$  avec différents substituants nucléophiles ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) en les quatre positions possibles 1.2, 2.3, 2.4 et 1.6. Dans la première géométrie, les ligands (L) occupent la position 1.2 de la cage cluster qui correspondent à la position équatoriale, lui donnant une symétrie ( $C_s$ ) des ligands ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) 'forme cis'.

Dans la deuxième géométrie, les ligands (L) occupent la position 2.3 de la cage « équatoriale » lui conférant une symétrie ( $C_1$ ) des ligands ( $L \equiv F^-$  et  $NH_2^-$ ) et une symétrie ( $C_{2v}$ ) pour les ligands ( $L \equiv NO_2^-$ , et  $CN^-$ ) 'forme cis'.

Dans la troisième géométrie, les substituants (L) occupent la position 2.4 de la cage cluster, lui donnant une symétrie ( $C_{2v}$ ) avec les substituants ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) 'forme trans'.

Dans la quatrième géométrie, les ligands (L) occupent la position 1.6 « axiale » de la cage cluster, lui conférant deux symétries ( $C_{4v}$ ) et ( $C_{2v}$ ) pour les ligands ( $L \equiv F^-$  et  $CN^-$ ) et ( $NH_2^-$  et  $NO_2^-$ ) respectivement 'forme trans'.

Les quatre géométries de squelette possibles seront notées: 1.2- $CB_5H_4(L)_2^{-x}$ , 2.3- $CB_5H_4(L)_2^{-x}$ , 2.4- $CB_5H_4(L)_2^{-x}$  et 1.6- $CB_5H_4(L)_2^{-x}$  (figure 4).

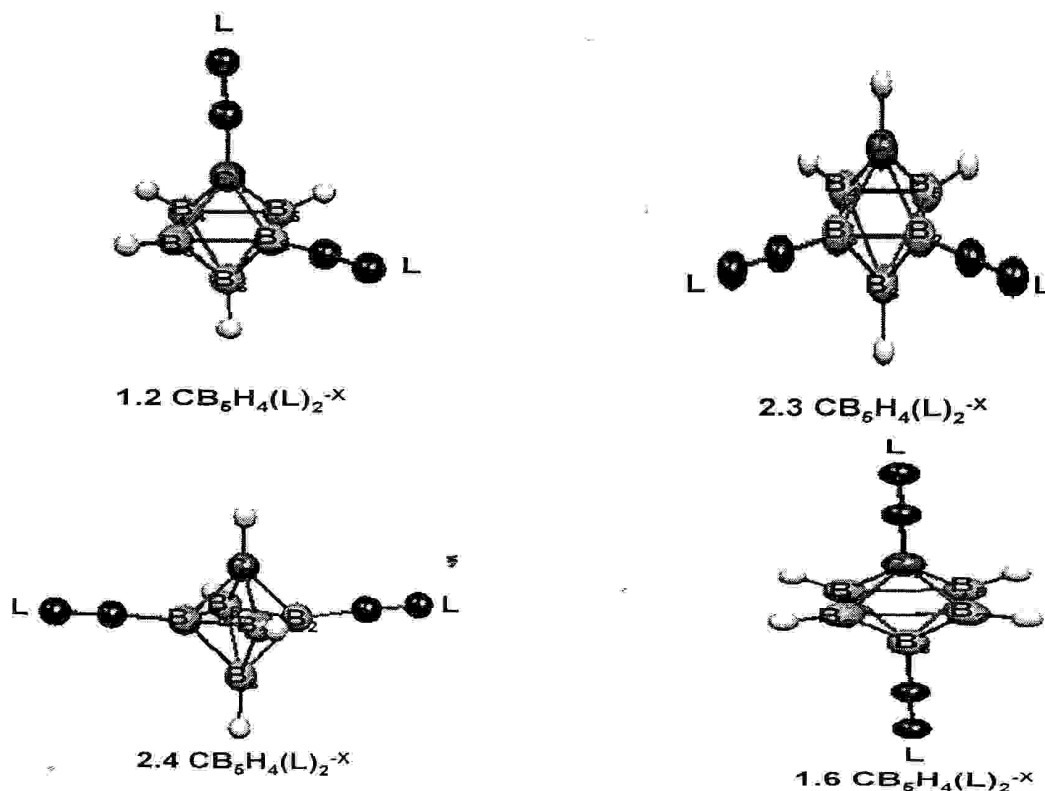


Figure 4 : les géométries optimisées de squelette du cluster  $CB_5H_4(L)_2^{-x}$  en quatre positions 1.2, 2.3, 2.4 et 1.6.

Les principales données énergétiques (l'énergie relative en kcal/mol), du l'espèce monocarboranes  $CB_5H_4(L)_2^{-X}$  pour plusieurs positions axiale et équatoriale, avec les ligands suivantes : ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) sont représentées dans le tableau 5 qui rassemble les énergies relatives, montre que plusieurs niveaux des positions au niveau de la méthode B3LYP/6-31G.

L'examen des résultats des énergies relatives consignées dans le tableau 5, montre en particulier que l'espèce de position 2.3 est plus stable pour les ligands des positions équatoriales ( $L \equiv F^-$  et  $NH_2^-$ ) que les autres positions 1.2, 2.4 et 1.6, d'autre part le position 2.4 est plus stable pour les deux ligands ( $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) que les autres positions, l'emploi des plusieurs positions donnent une grande différence de l'énergie relative est de 136 kcal/mol.

Tableau 5 : l'énergie relative obtenu en la méthode hybride B3LYP/6-31G pour l'espèce  $CB_5H_4(L)_2^-$  en deux positions 1.2, 2.3, 2.4 et 1.6.

L'énergie relative ligands (kcal/mol)	1.2 $CB_5H_4(L)_2^{-X}$	2.3 $CB_5H_4(L)_2^{-X}$	2.4 $CB_5H_4(L)_2^{-X}$	1.6 $CB_5H_4(L)_2^{-X}$
$F^-$	46.04	1.18	0	45.40
$NH_2^-$	25.25	5.65	0	22.94
$NO_2^-$	25.60	0	1.68	29.01
$CN^-$	13.75	0	0.80	15.09

### III .1- Géométries optimisées :

#### L'espèce $CB_5H_4(L)_2^{-X}$ avec ( $L \equiv F^-$ , $NH_2^-$ , $NO_2^-$ et $CN^-$ ):

Les principales données structurales du modèle  $CB_5H_4(L)_2^{-X}$  pour les deux positions 2.3 et 2.4 occupées par les substituants nucléophiles  $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ . Les différentes substitutions conduisent aux systèmes les plus stables du formule générale  $2.3-CB_5H_4(L)_2^{-X}$  et  $2.4-CB_5H_4(L)_2^{-X}$ , nous avons obtenu, ainsi, les résultats des optimisations regroupés dans le tableau 6. L'énergie totale, l'écart énergétique et les distances optimisées pour chaque espèce sont répertoriées dans ce tableau. Cette étude montre l'influence du remplacement de l'hydrogène par les substituants nucléophiles sur la cage cluster.

La première remarque à soulever de ce tableau, c'est que les distances calculées diffèrent d'une base à une autres en allant dans le sens suivant : 6-31G\*, CC-PVDZ et 6-31G, par une

augmentation des liaisons périphériques et la diminution des liaisons de la cage A titre de comparaison, nous constatons un léger raccourcissement des longueurs des liaisons C-B<sub>F</sub>, C-B<sub>NH<sub>2</sub></sub>, C-B<sub>NO<sub>2</sub></sub> et C-B<sub>CN</sub> de l'ordre de 0.004 Å, 0.004 Å, 0.003 Å et 0.003 Å respectivement. Dans les mêmes géométries, les distances B<sub>L</sub>-B<sub>L</sub> se raccourcissent, ainsi, les longueurs des liaisons B<sub>NH<sub>2</sub></sub>-B<sub>NH<sub>2</sub></sub>, B<sub>CN</sub>-B<sub>CN</sub> et B<sub>NO<sub>2</sub></sub>-B<sub>NO<sub>2</sub></sub> diminuent de l'ordre de 0.016 Å, 0.033 Å et 0.090 Å respectivement. Cependant, un léger allongement de longueur de la liaison B<sub>F</sub>-B<sub>F</sub> égal à 0.004 Å. Ces résultats nous conduisent à établir un classement des substituants selon l'allongement des distances des liaisons B<sub>2</sub>-B<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>-B<sub>4</sub> (B<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>) suivant : F < NH<sub>2</sub> < CN < NO<sub>2</sub>.

Tableau 6 : Distances interatomiques en (Å), l'écart énergétique et l'énergie totale de l'espèce  $CB_5H_4(L)_2^{-X}$ 

Longueurs (Å)	Exp	B3LYP		
		6-31G	6-31G*	CC-PVDZ
<b>CB5H6- (a')</b>				
B <sub>2</sub> -B <sub>3(plan)</sub>		1.736	1.720	1.727
B <sub>2</sub> -B <sub>4(plan)</sub>		2.455	2.432	2.443
C <sub>1</sub> -B <sub>2(splan)</sub>		1.646	1.626	1.630
B <sub>6</sub> -B <sub>2(splan)</sub>		1.740	1.728	1.737
B-H <sub>(equiv)</sub>		1.192	1.200	1.203
C-H		1.081	1.086	1.090
Ecart HO/LU(eV)		<b>8.08</b>	<b>8.02</b>	<b>7.95</b>
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		<b>-4517.40</b>	<b>-4518.93</b>	<b>-4519.15</b>
<b>2,3 CB<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (F)<sub>2</sub><sup>-</sup></b>				
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub>		1.740	1.735	1.740
B <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>		1.642	1.630	1.632
B <sub>3</sub> -B <sub>4</sub>		1.720	1.711	1.717
B <sub>4</sub> -B <sub>5</sub>		1.715	1.699	1.706
B-F		1.412	1.379	1.378
B-H		1.190	1.197	1.203
C-H		1.079	1.085	1.090
Ecart HO/LU(eV)		<b>7.81</b>	<b>7.63</b>	<b>7.22</b>
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		<b>-9921.01</b>	<b>-9923.31</b>	<b>-9923.99</b>
<b>2,3CB<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup></b>				
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub>		1.720	1.711	1.720
B <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>		1.616	1.647	1.651
B <sub>3</sub> -B <sub>4</sub>		1.761	1.722	1.721
B <sub>4</sub> -B <sub>5</sub>		1.653	1.732	1.739
B-(NH <sub>2</sub> )		1.467	1.498	1.494
B-H		1.198	1.201	1.208
C-H		1.084	1.086	1.091
N-H		1.018	1.019	1.022
Ecart HO/LU(eV)		<b>6.60</b>	<b>6.79</b>	<b>6.24</b>
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		<b>-7530.29</b>	<b>-7532.64</b>	<b>-7533.26</b>
<b>2,4CB<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup></b>				
B <sub>2</sub> -B <sub>4</sub>		2.365	2.352	2.363
B <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>		1.641	1.610	1.616
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub>		1.729	1.701	1.708
B <sub>2</sub> -B <sub>6</sub>		1.753	1.754	1.761
B-(NO <sub>2</sub> )		1.522	1.524	1.524
B-H		1.187	1.189	1.195
C-H		1.079	1.081	1.087
N-O		1.277	1.243	1.238
Ecart HO/LU(eV)		<b>4.49</b>	<b>4.87</b>	<b>4.92</b>
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		<b>-15646.36</b>	<b>-15652.01</b>	<b>-15653.19</b>
<b>2,4CB<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (CN)<sub>2</sub><sup>-</sup></b>				
B <sub>2</sub> -B <sub>4</sub>		2.422	2.401	2.411
B <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>		1.641	1.623	1.627
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub>		1.729	1.714	1.721
B <sub>2</sub> -B <sub>6</sub>		1.753	1.742	1.749
B-(CN)		1.522	1.535	1.538
B-H		1.187	1.192	1.198
C-H		1.079	1.083	1.089
C≡N		1.178	1.166	1.167
Ecart HO/LU(eV)		<b>6.26</b>	<b>6.37</b>	<b>6.38</b>
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		<b>-9538.69</b>	<b>-9541.82</b>	<b>-9542.24</b>

La variation des niveaux d'énergies des quatre espèces étudiées, et les écarts énergétiques HOMO/LUMO comparés à celui de l'espèce  $CB_5H_6^-$  avant interaction, sont représentés sur la figure 5. Ce diagramme orbitales montre une déstabilisation d'environ 1.0 eV de la HOMO pour l'espèce  $2.3-CB_5H_4(NH_2)_2^-$ . Cependant, une stabilisation de la HOMO dans les espèces  $2.3-CB_5H_4(F)_2^-$ ,  $2.4-CB_5H_4(NO_2)_2^-$  et  $2.4-CB_5H_4(CN)_2^{-X}$  respectivement de, situées respectivement à 0.02 eV, 2.10eV et 1.4 eV. Nous constatons aussi, des écarts énergétiques HOMO/LUMO importants évalués pour les espèces  $2.3-CB_5H_4(F)_2^-$ ,  $2.4-CB_5H_4(NH_2)_2^-$  et  $2.4-CB_5H_4(CN)_2^-$  respectivement de 7.81 eV, 6.60 eV et 6.26 eV, par contre, un écart énergétique relativement plus faible de 4.48 eV pour  $2.4-CB_5H_4(NO_2)_2^-$ . La variation de ces écarts énergétique, nous permettent de dresser le classement suivant :  $F^- > NH_2^- > CN^- > NO_2^-$ .

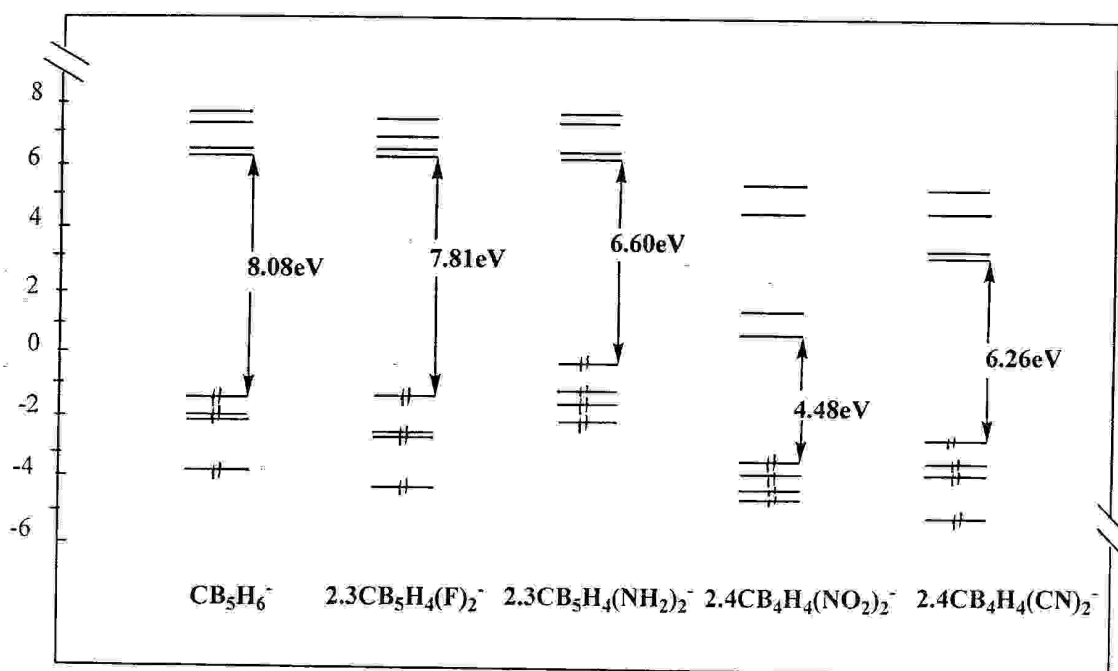


Figure 5 : Comparaison des diagrammes orbitales des espèces  $CB_5H_4(L)_2^{-X}$  avec les substituants ( $L \equiv F^-, NH_2^-, NO_2^-$  et  $CN^-$ ), obtenus en la méthode B3LYP/6-31G.

### III .3- Les propriétés des fréquences vibrationnels du l'espèce $CB_5H_4(L)_2^{-X}$ ( $L \equiv F^-, NH_2^-, NO_2^-$ et $CN^-$ ):

Les fréquences de vibration des espèces  $CB_5H_4(L)_2^{-X}$  ( $L \equiv F^-, NH_2^-, NO_2^-$  et  $CN^-$ ) avec les intensités infrarouge (IR) calculées au niveau de la méthode hybride B3LYP/6-31G. Sont représentés sur le tableau 7.

**A - pour l'espèce 2.3  $CB_5H_4(L)_2^{-X}$  ( $F^-$  et  $NH_2^-$ ):**

**A.1- 2.3- $CB_5H_4(F)_2^-$  :**

L'examen du tableau 7, montre que l'espèce 2.3- $CB_5H_4(F)_2^-$  présente cinq modes de vibration intenses. Trois modes d'élongation de la liaison B-H et deux autres modes de déformation de la cage cluster. Elles sont calculées à  $2664.4\text{ cm}^{-1}$  (165.5 km/mol),  $2685.2\text{ cm}^{-1}$  (140.5 km/mol),  $2703.1\text{ cm}^{-1}$  (107.7km/mol) et  $1306.9\text{ cm}^{-1}$  (155.2 km/mol),  $1362.2\text{ cm}^{-1}$  (197.8km/mol) respectivement. Tandis que, le mode de vibration égale à  $3266.5\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité IR de 14.1km/mol correspond au mode d'élongation de liaison C-H. Les modes de vibration restantes ont des intensités IR sont inférieur ou égales à 15 km/mol.

**A.2- 2.3- $CB_5H_4(NH_2)_2^-$  :**

Nous constatons à partir de l'examen des résultats spectrale en IR qui sont représentés dans le tableau 7, cet espèce présente plusieurs pics intenses en infrarouge .trois modes présente intensité importante en IR correspondant à l'élongation de la liaison B-H .Elles sont calculées à  $2581\text{ cm}^{-1}$ ,  $2637.3\text{ cm}^{-1}$  et  $2655.1\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités égale à 221.3 km/mol ,195.8 km/mol et 150.2km/mol .les modes d'élongation des liaisons C-H et N-H correspondant aux les valeurs égales à  $3201.9\text{ cm}^{-1}$  ,  $3591.7\text{ cm}^{-1}$  et  $3697.4\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités en infrarouge de 48.5 km/mol , 2.1 km/mol et 0.3 km/mol. Ces valeurs sont très proches de celles trouvées expérimentalement [ 21 ] et qui sont respectivement égale à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  Tandis que, les modes des fréquences de vibration restantes ont des intensités IR faibles .

**B- pour l'espèce 2.4  $CB_5H_4(L)_2^{-X}$  ( $NO_2^-$  et  $CN^-$ ):**

**B.1- 2.4  $CB_5H_4(NO_2)_2^-$  :**

Nous remarquons à partir de l'examen des résultats du tableau 7 que. l'espèce 2.4- $CB_5H_4(NO_2)_2^-$  présente des pics plus intenses en infrarouge correspondant à l'élongation de la liaison B-H et les modes déformations de la cage. Elles sont calculés respectivement à  $2724.4\text{ cm}^{-1}$ ,  $2737.4\text{ cm}^{-1}$ ,  $1370.6\text{ cm}^{-1}$  et  $1388\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités en infrarouge de 85.6 km/mol, 200 km/mol ,128.4 km/mol, 226.4 km/mol et 308 km/mol respectivement. Tandis que, la valeur de la fréquence de vibration égale située à  $3309.5\text{ cm}^{-1}$  est nulle correspondant au mode d'élongation de la liaison C-H. Les autres modes de vibration restants ont des intensités égales ou inférieures à 45 km/mol.

**B.2- 2.4  $CB_5H_4(CN)_2^-$  :**

Dans le tableau7, sont donnés les résultats des modes de vibration calculés pour l'espèce  $2.4-CB_5H_4(CN)_2^-$ . Les valeurs les plus intenses en IR correspondent aux élongations des liaisons B-H et C≡N. Les élongations des liaisons B-H apparaissent à  $2693.5\text{ cm}^{-1}$  (131.4 km/mol),  $2717.3\text{ cm}^{-1}$  (242.7 km/mol). L'élongation de la liaison apparaît à C≡N  $2256\text{ cm}^{-1}$  (120.8 km/mol). Tandis que, le mode d'élongation de la liaison C-H située à  $3273.8\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité faible en IR de 6.1Km/mol. Les modes de vibration restantes ont des intensité IR relativement moyenne et faible .

Tableau 7 : Modes normaux de vibrations de l'espèce  $CB_5H_4(L)_2^-$ , calculés en méthode DFT/B3LYP//6-31G.

$2.3-CB_5H_4(L)_2^x$	Fréquence $W_i$ (cm-1), l'intensité $I_i$ (km/mol)				
$CB_5H_4(F)_2^-$	174.4 (A', 0.3)	324.5 (A', 4.4)	348.4 (A'', 2.1)	557.2 (A', 9.4)	567.8 (A'', 10.1)
	751.4 (A'', 1.7)	928.2 (A'', 13.2)	931.6 (A', 8.1)	1103.4 (A', 53.9)	1306.9 (A'', 155.2)
	1362.2 (A', 197.8)	2664.4 (A', 165.5)	2685.9 (A'', 140.5)	2703.1 (A', 107.7)	3266.5 (A'', 14.1)
$CB_5H_4(NH_2)_2^-$	112.9 (A', 287.3)	243.6 (A', 159.4)	538.2 (A', 27.3)	834.4 (A', 7.9)	1158.8 (A', 54.4)
	1326.4 (A'', 227.2)	1355.3 (A', 203.6)	1652.0 (A'', 67.8)	1652.7 (A', 30.5)	2581.0 (A', 221.3)
	2632.8 (A'', 195.8)	2655.1 (A', 150.2)	3201.9 (A', 48.5)	3591.7 (A'', 2.1)	3697.4 (A', 0.3)

$2.4-CB_5H_4(L)_2^{-x}$	Fréquence $W_i$ (cm-1), l'intensité $I_i$ (km/mol)				
$CB_5H_4(NO_2)_2^-$	187.5 (B <sub>2</sub> , 0.6)	430.4 (B <sub>2</sub> , 7.8)	623.9 (A <sub>2</sub> , 0.0)	810.3 (A <sub>1</sub> , 0.0)	951.3 (B <sub>2</sub> , 3.4)
	1119.1 (B <sub>1</sub> , 12.3)	1216.3 (B <sub>2</sub> , 128.4)	1370.6 (B <sub>2</sub> , 226.4)	1378.8 (A <sub>1</sub> , 44.8)	1378.6 (B <sub>2</sub> , 33.5)
	1388.5 (A <sub>1</sub> , 308.0)	2724.5 (A <sub>1</sub> , 85.6)	2737.4 (B <sub>1</sub> , 200.0)	2742.6 (A <sub>1</sub> , 17.6)	339.5 (A <sub>1</sub> , 0.0)
$CB_5H_4(CN)_2^-$	189.4 (A <sub>2</sub> , 0.0)	194.8 (B <sub>2</sub> , 1.3)	371.7 (B <sub>1</sub> , 2.5)	436.5 (B <sub>2</sub> , 3.1)	521.1 (B <sub>2</sub> , 1.7)
	763.1 (B <sub>1</sub> , 2.3)	848.7 (B <sub>2</sub> , 0.1)	1084.3 (A <sub>1</sub> , 20.2)	1115.0 (B <sub>1</sub> , 9.9)	1271.5 (B <sub>2</sub> , 35.0)
	2256.0 (B <sub>2</sub> , 120.8)	2693.5 (A <sub>1</sub> , 131.4)	2717.3 (B <sub>1</sub> , 242.7)	2721.6 (A <sub>1</sub> , 7.7)	3273.8 (A <sub>1</sub> , 6.2)

Les spectres des vibrations théoriques de l'espèce  $CB_5H_4(L)_2^-$  avec les substituants,  $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$  sont présentés sur la figure 6.

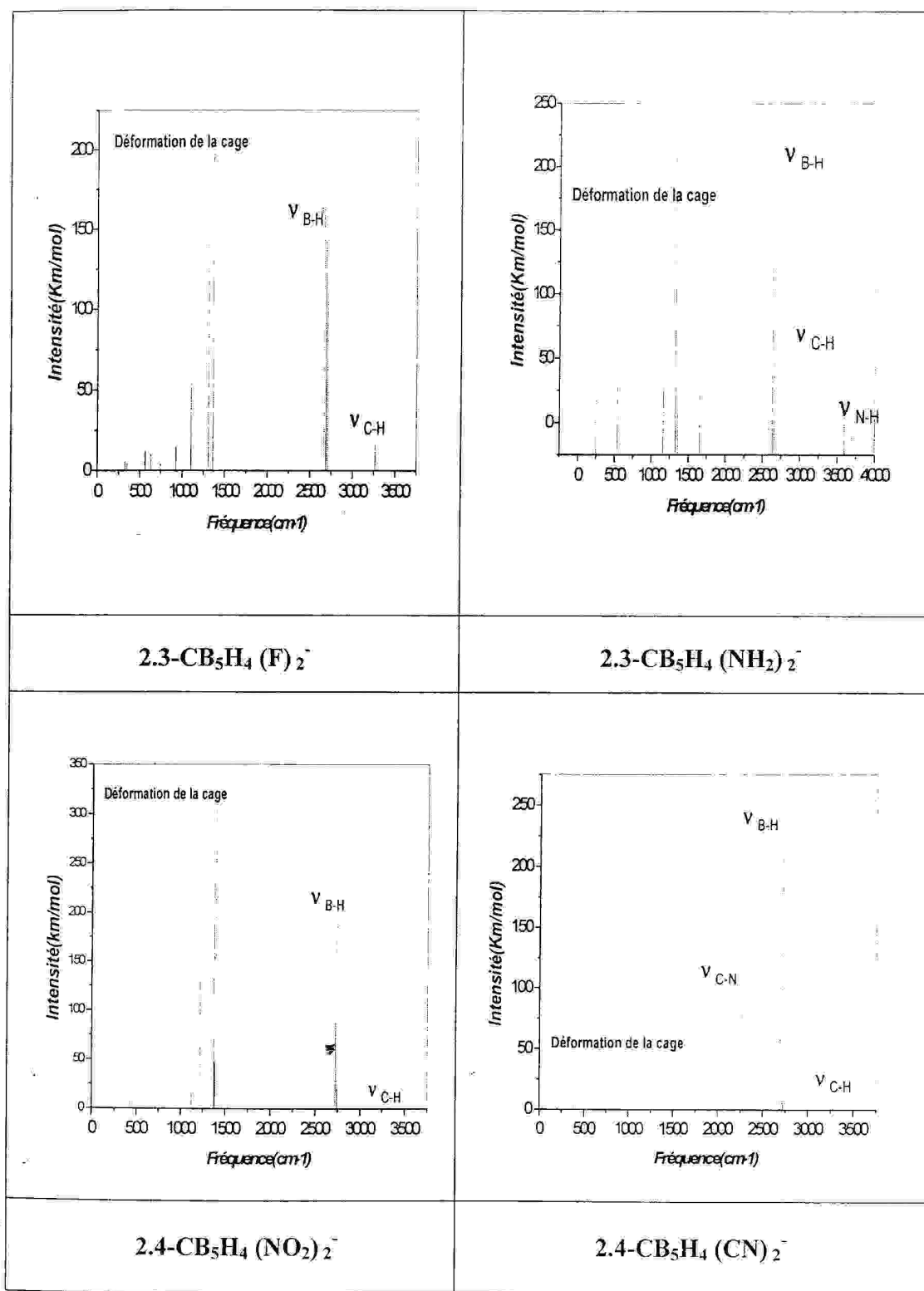


Figure 6 : Spectres théoriques vibrationnels IR du clusters  $CB_5H_4(L)_2^-$  avec les substituants ( $L \equiv F^-, NH_2^-, NO_2^-$  et  $CN^-$ ).

### III. 4 - L'analyse de Charge Mulliken :

#### Pour l'espèce $CB_5H_4(L)_2^-$ :

Le tableau 8, résume les différentes charges nettes de Mulliken calculées pour les espèces  $CB_5H_4(L)_2^{-x}$  où  $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ . L'analyse des résultats montre que, l'atome de carbone occupe la position portant la plus grande charge négative dans les espèces les plus stable, sont situées dans l'emplacement où il possèdent une charge négative plus grand dans toutes les espèces étudiées. Par contre, on constate une diminution de la charge Mulliken sur les atomes de bore qui sont liées aux substituants ( $F^-$ ,  $NH_2^-$  et  $NO_2^-$ ) les valeurs la plus importante sont obtenus pour les atomes de bore  $B_2$  et  $B_3$  pour l'espèce  $2.3-CB_5H_4(NH_2)_2^-$  et évaluée à 0.361. En revanche, pour l'espèces  $2.4-CB_5H_4(CN)_2^-$ , nous remarquons une augmentation de la charge atomique de Mulliken enregistrée pour les atomes de bore  $B_2, B_3$ . Donc, la diminution et l'augmentation des charges de Mulliken de l'espèce  $CB_5H_4(L)_2^{-x}$  sont comparées charges Mulliken de cluster  $CB_5H_6^-$  avant substitution.

Tableau 8: Les charges nettes de Mulliken pour l'espèce  $CB_5H_4(L)_2^{-x}$ .

Atome	Substituant (L)				
	H <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>
C <sub>1</sub>	-0.651	-0.634	-0.659	-0.578	-0.617
B <sub>2</sub>	0.051	<b>0.264</b>	<b>0.361</b>	<b>0.306</b>	<b>0.002</b>
B <sub>3</sub>	0.051	<b>0.264</b>	<b>0.361</b>	0.123	0.129
B <sub>4</sub>	0.051	0.037	0.021	<b>0.306</b>	<b>0.002</b>
B <sub>5</sub>	0.052	0.037	0.021	0.123	0.219
B <sub>6</sub>	-0.106	-0.087	-0.102	0.052	0.043
H <sub>7</sub>	0.052	0.080	0.038	0.131	0.099
H <sub>8</sub>	-0.100	-	-	-	-
H <sub>9</sub>	-0.100	-	-	-0.040	-0.055
H <sub>10</sub>	-0.100	-0.082	-0.113	-	-
H <sub>11</sub>	-0.100	-0.078	-0.113	-0.040	-0.055
H <sub>12</sub>	-0.096	-0.078	-0.110	-0.034	-0.047

#### IV- Etude de la stabilité de l'espèce $1.6-C_2B_5H_4(L)_2^{-x}$ :

Les calculs théoriques ont été effectués pour l'espèce di-carborane de position axiale  $1.6-C_2B_4H_6^{-x}$ , avec différents ligands de la nature nucléophile ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) en quatre positions 1.2, 2.3, 2.4 et 1.6.

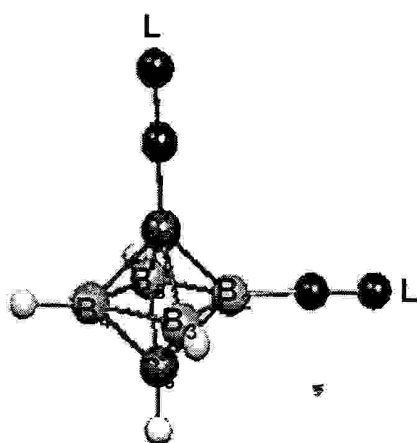
Dans la première géométrie, les ligands (L) occupent la position 1.2 de la cage cluster « équatoriale », lui donnant une symétrie ( $C_s$ ) pour les ligands ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) 'forme cis'.

Dans la deuxième géométrie, les ligands (L) occupent la position 2.3 de la cage, lui conférant la symétrie ( $C_s$ ) avec les ligands ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) 'forme cis'.

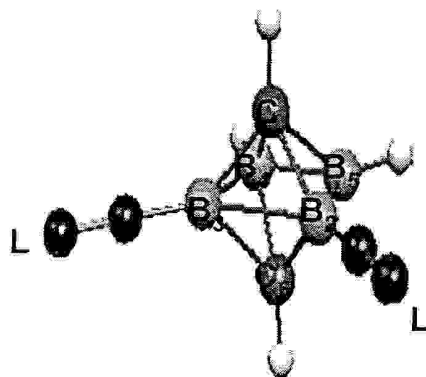
Dans la troisième géométrie, les ligands (L) occupent la position 2.4, cette position correspond à la position axiale, lui donnant la symétrie ( $D_{2h}$ ) pour les ligands ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) 'forme trans'.

Dans la quatrième géométrie, les ligands (L) occupent la position 1.6 de la cage, présente deux symétries différentes ( $D_{4h}$ ) et ( $D_{2h}$ ) pour les ligands ( $L \equiv F^-$ ,  $CN^-$ ) et ( $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$ ) respectivement 'forme trans'.

Les quatre géométries de squelette possibles sont notées 1.2 ( $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$ ), 2.3 ( $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$ ), 2.4 ( $1.6-C_2B_4H_4(L)_2$ ) et 1.6 ( $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$ ) (figure 7).



1.2( $1.6C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$ )



2.3( $1.6C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$ )

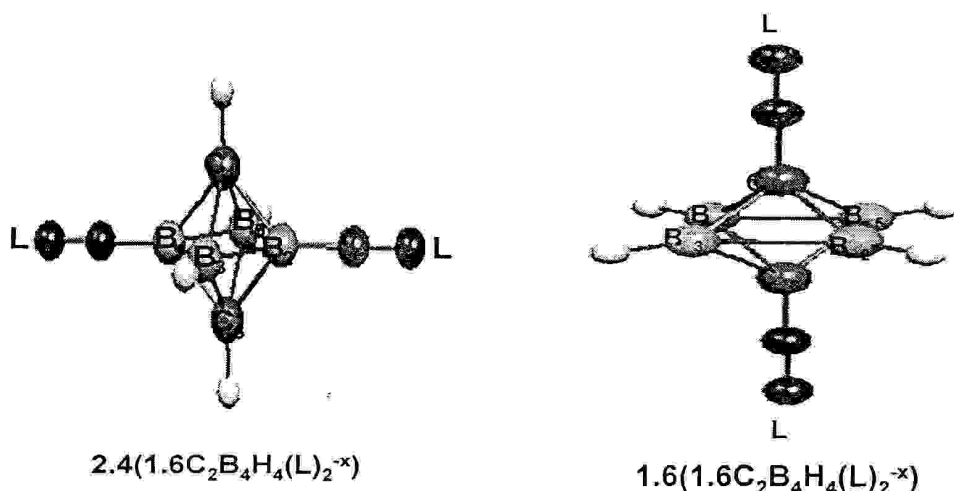


Figure 7 : les géométries optimisées de squelette du cluster  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$  en quatre positions 1.2 , 2.3 ,2.4 et 1.6 .

Les données du tableau 9 présente l'énergie relative en (kcal/mol), de l'espèce di- carborane  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$  pour plusieurs postions avec les ligands ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ). L'analyse des résultats des énergies relatives rassemblées sur tableau 9 montre que en particulier que l'espèce de position 2.3 est plus stable que les positions 1.2 , 2.4 , et 1.6 pour ligands ( $L \equiv F^-$  et  $NH_2^-$ ), tandis que le position le plus stable de 2.4 que les autres positions avec les ligands ( $L \equiv NO_2^-$  et  $CN^-$  ). Utilisation des plusieurs positions donnent une grande différence de l'énergie relative est de 55 kcal/mol.

Tableau 9: l'énergie relative obtenu en la méthode hybride B3LYP /6-31G.pour l'espèce  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$  en deux positions 1.2 , 2.3 , 2.4 et 1.6 .

L'énergie relative ligands (kcal/mol)	1.2	2.3	2.4	1.6
	$(1.6C_2B_4H_4(L)_2)$	$(1.6 C_2B_4H_4(L)_2)$	$(1.6 C_2B_4H_4(L)_2)$	$(1.6 C_2B_4H_4(L)_2)$
$F^-$	27.21	1.87	0	46.52
$NH_2^-$	55.06	11.23	0	27.33
$NO_2^-$	50.23	0	1.09	27.26
$CN^-$	32.25	0	0.48	16.37

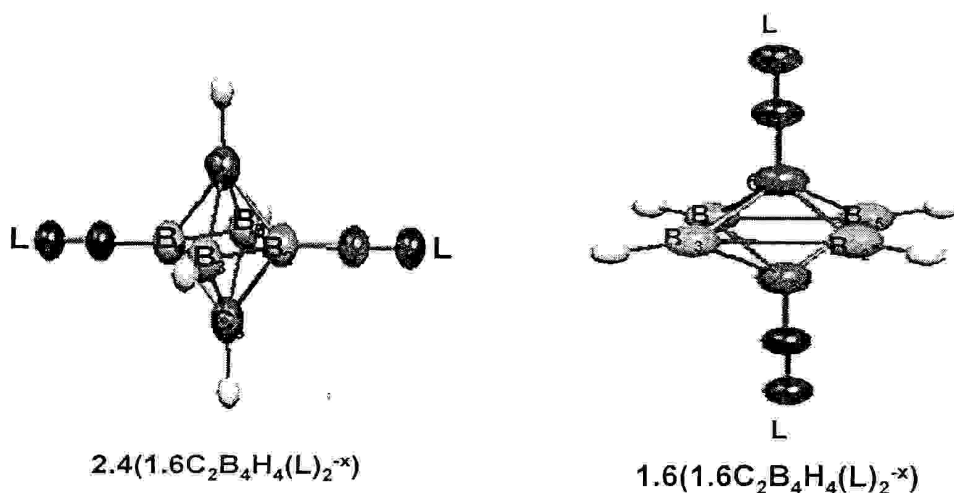


Figure 7 : les géométries optimisées de squelette du cluster  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$  en quatre positions 1.2 , 2.3 ,2.4 et 1.6 .

Les données du tableau 9 présente l'énergie relative en (kcal/mol), de l'espèce di- carborane  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$  pour plusieurs postions avec les ligands ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ). L'analyse des résultats des énergies relatives rassemblées sur tableau 9 montre que en particulier que l'espèce de position 2.3 est plus stable que les positions 1.2 , 2.4 , et 1.6 pour ligands ( $L \equiv F^-$  et  $NH_2^-$ ), tandis que le position le plus stable de 2.4 que les autres positions avec les ligands ( $L \equiv NO_2^-$  et  $CN^-$ ). Utilisation des plusieurs positions donnent une grande différence de l'énergie relative est de 55 kcal/mol.

Tableau 9: l'énergie relative obtenu en la méthode hybride B3LYP /6-31G.pour l'espèce  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$  en deux positions 1.2 , 2.3 , 2.4 et 1.6 .

L'énergie relative ligands (kcal/mol)	1.2	2.3	2.4	1.6
	(1.6C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (L) <sub>2</sub> )	(1.6 C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (L) <sub>2</sub> )	(1.6 C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (L) <sub>2</sub> )	(1.6 C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (L) <sub>2</sub> )
F <sup>-</sup>	27.21	1.87	0	46.52
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	55.06	11.23	0	27.33
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	50.23	0	1.09	27.26
CN <sup>-</sup>	32.25	0	0.48	16.37

#### IV .1- Géométries optimise :

##### L'espèce $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-X}$ avec les substituants ( $L \equiv F^-$ , $NH_2^-$ , $NO_2^-$ et $CN^-$ ) :

Les calculs d'optimisation de géométrie montre que, tous les substituants nucléophiles ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) favorisent les deux positions 2,3 et 2,4, conduisant à des espèces plus stables . L'optimisation des géométries des formules générales  $2.3(1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-X})$  et  $2.4(1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-X})$ , s'effectuée au niveau de la méthode DFT/B3LYP avec les trois bases 6-31G,6-31G\* et CC-PVDZ, les résultats optimisées sont reproduites sur le tableau 10 avec l'énergie totale et l'écart énergétique . Nous étudierons l'effet des substituants nucléophiles sur la cage cluster .de plus, l'effet de la polarisation d'électrons sur les distances interatomiques, cet résultats comparé à l'espèce  $1.6-C_2B_4H_6$  de symétrie  $D_{4h}$  avant l'interaction . Les résultats consignées dans le tableau ci-dessus qui montre l'ajout des différentes bases à conduit une diminution de toutes les longueurs des liaisons de la cage cluster Bore-Bore et Carbone-bore ,et tend à augmenter les longueurs des liaisons périphériques B-H , C-H , B-F , B- $NH_2$  , B- $NO_2$  et B-CN . Pour les quatre modèles étudiés (tableau 10), montre un raccourcissement des longueurs des liaisons B- $C_F$  , B- $C_{NH_2}$ , B- $C_{NO_2}$  et B- $C_{CN}$  de l'ordre de 0.017Å,0.038 Å, 0.022 Å et 0.004 Å respectivement, au niveau B3LYP/6-31G.

Par comparaison aux distances de la cage cluster avant et après l'interaction , nous constatons une allongement des longueurs des liaisons  $B_F-B_F$  et  $B_{NH_2}-B_{NH_2}$  de l'ordre de 0.051 Å et 0.057 Å respectivement .Cependant,une raccourcissement des longueurs des liaisons  $B_{CN}-B_{CN}$  et  $B_{NO_2}-B_{NO_2}$  de l'ordre de 0.069 Å et 0.079 Å . Cette étude permet de déterminer le classement des substituants nucléophiles ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) suivantes l'écart entre les distances  $B_2-B_3(B_2-B_3)$  et  $B_2-B_4(B_2-B_4)$  dans l'ordre croissant :  $F^- < NH_2^- < CN^- < NO_2^-$  .

Tableau 10: Distances interatomiques, l'écart énergétique et l'énergie totale pour l'espèce  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-X}$ 

Longueurs (Å)	Exp	B3LYP		
		6-31G	6-31G*	CC-PVDZ
<b><u>1.6 C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (a'')</u></b>				
B <sub>2</sub> -B <sub>3(plan)</sub>		1.736	1.720	1.727
B <sub>2</sub> -B <sub>4(plan)</sub>		2.452	2.421	2.430
C <sub>1</sub> -B <sub>2(splan)</sub>		1.646	1.626	1.630
B <sub>6</sub> -B <sub>2(splan)</sub>		1.740	1.728	1.737
B-H <sub>(equiv)</sub>		1.192	1.200	1.203
C-H		1.081	1.086	1.090
Ecart HO/LU(eV)		7.98	7.80	8.03
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		-4876.08	-4877.94	-4878.00
<b><u>2,3(1.6 C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (F)<sub>2</sub>)</u></b>				
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub>		1.785	1.766	1.769
B <sub>3</sub> -B <sub>4</sub>		1.721	1.706	1.711
B <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>		1.626	1.617	1.619
B <sub>4</sub> -B <sub>5</sub>		1.683	1.667	1.673
B-F		1.371	1.340	1.346
B-H		1.173	1.179	1.184
C-H		1.077	1.082	1.087
Ecart HO/LU(eV)		7.57	7.72	7.67
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		-10279.09	-10282.97	-10282.43
<b><u>2,3(1.6C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)</u></b>				
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub>		1.791	1.764	1.788
B <sub>3</sub> -B <sub>4</sub>		1.813	1.754	1.759
B <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>		1.605	1.601	1.605
B <sub>4</sub> -B <sub>5</sub>		1.577	1.606	1.613
B-(NH <sub>2</sub> )		1.418	1.437	1.438
B-H		1.177	1.182	1.187
C-H		1.077	1.083	1.089
N-H		1.007	1.008	1.010
Ecart HO/LU(eV)		6.72	6.86	6.41
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		-7889.66	-7891.93	-7892.45
<b><u>2,4(1.6C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)</u></b>				
B <sub>2</sub> -B <sub>4</sub>		2.373	2.355	2.364
B <sub>2</sub> -C <sub>1,6</sub>		1.621	1.608	1.613
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub>		1.717	1.690	1.704
B-(NO <sub>2</sub> )		1.495	1.511	1.512
B-H		1.171	1.177	1.183
C-H		1.077	1.081	1.086
N-O		1.269	1.276	1.280
Ecart HO/LU(eV)		4.78	5.25	5.30
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		-1003.08	-16009.25	-16010.41
<b><u>2,4(1.6C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (CN)<sub>2</sub>)</u></b>				
B <sub>2</sub> -B <sub>4</sub>		2.383	2.374	2.376
B <sub>2</sub> -C <sub>1,6</sub>		1.639	1.621	1.626
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub>		1.732	1.711	1.727
B-(CN)		1.505	1.516	1.522
B-H		1.172	1.178	1.183
C-H		1.077	1.082	1.087
C≡N		1.174	1.169	1.172
Ecart HO/LU(eV)		6.37	6.49	6.49
E <sub>TOTAL</sub> (eV)		-9895.87	-9899.32	-9899.68

Les diagrammes des orbitales moléculaires obtenus à l'aide de la méthode DFT/B3LYP /6-31G du l'espèce  $1.6 C_2B_4H_6$  et l'espèce  $1.6C_2B_4H_4(L)_2^{-X}$  avec les substituants nucléophiles ( $L \equiv F^-, NH_2^-, NO_2^-$  et  $CN^-$ ) sont représentés sur la figure 8. La variation des niveaux d'énergies des quatre espèces étudiés à comparé avec l'espèce  $1.6C_2B_4H_6$  qui montre un écart énergétique HOMO/LUMO est de  $7.98eV$ . Nous constatons une augmentation de l'énergie de l'orbitale HOMO qui passe de  $-5.13eV$  en l'espèce  $2.3(1.6 C_2B_4H_4(NH_2)_2)$ , et une diminution notable de l'énergie HOMO enregistré pour les espèces  $2.3(1.6-C_2B_4H_4(F)_2)$ ,  $2.4(1.6-C_2B_4H_4(NO_2)_2)$  et  $2.4(1.6-C_2B_4H_4(CN)_2)$ , situées respectivement à  $-7.40 eV$ ,  $-8.44 eV$  et  $8.21 eV$ . Tandis que, l'écart pour les espèces des substituants  $F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$  présente d'écarts énergétiques importantes que  $NO_2^-$ , apartir de selon le substituant, l'écart énergétique HOMO/LUMO augmente suivant l'ordre suivant  $NO_2^- < CN^- < NH_2^- < F^-$ .

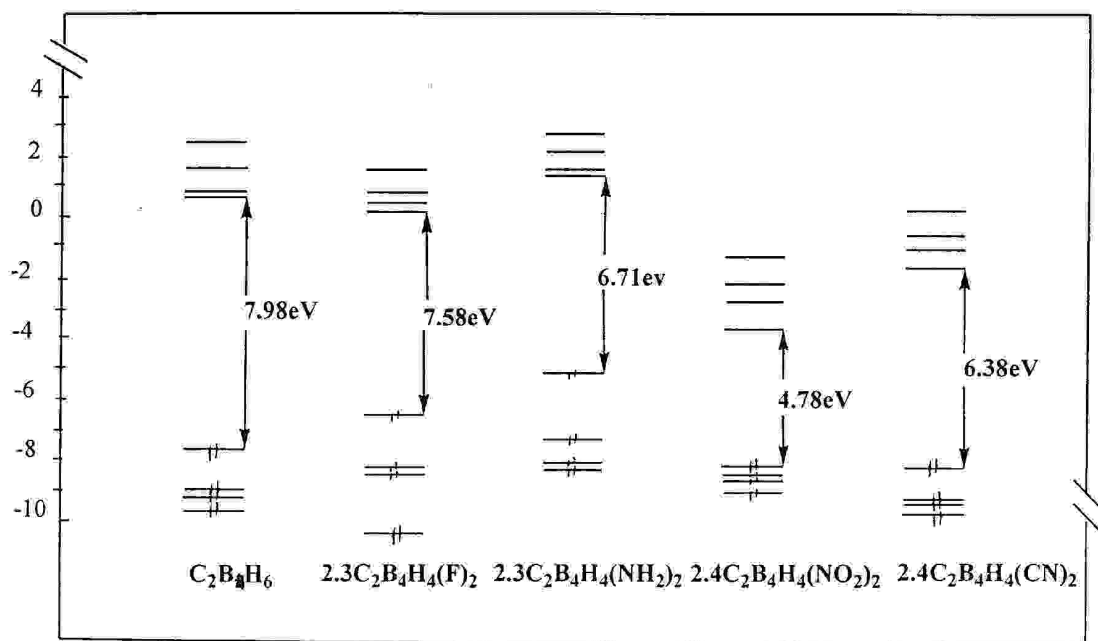


Figure 8 : Diagrammes des orbitales moléculaires des espèces  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-X}$  avec ( $L \equiv F^-, NH_2^-, NO_2^-$  et  $CN^-$ ), obtenus avec la méthode B3LYP/6-31G.

**IV.2- Les propriétés des fréquences vibrationnels de l'espèce  $1.6C_2B_4H_4(L)_2^{-X}$  ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) :**

Les fréquences de vibration obtenues pour les espèces  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2$  ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) sur les positions 2.3 et 2.4, au niveau de la méthode B3LYP/6-31G sont répertoriées dans le tableau 11.

**A - pour l'espèce 2.3 ( $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-X}$ ) ( $F^-$ ,  $NH_2^-$ ) :**

**A.1- 2.3 ( $1.6-C_2B_4H_4(F)_2$ ):**

Dans le tableau 11, sont rassemblés les fréquences de vibration de l'espèce 2.3( $1.6-C_2B_4H_4(F)_2$ ), nous constatons que les modes d'élongation des deux liaisons B-H et C-H sont situés à  $2818.4$  et  $3321.1\text{cm}^{-1}$  respectivement, avec des intensités faibles inférieures à  $31$  Km/mol, mais les modes les plus intenses qui correspondent aux déformations de cage du cluster sont calculées respectivement à  $1117.2\text{cm}^{-1}$  ( $50.1$  km/mol),  $1407.2\text{cm}^{-1}$  ( $280.4\text{km/mol}$ ) et  $1459.6\text{cm}^{-1}$  ( $282.0\text{km/mol}$ ), les autres modes de vibration ont des intensités négligeables.

**A.2- 2.3 ( $1.6-C_2B_4H_4(NH_2)_2$ ) :**

Nous constatons à partir de l'examen des résultats du spectre IR, donnés dans le tableau 11. L'espèce 2.3( $1.6-C_2B_4H_4(NH_2)_2$ ) présente des pics intenses correspondant à la déformation de la cage du cluster. Les fréquences sont calculées à  $495.3\text{cm}^{-1}$ ,  $496.3\text{cm}^{-1}$ ,  $579.4\text{cm}^{-1}$ ,  $1433.8\text{cm}^{-1}$ ,  $1674.3$  et  $1676.6\text{cm}^{-1}$  avec des intensités supérieures à  $100$  km/mol. Tandis que, les modes d'élongations correspondant aux trois liaisons B-H, C-H et N-H sont situés dans la région spectrale  $2770 - 3650\text{cm}^{-1}$  avec des intensités moyennes.

**B- pour l'espèce 2.4 ( $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-X}$ ) ( $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) :**

**B.1- 2.4 ( $1.6-C_2B_4H_4(NO_2)_2$ ):**

Dans le tableau 11, sont regroupés les modes de vibration et les intensités en infrarouge calculées. L'espèce 2.4 ( $1.6-C_2B_4H_4(NO_2)_2$ ) présente deux modes de vibration plus intenses évalués  $230$  Km/mol et correspondant à la déformation de la cage. Les modes d'élongation de la liaison C-H au niveau de B3LYP/6-31G trouvés à  $3335.8\text{cm}^{-1}$  et  $3336.4\text{cm}^{-1}$  avec des intensités IR respectives de  $35.4$  km/mol et  $0.0$  km/mol. Tandis que, le mode d'élongation de la liaison B-H est située à  $2842.2\text{cm}^{-1}$  avec une intensité moyenne égale à  $39.9$  km/mol.

**B.2- 2.4 (1.6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (CN)<sub>2</sub>):**

Les fréquences de vibration et les intensités IR calculées sont répertoriées dans le tableau 11. L'espèce 2.4(1.6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>) présente un seul pic intense en IR correspondant à la déformation de la cage à 1295.1cm<sup>-1</sup> avec une intensité de 197.7 km/mol. Tandis que, les modes d'élongation des liaisons C≡N, B-H et C-H qui apparaissent respectivement à 2255.7 cm<sup>-1</sup>, 2915.3 cm<sup>-1</sup>, 3311.4 cm<sup>-1</sup> et 3311.5 cm<sup>-1</sup> ont de faibles intensités IR de 2.5 km/mol, 60.9 km/mol, 20.5 km/mol et 0.0 km/mol respectivement. Les autres modes de vibration ont des intensités IR inférieurs à 24 km/mol.

Tableau 16 : Modes normaux de vibrations de l'espèce 1.6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (L)<sub>2</sub><sup>-X</sup>, calculés en méthode DFT/B3LYP//6-31G.

2.3 1.6C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (L) <sub>2</sub>	Fréquence W <sub>i</sub> (cm-1), l'intensité I <sub>i</sub> (km/mol)				
(1.6-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (F) <sub>2</sub> )	232.5 (A <sub>1</sub> , 0.0)	334.3 (B <sub>1G</sub> , 11.5)	414.1 (A <sub>1</sub> , 1.8)	522.3 (A <sub>1</sub> , 7.9)	576.2 (B <sub>2</sub> , 7.8)
	780.8 (B <sub>2</sub> , 3.5)	1023.3 (B <sub>3u</sub> , 3.1)	1117.2 (B <sub>2u</sub> , 50.1)	1154.6 (A <sub>1</sub> , 16.3)	1407.2 (B <sub>2u</sub> , 280.4)
	1459.6 (A <sub>1</sub> , 282.0)	2818.4 (B <sub>2</sub> , 30.9)	2828.7 (A <sub>1</sub> , 22.6)	3739.8 (B <sub>1</sub> , 9.2)	3321.1 (A <sub>1</sub> , 0.3)
(1.6-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	281.0 (B <sub>1</sub> , 2.2)	449.8 (B <sub>2</sub> , 59.9)	495.3 (B <sub>2</sub> , 148.8)	496.3 (A <sub>1</sub> , 236.0)	579.4 (A <sub>1</sub> , 121.9)
	1183.6 (A <sub>1</sub> , 64.5)	1433.8 (B <sub>2</sub> , 360.4)	1469.6 (A <sub>1</sub> , 259.3)	1674.3 (B <sub>2</sub> , 143.6)	1676.8 (A <sub>1</sub> , 110.6)
	2770.6 (B <sub>2</sub> , 67.5)	2792.5 (A <sub>1</sub> , 41.1)	3622.9 (B <sub>2</sub> , 36.1)	3623.3 (A <sub>1</sub> , 28.8)	3727.1 (B <sub>1</sub> , 35.8)

2.4 1.6C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (L) <sub>2</sub>	Fréquence W <sub>i</sub> (cm-1), l'intensité I <sub>i</sub> (km/mol)				
(1.6-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	76.9 (B <sub>2u</sub> , 9.3)	102.5 (B <sub>1u</sub> , 15.0)	443.7 (B <sub>3u</sub> , 30.1)	631.1 (B <sub>1u</sub> , 7.0)	733.9 (B <sub>3u</sub> , 54.4)
	828.1 (B <sub>3u</sub> , 11.7)	1027.1 (B <sub>3u</sub> , 2.9)	1178.3 (B <sub>1u</sub> , 67.2)	1254.5 (B <sub>3u</sub> , 234.1)	1424.9 (B <sub>3u</sub> , 8.4)
	1426.8 (B <sub>2u</sub> , 324.5)	1427.1 (A <sub>G</sub> , 0.0)	2842.2 (B <sub>1u</sub> , 39.9)	3335.8 (B <sub>2u</sub> , 35.4)	3336.4 (A <sub>G</sub> , 0.0)
(1.6-C <sub>2</sub> B <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> ) *	107.4 (B <sub>1u</sub> , 0.0)	113.3 (B <sub>2u</sub> , 0.0)	246.7 (B <sub>1u</sub> , 4.5)	373.0 (B <sub>3u</sub> , 16.7)	484.6 (B <sub>2u</sub> , 1.1)
	680.5 (B <sub>3G</sub> , 0.0)	759.6 (B <sub>1u</sub> , 0.0)	769.4 (B <sub>3u</sub> , 0.1)	1027.7 (B <sub>1u</sub> , 23.2)	1132.0 (B <sub>2u</sub> , 58.7)
	1295.1 (B <sub>3u</sub> , 197.7)	2255.7 (B <sub>3u</sub> , 2.5)	2915.3 (A <sub>G</sub> , 60.9)	3311.4 (B <sub>2u</sub> , 20.5)	3311.5 (A <sub>G</sub> , 0.0)

Les spectres théoriques de vibration pour l'espèce 1.6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (L)<sub>2</sub><sup>-X</sup> sont montrés sur la figure 9.

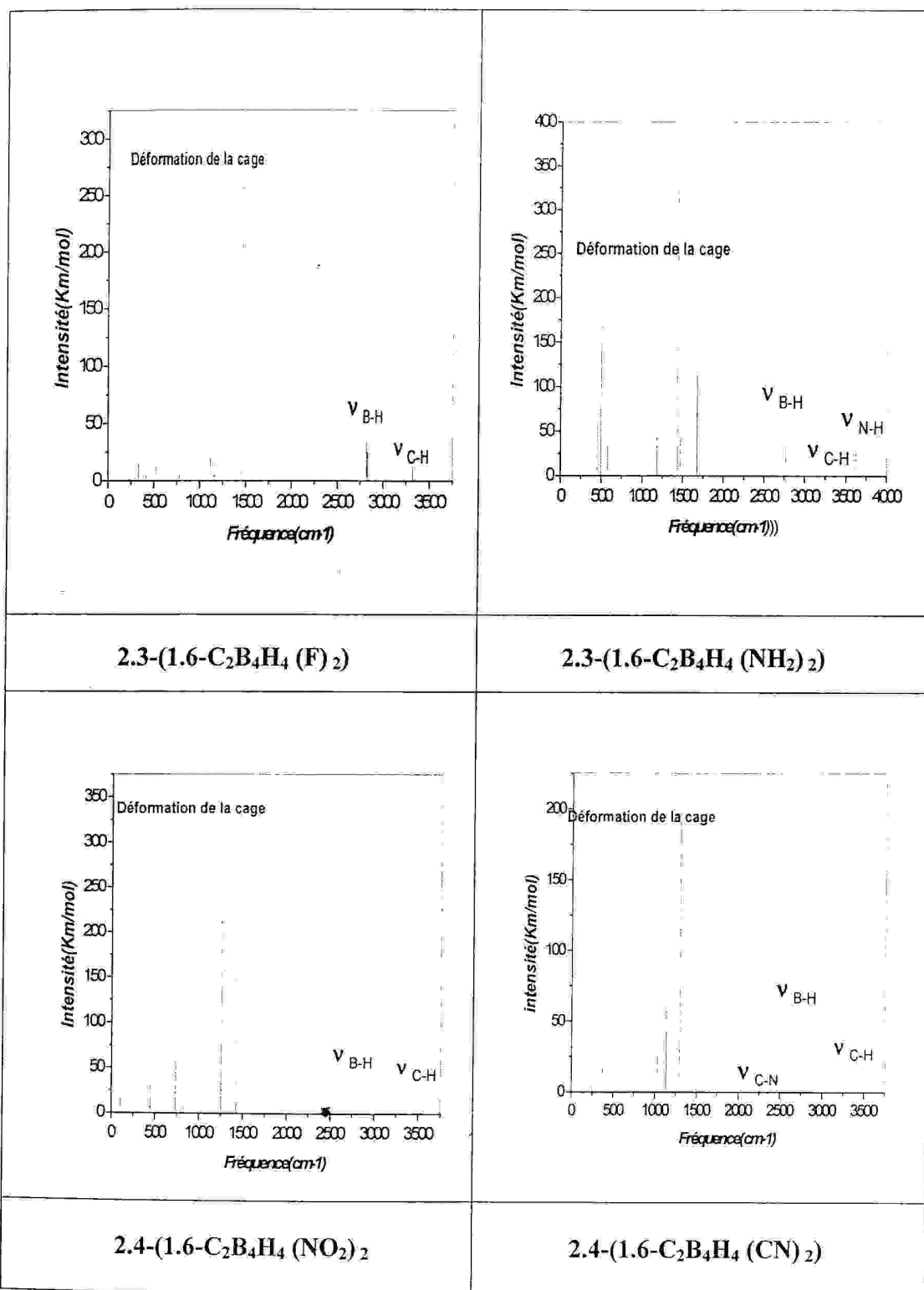


Figure 9 : Spectres théoriques vibrationnels IR du clusters 1.6-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (L)<sub>2</sub> avec les substituants (L≡ F<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et CN<sup>-</sup>).

**IV.4- - L'analyse de Charge Mulliken :**
**Pour l'espèce 1.6- $C_2B_4H_4(L)_2^{-X}$  :**

Les charges nettes de Mulliken obtenues pour l'espèce 1.6- $C_2B_4H_4(L)_2^{-X}$  avec ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ) sont consignés dans le tableau 12. L'analyse de ces charges montre clairement que, dans les espèces les plus stables les atomes de carbone occupent toujours les positions les plus négatives en accord avec la règle de stabilité topologique. Par contre, on observe des valeurs positives portées par les atomes de bore, ces valeurs traduisent des transferts des électrons entre les substituants et la cage du cluster. Aussi, on observe une diminution des charges atomiques sur les atomes  $B_2$  et  $B_3$  pour les substitutions nucléophiles ( $F^-$ ,  $NH_2^-$  et  $NO_2^-$ ) et une diminution des charges enregistrées pour les substituants  $CN^-$ . Cette diminution et l'augmentation des charges Mulliken dans la cage traduit l'effet donation et de retrodonation entre les substitutions nucléophiles et les atomes de la cage.

 Tableau 12 : Les charges nettes de Mulliken pour l'espèce 1.6- $C_2B_4H_4(L)_2^{-X}$ 

Atome	Substituant (L)				
	H <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>
C <sub>1</sub>	-0.674	-0.611	-0.656	-0.561	0.618
B <sub>2</sub>	0.221	<b>0.466</b>	<b>0.594</b>	<b>0.501</b>	<b>0.256</b>
B <sub>3</sub>	0.221	<b>0.466</b>	<b>0.594</b>	0.298	0.282
B <sub>4</sub>	0.221	0.183	0.119	<b>0.501</b>	<b>0.256</b>
B <sub>5</sub>	0.221	0.183	0.119	0.298	0.282
C <sub>6</sub>	-0.674	-0.611	-0.656	-0.561	-0.618
H <sub>7</sub>	0.162	0.187	0.131	0.219	0.193
H <sub>8</sub>	0.034	-	-	-	-
H <sub>9</sub>	0.034	-	-	0.070	0.058
H <sub>10</sub>	0.034	0.048	0.011	-	-
H <sub>11</sub>	0.034	0.048	0.011	0.070	0.058
H <sub>12</sub>	0.162	0.187	0.131	0.219	0.193

# Bibliographie

- [1] Siebert .W. (Ed.), *Advances in Boron Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
- [2](a) Rudolph .R. W., *Acc. Chem. Res.*, 1976, 9,446. (b) Mingos. D. M. P., *Acc. Chem. Res.* 1984, 17, 311. (c) Mingos. D. M. P, Wales.D. J, *Introduction to cluster chemistry*, Prentice Hall, New York, 1990.
- [3] Cotton. F. A, Wilkinson.G, *Advanced inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1988; 5eme Edition, 1052.
- [4] Corey. E. R, Dahl.L. F, Beck.W, *J. Amer. Chem. Sec.*, 1963, 85, 1202
- [5] Londesman.H, Shapiro. I, *Laboratory Olin Matheson Chemical Corporation, Pasadena, California*, 1962.
- [6](a) Cheung. C. C. S, Beaudet.R.A, Segal.G. A, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 4158. (b) McNeill. I.A, Gallaher. K.L, Scholer.F.R, Bauer.S. H., *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2108; (c) Hoffmann. R, Lipscomb.W. N, *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 2179, 3489.
- [7](a) Becke.A.D, *Phys. Rev.*, 1988, A38, 3098; (b) Becke.A.D, *J. Chem. Phys.*, 1997, 107, 8554. (c) Schnider.H. L. and Becke.A.D, *J. Chem. Phys.*, 1998, 108, 9624.
- [8] Lee.C, Yang.R.G, Parr. W., *Phys. Rev.*, 1988, B37, 785.
- [9] Gaussian 98, Revision A.9, Frisch, M. J, Trucks.G.W, Schlegel.H.B, Scuseria.G, Robb. M.A, Cheeseman.J.R, Zakrzewski.V.G, Montgomery.J.A, Startmann.Jr.R, Burant.E.J.C, Dapprich.S, Millam.J. M, Daniels.A.D, Kudin. K. N, Strain.M.C, Farkas.O, Tomasi.J, Barone.V, Cossi.M., Cammi.R, Mennucci.B, Pomelli.C, Adamo.C, Clifford.S, Ochterski.J, Petersson.G.A, Ayala.P.Y, Cui.Q, Morokuma.K, Malick.A.D.K, Rabuck.D, Raghavachari.K, Foresman.J.B, Cioslowski.J, Ortiz.J.V, Baboul .A.G, Stefanov.B.B, Liu,G, Liashenko.A, Piskorz.P, Komaromi. I., Gomperts.R., Martin.R.L, Fox.D.J, Keith.T, Al-Laham.M.L, Peng.C.Y, Nanayakkara.A, Challacombe.M, Gill.P. M.W, Johnson.B, Chen.W, Wong. M. W, Andres. J.L, Gonzalez. C, Head-Gordon. M, Replogle .E. S, Pople. J. A., *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, 1998.
- [10] McKee. M. L, Wang. Z.-X , Schreyer. P. V. R, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 4781.
- [11] Schreyer. P. v. R, Najafian. K, Mebel. A. M, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 6765.
- [12] Holleman. A. F, Wiberg. E, Wiberg. N, *Lehrbuch der anorganischen .Chime; Walter de Gruyter: New York*, 1995.

- [13] Fritze. J, Preetz. W. Z, *Naturforsch.* **1987**, 426, 293.
- [14] Bregadze. V.I, Chumaevski. N. A, Shkirtil. E. V, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **1968**, 181, 910.
- [15] Vinogradova. L.E, Leites. L.A, Bukalov. S. S, Kovredov. A.I, Zakharkin. L. I, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1977**. 2337.
- [16] Leites. L. A, Vinogradova. L.E, Bukalov. S. S, Kampel. V. Ts, Bregadze. V. I, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1981**, 2035.
- [17] Leites. L. A, Bukalov. S. S., *Proc. Int. Conf. Raman Spectros.* **1990**, 12, 428.
- [18] Hertler. W.R., Knoth. W.H, Muteterties. E. L., *J. Am. Soc.* **1964** 86, 5434.
- [19] Muteterties. E.L, Balthis. J, Chia. Y, Knoth. W.H, Miller. H.C., *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 444.
- [20] Grimes. R. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1895.
- [21] Takahashi. H, Mamola. K, Plyler. E. K., *J. Mol. Spectroscopy.*, **1966**, 21, 217.

## Chapitre - IV

### Etude de la Stabilité des Espèces Disubstitués





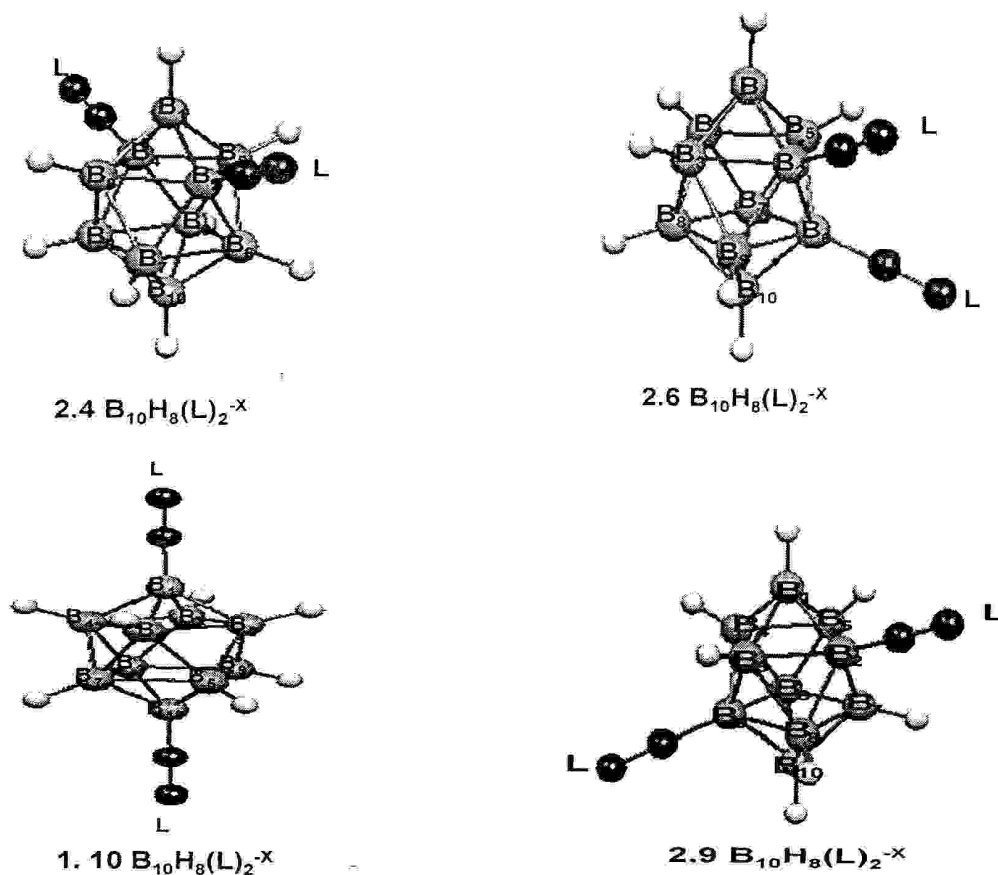


Figure 1 : les géométries optimisées de squelette du cluster  $B_{10}H_{10}^{-2}$  ( $D_{4d}$ ) et  $B_{10}H_8(L)_2^{-x}$  en cinq positions 1.10, 2.3, 2.4, 2.6 et 2.9

Les principaux paramètres énergétiques reportés sur le tableau 1, montrent que la substitution en position 1.10 est la plus stable pour les ligands ( $L \equiv C_2^{-2}$ ,  $CN^-$ ,  $CO$  et  $N_2$ ) que les autres positions 2.3, 2.4, 2.6, et 2.9.

Tableau 1 : Energie relative obtenue méthode hybride B3LYP /6-31G pour les espèces  $B_{10}H_8(L)_2^{-x}$  substitués sur les positions 2.3, 2.4, 2.6, 2.9 et 1.10.

L'énergie relative (kcal/mol) / ligands	Positions des ligands				
	2.3	2.4	2.6	2.9	1.10
$C_2^{-2}$	19.76	12.45	25.44	11.35	0
$CN^-$	7.20	6.21	7.89	6.10	0
$CO$	15.67	8.97	14.76	13.60	0
$N_2$	16.41	18.59	25.29	9.23	0

**II. 1-Géométries optimisées :****L'espèce 1.10- $B_{10}H_8(L)_2^{-2}$  avec les substituants ( $L \equiv C_2^{-2}$ ,  $CN^-$ ,  $CO$  et  $N_2$ ) :**

Les principaux résultats des optimisations des géométries effectuées sur les modèles  $B_{10}H_{10}^{-2}$  et  $1.10-B_{10}H_8(L)_2^{-x}$  avec les substituants nucléophiles ( $L \equiv C_2^{-2}$ ,  $CN^-$ ,  $CO$  et  $N_2$ ) conduisent aux espèces les plus stables. Les résultats des optimisations des différentes structures ont été obtenus à l'aide de la méthode DFT/B3LYP avec les trois bases 6-31G, 6-31G\* et CCPV-DZ, les résultats optimisées sont regroupés dans le tableau 2.

Nous avons étudié l'effet des substituants comportant une triple liaison sur la cage du cluster en différentes positions. Les résultats obtenus sont constamment comparés aux résultats de l'espèce non substituée  $B_{10}H_{10}^{-2}$  de symétrie  $D_{4d}$ . L'examen des résultats du tableau 2 montre que, le changement de la base utilisée affecte d'une manière significative les longueurs de liaisons. Les liaisons de la cage du cluster tendent à diminuer, par contre, les liaisons périphériques H, B-( $C_2$ ), B-(CN), B-(CO) et B-( $N_2$ ) tendent à s'allonger.

Par comparaison entre les distances interatomiques du cluster  $1.10-B_{10}H_8(L)_2^{-x}$ , nous constatons un raccourcissement des longueurs des liaisons B-B<sub>(2,3,4,5)</sub>, B-B<sub>(6,7,8,9)</sub>, (B-B<sub>Intraplan</sub>) pour les trois substituants ( $L \equiv CN^-$ ,  $CO$  et  $N_2$ ) de l'ordre de 0.002 Å, 0.002 Å (0.011 Å), 0.008 Å, 0.008 Å (0.031 Å) et 0.017 Å, 0.017 Å (0.023 Å) respectivement. Par contre, on observe un allongement de 0.042 Å (0.008 Å) pour le substituant ( $L \equiv C_2^{-2}$ ) au niveau de la méthode DFT/B3LYP//6-31G. Ainsi que, les données RX disponibles pour les liaisons B-( $C_2$ ), B-(CN), B-(CO) et B-( $N_2$ ). Un bon accord est obtenu entre les géométries optimisées et les structures expérimentales [7,8,9,10] déterminées par diffraction des Rayons X. En effet, la distance  $B_1-B_{10}$  pour les géométries étudiées, nous constatons des raccourcissements des longueurs des liaisons  $B_{(CN)}-B_{(CN)}$ ,  $B_{(CO)}-B_{(CO)}$  et  $B_{(N_2)}-B_{(N_2)}$  de l'ordre de 0.042 Å, 0.164 Å et 0.182 Å respectivement. Cependant, nous enregistrons un allongement de la longueur de la liaison  $B_{(C_2)}-B_{(C_2)}$  de l'ordre de 0.142 Å. Ces résultats nous mène à établir un classement selon la contraction de la cage du cluster sous l'effet de la substitution qui le suivant :  $CN^- < C_2^{-2} < CO < N_2$ .

Tableau 2 : longueurs des l'espèce  $1.10-B_{10}H_8(X\equiv Y)_2^{-2}$  avec les substituants ( $L\equiv C_2^{-2}$ ,  $CN^-$ ,  $CO$  et  $N_2$ )

Longueurs (Å)	Exp. [7,8,9,10]	B3LYP		
		6-31G	6-31G*	CC-PVDZ
<b><math>B_{10}H_{10}^{-2}</math></b>				
$B_1-B_{10}$		3.729	3.719	3.737
$B_1-B_{(2,3,4,5)}$		1.713	1.703	1.711
$B-B_{(2,3,4,5)}$		1.858	1.841	1.849
$B_{10}-B_{(6,7,8,9)}$		1.713	1.703	1.711
$B-B_{(6,7,8,9)}$		1.858	1.841	1.849
$B-B_{Intrplan}$		1.831	1.821	1.828
B-H		1.204	1.208	1.219
$\Delta E(eV)$		7.00	6.98	6.80
$E_{TOT}(eV)$		-6927.77	-6929.87	-6930.01
<b><math>1.10B_{10}H_8(C_2)_2^{-2}</math></b>				
$B_1-B_{10}$		3.883	3.878	3.889
$B_1-B_{(2,3,4,5)}$		1.755	1.744	1.749
$B-B_{(2,3,4,5)}$		1.843	1.828	1.834
$B_{10}-B_{(6,7,8,9)}$		1.755	1.744	1.749
$B-B_{(6,7,8,9)}$		1.843	1.828	1.834
$B-B_{Intrplan}$		1.839	1.830	1.836
B-H		1.214	1.219	1.226
B-( $C_2$ )	1.375	1.561	1.567	1.565
C $\equiv$ C	1.199	1.271	1.259	1.262
$\Delta E(eV)$		5.29	5.31	5.20
$E_{TOT}(eV)$		-11023.36	-11026.41	-11027.98
<b><math>1.10B_{10}H_8(CN)_2^{-2}</math></b>				
$B_1-B_{10}$		3.687	3.676	3.696
$B_1-B_{(2,3,4,5)}$		1.711	1.701	1.709
$B-B_{(2,3,4,5)}$		1.868	1.853	1.860
$B_{10}-B_{(6,7,8,9)}$		1.710	1.700	1.709
$B-B_{(6,7,8,9)}$		1.868	1.853	1.860
$B-B_{Intrplan}$		1.820	1.811	1.818
B-H		1.198	1.202	1.211
B-(CN)	1.370	1.532	1.543	1.546
C $\equiv$ N	1.140	1.182	1.170	1.171
$\Delta E(eV)$		5.94	5.99	5.98
$E_{TOT}(eV)$		-11950.08	-11953.49	-11954.05
<b><math>1.10 B_{10}H_8(CO)_2</math></b>				
$B_1-B_{10}$		3.585	3.562	3.569
$B_1-B_{(2,3,4,5)}$		1.705	1.693	1.699
$B-B_{(2,3,4,5)}$		1.906	1.891	1.897
$B-B_{(2,3,4,5)}$		1.705	1.694	1.699
$B_{10}-B_{(6,7,8,9)}$		1.906	1.893	1.897
$B-B_{(6,7,8,9)}$		1.808	1.801	1.807
$B-B_{Intrplan}$		1.184	1.181	1.197
B-H		1.468	1.481	1.486
B-(CO)	1.525	1.161	1.142	1.139
C $\equiv$ O	1.108	4.45	4.68	4.71
$\Delta E(eV)$		-13061.28	-13065.70	-13066.02
$E_{TOT}(eV)$		-13061.28	-13065.70	-13066.02

<b>1.10 <math>B_{10}H_8(N_2)_2</math></b>				
$B_1-B_{10}$		3.547	3.529	3.541
$B_1-B_{(2,3,4,5)}$		1.696	1.684	1.690
$B-B_{(2,3,4,5)}$		1.905	1.891	1.898
$B_{10}-B_{(6,7,8,9)}$		1.696	1.684	1.690
$B-B_{(6,7,8,9)}$		1.905	1.891	1.898
$B-B_{\text{Intriplan}}$		1.808	1.800	1.807
$B-H$		1.185	1.190	1.198
$B-(N_2)$	1.499	1.441	1.451	1.456
$N \equiv N$	1.091	1.124	1.115	1.114
$\Delta E(\text{eV})$		<b>4.20</b>	<b>4.35</b>	<b>4.40</b>
$E_{\text{TOT}}(\text{eV})$		<b>-12853.09</b>	<b>-12857.67</b>	<b>-12857.95</b>

La comparaison entre les niveaux énergétiques des quatre espèces étudiées substituées, ainsi que, les écarts énergétiques HOMO/LUMO comparés avec celui de l'espèce  $B_{10}H_{10}^{-2}$  de symétrie  $D_{4d}$ , sont aussi examinés à partir des diagrammes orbitaux représentés sur la figure 2. A partir du diagramme orbitalaire de l'espèce non substituée, nous remarquons la stabilisation de la HOMO pour les espèces  $1.10-B_{10}H_8(CN)_2^{-2}$ ,  $1.10-B_{10}H_8(CO)_2$  et  $1.10-B_{10}H_8(N_2)_2$ , par contre, elle est déstabilisée dans le cas de  $1.10-B_{10}H_8(C_2)_2^{-4}$ . Nous constatons aussi que, l'effet de la substitution diminue l'écart énergétique dans les cas envisagés dans cette partie. En effet, les écarts énergétiques HOMO/LUMO calculés de 7.00 eV, 5.29 eV, 5.94 eV, 4.45 eV et 4.20 eV respectivement pour cette partie. Ces écarts augmentent dans l'ordre suivant :  $N_2 < CO < C_2^{-2} < CN^-$ .

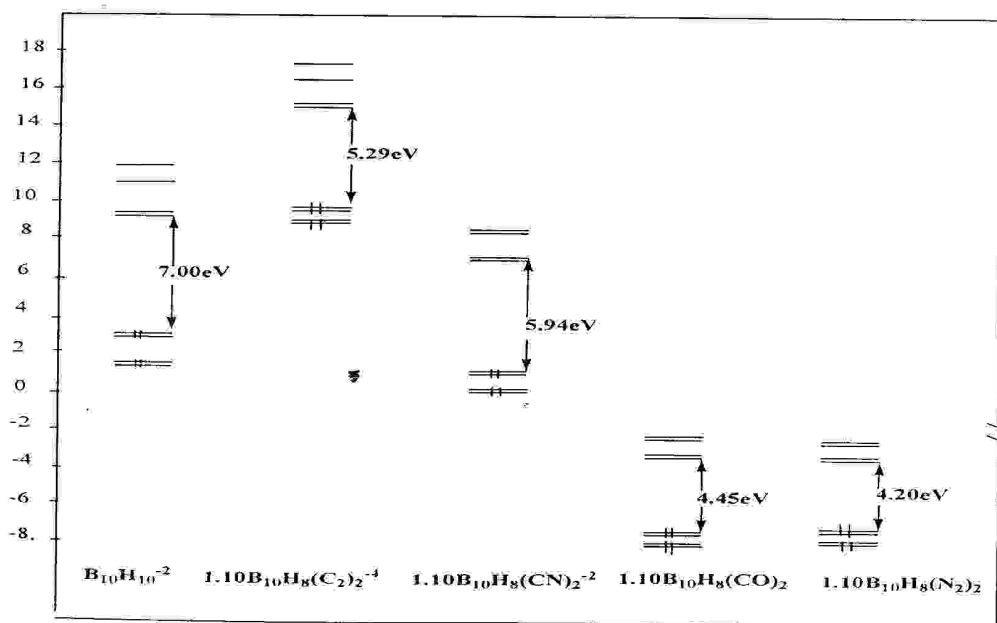


Figure 2 : comparaison des diagrammes orbitaux de l'espèce  $1.10-B_{10}H_8(L)_2^{-x}$  avec les substituants ( $L=C_2^{-2}$ ,  $CN^-$ ,  $CO$  et  $N_2$ ), obtenus en la méthode B3LYP/6-31G.

## II.2 - Propriétés des fréquences vibrationnelles de l'espèce $B_{10}H_{10}^{-2}$ et les espèces $B_{10}H_8(L)_2^{-x}$ avec $L \equiv C_2^{-2}, CN^-, CO$ et $N_2$ .

Les fréquences de vibrations et les intensités IR calculés au niveau de la méthode B3LYP/6-31G, sont consignés dans le tableau 3.

### 1-L'espèce $B_{10}H_{10}^{-2}$ :

Les fréquences vibrationnelles et les intensités IR calculées sont reportées dans le tableau 3, ainsi que les fondamentales observées en expérimentales [11, 12]. L'espèce  $B_{10}H_{10}^{-2}$  présente trois pics intenses en infrarouge correspondant aux élongations des liaisons B-H qui se trouvent à  $2525.2\text{ cm}^{-1}$ ,  $2525.8\text{ cm}^{-1}$  et  $2545.3\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités IR respectives de  $1041.0\text{ Km/mol}$ ,  $1042.3\text{ Km/mol}$  et  $972.4\text{ Km/mol}$ , ces valeurs sont comparables à celles trouvées expérimentalement à  $2471\text{ cm}^{-1}$  [11,12]. Tandis que, les modes de vibration restants correspondent aux déformations de la cage cluster, qui sont situées dans la région spectrale  $410 - 1084\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités faibles inférieures à  $47\text{ km/mol}$ , proches des valeurs expérimentales observées à  $741\text{ cm}^{-1}$  et  $836\text{ cm}^{-1}$ .

### 2. A-Les espèces 1.10- $B_{10}H_8(L)_2^{-x}$ :

#### 2. A.1-1.10- $B_{10}H_8(C_2)_2^{-4}$ :

Dans le tableau 3, sont reportés les valeurs des fréquences et les intensités IR calculées au moyen de la méthode B3LYP/6-31G. L'espèce 1.10- $B_{10}H_8(C_2)_2^{-4}$  de symétrie  $D_{4d}$  présente quatre modes intenses en IR, dont deux ont une intensité estimée à  $300\text{ km/mol}$  correspondant aux élongations des liaisons B-H se trouvant à  $2452.4\text{ cm}^{-1}$ ,  $2463.2\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences relatives à la déformation de la cage du cluster apparaissent à  $1003\text{ cm}^{-1}$  et  $1120.6\text{ cm}^{-1}$ . Les élongations des liaisons  $C \equiv C$  sont calculées à  $1959.7\text{ cm}^{-1}$  et  $1961.8\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité nulle et de  $26.5\text{ km/mol}$  respectivement.

#### 2. A.2-1.10- $B_{10}H_8(CN)_2^{-2}$ :

Les fréquences de vibration et les intensités infrarouges calculées sont données dans le tableau 3. Les quatre modes les plus intenses en IR correspondent aux élongations des liaisons B-H qui se trouvent à  $2589\text{ cm}^{-1}$ ,  $2597.9\text{ cm}^{-1}$  et  $2599.3\text{ cm}^{-1}$  ayant des intensités respectives de  $217.3\text{ km/mol}$ ,  $745.2\text{ km/mol}$ , et  $740\text{ km/mol}$ . Une autre fréquence importante a trait à l'élongation de la triple liaison  $C \equiv N$  se trouvant à  $2213.7\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité de  $411.6\text{ Km/mol}$  expérimentalement trouvée à  $2175\text{ cm}^{-1}$ . Les autres modes de vibration correspondent à la déformation de la cage du cluster avec des intensités plus faibles généralement inférieures à  $32\text{ km/mol}$ .

**2 . A.3-1.10- $B_{10}H_8 (CO)_2$  :**

Les fréquences de vibration et les intensités infrarouges calculées, sont données dans le tableau 3. les quatre modes les plus intenses en IR correspondent aux élongations des les liaisons B-H qui se trouvent à  $2707.2\text{ cm}^{-1}$ ,  $2714.6\text{ cm}^{-1}$  et  $2718\text{ cm}^{-1}$  ayant des intensités respectives de  $60.5\text{ km/mol}$ ,  $274.6\text{ km/mol}$ , et  $278\text{ km/mol}$ . Une autre fréquence plus importante a trait à l'élongation de la triple liaison  $C\equiv O$  se trouvant à  $2094.2\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité de  $3097.9\text{ km/mol}$  expérimentalement trouvée à  $2140\text{ cm}^{-1}$ . Les autres modes de vibration ont des intensités très faibles.

**2 . A.4- 1.10- $B_{10}H_8 (N_2)_2$  :**

Les fréquences de vibration et les intensités infrarouges calculées, sont données dans le tableau 3. les quatre modes les plus intenses en IR correspondent aux élongations des les liaisons B-H qui se trouvent à  $2239.1\text{ cm}^{-1}$ ,  $2700.4\text{ cm}^{-1}$  et  $2707\text{ cm}^{-1}$  ayant des intensités respectives de  $1594.6\text{ km/mol}$ ,  $70.7\text{ km/mol}$  et  $275.2\text{ km/mol}$ , elles sont comparables à fréquences expérimentales observée à  $2250\text{ cm}^{-1}$  et  $2530\text{ cm}^{-1}$ . Une autre fréquence importante est à signaler qui correspond à l'élongation de la triple liaison  $N\equiv N$  se trouvant à  $1185.8\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité de  $332.7\text{ km/mol}$  expérimentalement trouvée à  $2140\text{ cm}^{-1}$ . Les autres modes de vibration ont des intensités très faibles.

Tableau 3 : Modes normaux de vibrations de l'espèce  $B_{10}H_{10}^{-2}$  et l'espèce 1.10-  $B_{10}H_8(L)_2^{-x}$ , calculés en méthode DFT/B3LYP//6-31G.

$B_{10}H_8(X\equiv Y)_2^{-x}$	Fréquence $W_i$ (cm-1), l'intensité $I_i$ (Km/mol)			
$B_{10}H_{10}^{-2}$	410.9 ( $A_2, 0.0$ )	444.3 (E, 0.4)	494.6 (E, 0.0)	554.8 (E, 0.0)
	597.6 ( $B_2, 0.0$ )	649.9 (E, 3.1)	745.4 ( $A_1, 0.1$ )	763.7 (E, 0.0)
	797.9 ( $A_1, 0.7$ )	872.2 (E, 1.3)	891.8 (E, 0.0)	926.7 (E, 0.0)
	934.6 ( $B_2, 0.0$ )	962.4 (E, 0.0)	1030.3 (E, 46.4)	1030.3 (E, 46.4)
	1084.0 ( $A_1, 18.2$ )	2504.2 ( $B_2, 0.0$ )	2506.8 (E, 0.0)	2510.1 ( $A_1, 44.8$ )
	2525.2 (E, 1041)	2525.8 (E, 1042.3)	2545.3 ( $A_1, 972.4$ )	2574.7 ( $A_1, 0.0$ )

$B_{10}H_8(X\equiv Y)_2^{-X}$	Fréquence $W_i$ (cm-1), l'intensité $I_i$ (Km/mol)			
1.10- $B_{10}H_8(C\equiv C)_2^{-1}$	109.3 (E, 42. 3)	360.2 (E, 13. 6)	450.2 (A <sub>1</sub> , 41. 6)	532.8 (E, 0.0)
	558.6 (E, 0.0)	606.6 (B <sub>2</sub> , 0.0)	703.8 (B <sub>1</sub> , 0.0)	760.9 (A <sub>1</sub> , 4. 8)
	825.6 (E, 0.0)	872.3 (E, 3. 1)	881.3 (A <sub>1</sub> , 0. 0)	937.5 (E, 0.0)
	939.6 (A <sub>1</sub> , 216. 6)	1003.0 (E, 67. 8)	1003.0 (E, 67. 8)	1120. 6 (A <sub>1</sub> , 213. 2)
	1959. 7 (A <sub>1</sub> , 0. 0)	1961.8 (A <sub>1</sub> , 26. 5)	2438. 2 (B <sub>2</sub> , 0. 0)	2441. 2 (E, 0. 0)
	2452.4 (A <sub>1</sub> , 389. 9)	2463. 2 (E, 1326. 8)	2463. 2 (E, 1326. 8)	2502. 5 (A <sub>1</sub> , 0.0)
1.10- $B_{10}H_8(C\equiv N)_2^{-2}$	92.6 (E, 7.4)	399. 2 (E, 8.0)	425. 8 (A <sub>2</sub> , 0.0)	462. 9 (E, 0.0)
	523. 7 (E, 0. 6)	523. 7 (E, 0.6)	552. 2 (E, 0.0)	579. 1 (B <sub>2</sub> , 0.0)
	621. 8 (B <sub>2</sub> , 0.0)	725. 6 (A <sub>1</sub> , 0.0)	725. 6 (A <sub>1</sub> , 0.0)	875.0 (E, 0. 4)
	894. 5 (E, 0.1)	949. 6 (A <sub>1</sub> , 16.7)	1001. 1 (E, 31. 9)	1001.6 (E, 31.9)
	1182.8 (A <sub>1</sub> , 0.0)	2213. 7 (A <sub>1</sub> , 411. 6)	2215. 4 (B <sub>2</sub> , 0.0)	2583.0 (E, 0. 1)
	2589. 3 (A <sub>1</sub> , 217. 3)	2597. 9 (E, 745. 2)	2599. 3 (E, 740. 1)	2622. 8 (A <sub>1</sub> , 0.0)
1.10- $B_{10}H_8(C\equiv O)_2$	64.8 (E, 0.0)	116.7 (E, 0.0)	336.5 (A <sub>1</sub> , 0.0)	405.7 (E, 9. 3)
	405.7 (E, 9. 3)	454.7 (A <sub>1</sub> , 10. 2)	542.6 (E, 4. 0)	542.6 (E, 4. 0)
	548.8 (E, 0. 6)	709.1 (E, 15. 2)	709.1 (E, 15. 2)	871.2 (E, 1. 1)
	907.4 (E, 6. 4)	924.5 (E, 0. 0)	968.2 (E, 1. 2)	1227. 5 (A <sub>1</sub> , 273. 5)
	2094.2 (A <sub>1</sub> , 3097. 9)	2119.7 (A <sub>1</sub> , 0. 2)	2705.1 (B <sub>2</sub> , 0. 0)	2705.1 (B <sub>2</sub> , 0. 0)
	2707.2 (A <sub>1</sub> , 60. 5)	2714.6 (E, 274. 0)	2718. 2 (E, 278. 0)	2727.0 (A <sub>1</sub> , 0. 0)
1.10- $B_{10}H_8(N\equiv N)_2$	86. 9 (E, 0. 4)	146.3 (E, 0. 0)	397.6 (E, 3. 6)	397.6 (E, 3. 6)
	461. 3 (A <sub>1</sub> , 19. 5)	475. 1 (E, 0.0)	520. 8 (E, 0. 4)	533. 0 (E, 0.0)
	637. 3 (B <sub>1</sub> , 0. 0)	701. 6 (A <sub>1</sub> , 3. 2)	709. 7 (E, 5. 4)	709.7 (E, 5. 4)
	883. 2 (E, 0.0)	905. 0 (E, 3. 1)	949. 9 (A <sub>1</sub> , 3. 4)	987.1 (E, 7. 1)
	987.1 (E, 7. 1)	1165. 6 (A <sub>1</sub> , 0. 6)	1185. 8 (A <sub>1</sub> , 332. 7)	2239. 1 (A <sub>1</sub> , 1594. 6)
	2697. 1 (B <sub>1</sub> , 0.0)	2700.4 (A <sub>1</sub> , 70. 7)	2707. 0 (E, 275. 2)	2710. 1 (E, 280.9)

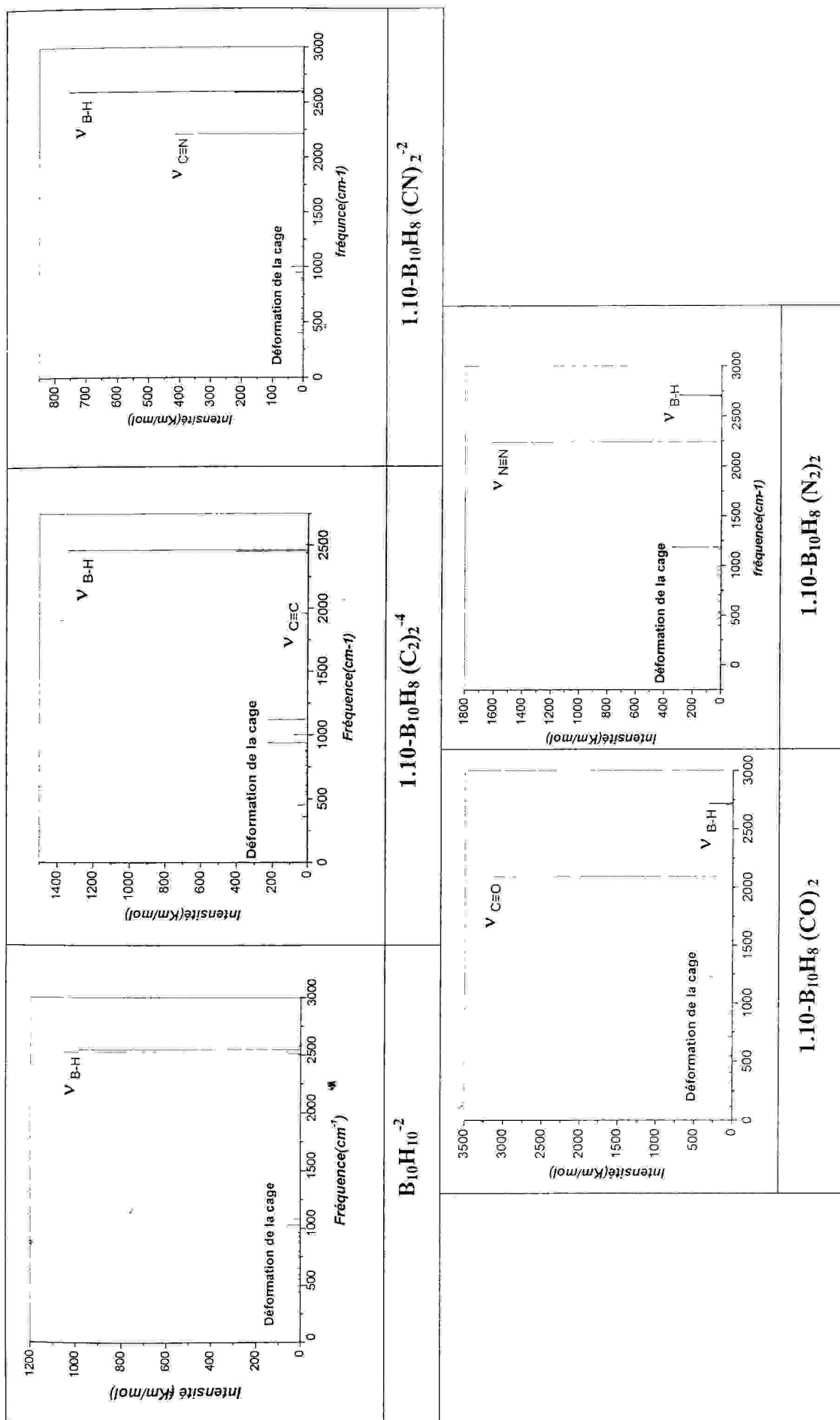


Figure 3 : Spectres théoriques vibrationnelles IR du clusters  $B_{10}H_{10}^{-2}$  et  $1.10-B_{10}H_8(L)_2^{-2}$  avec les substituants ( $L \equiv C_2, CN, CO$  et  $N_2$ ).

### II. 3- Analyse de charge Mulliken :

Les valeurs des charges nettes de Mulliken du cluster  $1.10-B_{10}H_8(L)_2^{-X}$  avec les substituants nucléophiles ( $L = C_2^{-2}, CN^-, CO$  et  $N_2$ ) en position 1.10, obtenues avec la méthode DFT/B3LYP//6-31G sont présentées dans le tableau 4.

Elles montrent des transferts électroniques des atomes de bore liés directement aux substituants nucléophiles vers les autres atomes de bore. En effet, nous constatons l'augmentation des charges positives sur les atomes de bore  $B_1$  et  $B_{10}$  pour l'espèce  $1.10-B_{10}H_8(C_2)_2^{-4}$  et  $1.10-B_{10}H_8(CO)_2$  traduisant un effet de donation de ces atomes vers le substituant. Tandis que, un effet de retrodonation est enregistré, témoigné par les charges des atomes de bore  $B_1$  et  $B_{10}$  dans l'espèce  $1.10-B_{10}H_8(CN)_2^{-2}$  et  $1.10-B_{10}H_8(N_2)_2$ .

Tableau 4: l'espèce  $1.10 B_{10}H_8(L)_2^{-X}$  présentes la charge Mulliken.

Atome	Substituant ( $X \equiv Y$ )				
	H <sup>-</sup>	$C_2^{-2}$	$CN^-$	CO	$N_2$
<b>B<sub>1</sub></b>	<b>0.214</b>	<b>0.177</b>	<b>0.259</b>	<b>0.111</b>	<b>0.345</b>
B <sub>2</sub>	-0.028	-0.014	-0.039	-0.028	-0.041
B <sub>3</sub>	-0.028	-0.014	-0.039	-0.028	-0.041
B <sub>4</sub>	-0.028	-0.014	-0.039	-0.028	-0.041
B <sub>5</sub>	-0.028	-0.014	-0.039	-0.028	-0.041
B <sub>6</sub>	-0.028	-0.014	-0.009	-0.028	-0.041
B <sub>7</sub>	-0.028	-0.014	-0.039	-0.028	-0.041
B <sub>8</sub>	-0.028	-0.014	-0.039	-0.028	-0.041
B <sub>9</sub>	-0.028	-0.014	-0.039	-0.028	-0.041
<b>B<sub>10</sub></b>	<b>0.214</b>	<b>0.177</b>	<b>0.259</b>	<b>0.111</b>	<b>0.345</b>
H <sub>11</sub>	-0.220	-	-	-	-
H <sub>12</sub>	-0.219	-0.280	-0.164	-0.029	-0.033
H <sub>13</sub>	-0.219	-0.280	-0.164	-0.029	-0.033
H <sub>14</sub>	-0.219	-0.280	-0.164	-0.029	-0.033
H <sub>15</sub>	-0.219	-0.280	-0.164	-0.029	-0.033
H <sub>16</sub>	-0.219	-0.280	-0.164	-0.029	-0.033
H <sub>17</sub>	-0.219	-0.280	-0.164	-0.029	-0.033
H <sub>18</sub>	-0.219	-0.280	-0.164	-0.029	-0.033
H <sub>19</sub>	-0.219	-0.280	-0.164	-0.029	-0.033
H <sub>20</sub>	-0.220	-	-	-	-

### III- Etude de la stabilité de l'espèce $p-C_2B_8H_{10}^{-2}$ avec les substituants ( $L \equiv C_2^{-2}$ , $CN^-$ , $CO$ et $N_2$ ) :

Pour mener à bien notre étude théorique sur l'espèce  $p-C_2B_8H_{10}$  de symétrie  $D_{4d}$  en relation avec de substitution ( $L \equiv C_2^{-2}$ ,  $CN^-$ ,  $CO$  et  $N_2$ ), nous avons substituées les ligands en différentes positions. Pour les cinq géométries de symétrie  $C_2$ , les substituants (L) occupent les positions 1.10, 2.4, 2.3, 2.6 et 2.9 de la cage cluster. Les cinq géométries de squelettes possibles seront notées : 1.10( $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-X}$ ), 2.3 ( $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-X}$ ), 2.4 ( $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-X}$ ), 2.6 ( $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-X}$ ) et 2.9 ( $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-X}$ ) (Figure 4)

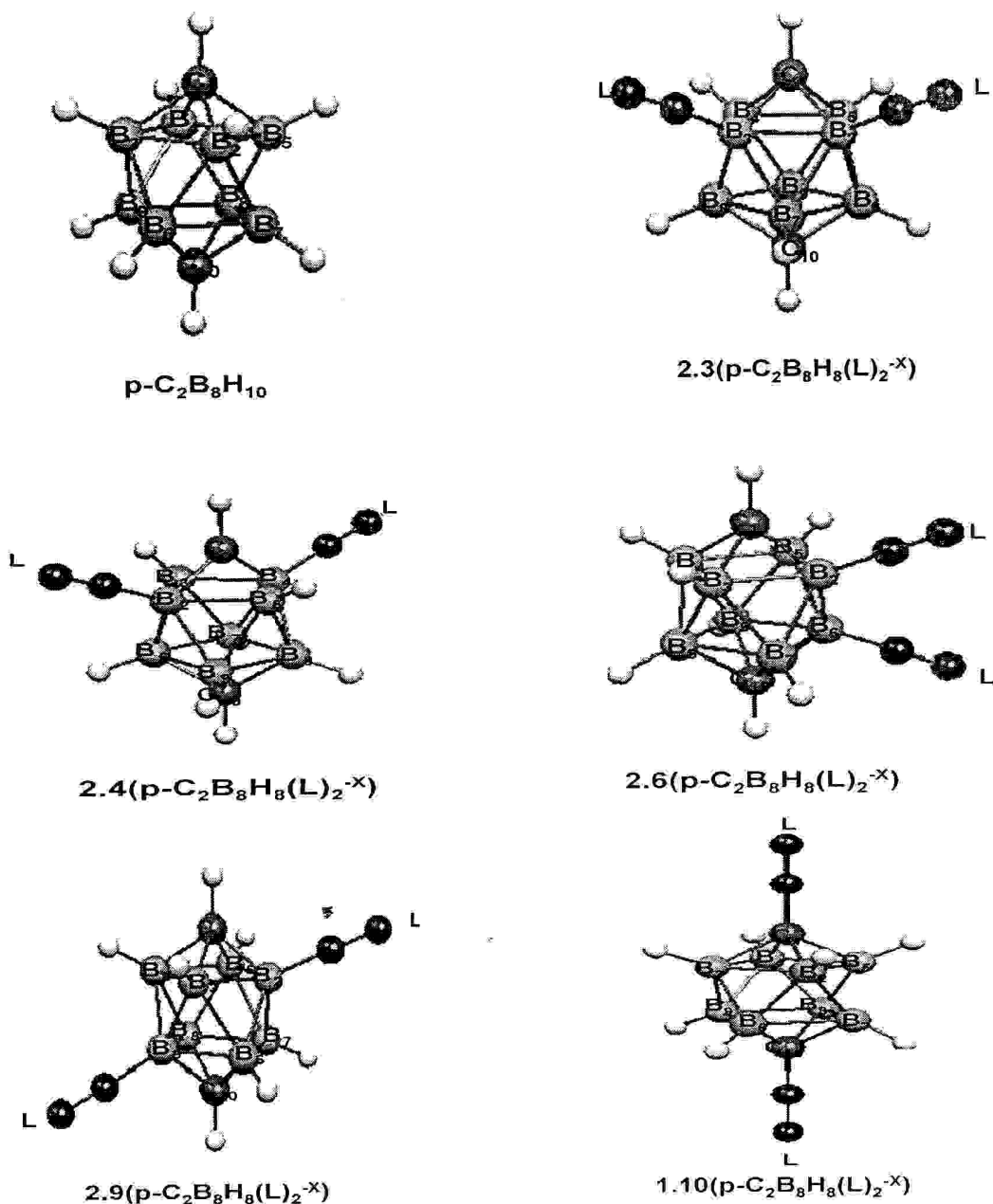


Figure 4 : les géométries optimisées de squelette du cluster  $p-C_2B_8H_{10}^{-2}$  ( $D_{4d}$ ) et  $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-X}$  en cinq positions 1.10 , 2.3 , 2.4 , 2.6 et 2.9.

Les principales données énergétiques (l'énergie relative en kcal/mol), de l'espèce  $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-x}$  pour différentes positions avec les substituants sont rassemblées dans le tableau 5. En se basant sur le résultat des énergies relatives qui sont données dans le tableau 5, nous pouvons remarquer que la substitution en position 2,9 est la plus stable pour les ligands  $C_2^{-2}$  et  $CN^-$  que les autres positions. Alors que, la position 2,3 est la plus stable que les autres positions pour les deux ligands CO et  $N_2$ .

Tableau 5 : l'énergie relative obtenu en la méthode hybride B3LYP /6-31G.pour l'espèce  $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-x}$  en deux positions 2,3 , 2,4 , 2,6 , 2,9et 1,10 .

L'énergie relative ligands (kcal/mol)	Positions des ligands				
	2.3	2.4	2.6	2.9	1.10
$C_2^{-2}$	7.01	2.70	10.40	0	21.33
$CN^-$	6.94	6.43	6.42	0	126.60
CO	0	416.49	425.74	8.39	468.16
$N_2$	0	1.05	0.41	2.28	78.50

Les ligands  $C_2^{-2}$  et  $CN^-$  orientent la disubstitution en position 2,9, alors que les ligands CO et  $N_2$  l'orientent en position 2,3.

### III .1-Géométries optimises :

#### L'espèce $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-2}$ avec les substituants ( $L \equiv C_2^{-2}$ , $CN^-$ , CO et $N_2$ ) :

Les principaux paramètres relatifs aux distances optimisées du modèle  $p-C_2B_8H_8(L)^{-x}$  obtenus lors de la substitution en positions 2,9 et 2,3 avec  $L \equiv C_2^{-2}$ ,  $CN^-$ , CO et  $N_2$  permettent l'obtention des géométries les stables. Les différentes optimisations ont été effectuées à l'aide de la méthode hybride B3LYP avec les trois bases 6-31G, 6-31G\* et CCPV-DZ, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 6.

Dans notre étude, nous allons montrer clairement l'influence des substituants nucléophiles ( $L \equiv C_2^{-2}$ ,  $CN^-$ , CO et  $N_2$ ) sur la cage cluster comparativement à l'espèce  $p-C_2B_8H_{10}$  de symétrie  $D_{4d}$ , ainsi que, l'effet de la polarisation des électrons sur les distances interatomiques. A partir des résultats qui sont donnés dans le tableau 6 ci-dessous, nous pouvons remarquer que, le passage d'une base à une autre engendre des modifications considérables. Ce passage induit une augmentation des longueurs des liaisons périphériques C-H , B-H , B-( $C_2$ ), B-(CN),B-(CO) et B-( $N_2$ ), Par contre, il diminue les longueurs des liaisons de la cage cluster, à savoir les liaisons B-B et B-C. Comparativement aux distances

optimisées de l'espèce  $p-C_2B_8H_{10}$  avant l'interaction, nous constatons, un léger allongement de longueur de la liaison carbone-bore pour tous les modèles étudiés de l'ordre de 0.035 Å, 0.001 Å 0.009 Å et 0.005 Å. Tandis que, nous remarquerons un léger allongement des longueurs des liaisons  $B - B_{(C_2) \text{ Intraplan}}$ ,  $B - B_{(CO) \text{ Intraplan}}$  et  $B - B_{(CO) \text{ Intraplan}}$  respectivement de l'ordre de 0.024 Å, 0.005 Å et 0.007 Å. Cependant, un raccourcissement est enregistré pour la longueur de la liaison  $B - B_{(N_2) \text{ Intraplan}}$  de l'ordre de 0.014 Å. Dans les mêmes espèces, les distances  $C \equiv N$  et  $N \equiv N$  sont égales à 1.161 Å et 1.108 Å respectivement, ces valeurs sont comparables aux valeurs obtenues expérimentalement [7,8,16,17] qui valent 1.116 Å et 1.086 Å respectivement. On discute de l'effet des substituants nucléophiles ( $L \equiv C_2^{-2}$ ,  $CN$ ,  $CO$  et  $N_2$ ) sur la cage cluster, il faut noter l'effet attracteur provoque des raccourcissements des longueurs des liaisons  $B_{(CN)} - B_{(CN)}$  et  $B_{(N_2)} - B_{(N_2)}$  de l'ordre de 0.013 Å et 0.048 Å respectivement, et un effet donneur provoquant des allongements des longueurs des liaisons  $B_{(C_2)} - B_{(C_2)}$  et  $B_{(CO)} - B_{(CO)}$  de l'ordre de 0.204 Å et 0.464 Å respectivement.

Tableau 6 : distances interatomiques en (Å), l'écart énergétique et l'énergie totale pour l'espèce  $p-C_2B_8H_8(X\equiv Y)_2^{-x}$  avec les substituants ( $L\equiv C_2^{-2}$ ,  $CN^-$ ,  $CO$  et  $N_2$ ).

Longueurs (Å)	Exp. [7, 8, 16,17]	B3LYP		
		6-31G	6-31G*	CC-PVDZ
<u><math>p-C_2B_8H_{10}^{-2}</math></u>				
$C_1-B_{(2,3,4,5)}$		1.616	1.601	1.604
$B_2-B_3$		1.887	1.855	1.861
$B_2-B_9$		2.881	2.855	2.861
$C_{10}-B_{(6,7,8,9)}$		1.616	1.601	1.604
$B-B_{(6,7,8,9)}$		1.877	1.855	1.861
$B-B_{Intraplan}$		1.822	1.812	1.819
$B-H$		1.180	1.186	1.193
$C-H$		1.078	1.081	1.086
$\Delta E(eV)$		7.33	7.37	7.26
$E_{TOT}(eV)$		-7649.40	-7651.41	-7651.83
<u><math>2.9(p-C_2B_8H_8(C_2)_2^{-2})</math></u>				
$B_2-B_9$		3.085	3.048	3.047
$C_1-B_2$		1.657	1.638	1.639
$C_1-B_3$		1.609	1.595	1.598
$B_2-B_3$		1.951	1.927	1.926
$B_3-B_4$		1.859	1.849	1.856
$C_{10}-B_6$		1.657	1.638	1.639
$B_6-B_7$		1.951	1.927	1.926
$B_6-B_7$		1.859	1.849	1.868
$B-B_{Intraplan}$		1.846	1.850	1.856
$B-H$		1.193	1.193	1.199
$C-H$		1.082	1.082	1.088
$B-(C_2)$		1.496	1.496	1.500
$C\equiv C$		1.262	1.253	1.261
$\Delta E(eV)$		3.96	4.00	4.03
$E_{TOT}(eV)$		-11757.86	-11761.15	-11762.05
<u><math>2.9(p-C_2B_8H_8(CN)_2)</math></u>				
$B_2-B_9$		2.868	2.841	2.848
$C_1-B_9$		1.617	1.603	1.605
$C_1-B_3$		1.610	1.609	1.606
$B_2-B_3$		1.873	1.851	1.857
$B_3-B_4$		1.888	1.852	1.871
$C_{10}-B_6$		1.617	1.603	1.605
$B_6-B_7$		1.873	1.859	1.857
$B_7-B_8$		1.888	1.852	1.871
$B-B_{Intraplan}$		1.827	1.816	1.820
$B-H$		1.178	1.183	1.190
$C-H$		1.077	1.082	1.084
$B-(CN)$	1.438	1.526	1.538	1.541
$C\equiv N$	1.146	1.172	1.161	1.163
$\Delta E(eV)$		6.45	6.46	6.43
$E_{TOT}(eV)$		-12669.08	-12673.27	-12673.49

<b>2.3(<math>p-C_2B_8H_8</math> (<math>CO</math>)<math>_2^{+2}</math>)</b>				
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub>		2.351	2.324	2.346
C <sub>1</sub> -B <sub>2</sub>		1.622	1.613	1.613
C <sub>1</sub> -B <sub>4</sub>		1.700	1.685	1.691
B <sub>3</sub> -B <sub>4</sub>		1.777	1.748	1.765
B <sub>4</sub> -B <sub>5</sub>		1.866	1.847	1.853
C <sub>10</sub> -B <sub>6</sub>		1.659	1.609	1.580
B <sub>6</sub> -B <sub>7</sub>		1.840	1.835	1.830
B-B <sub>Intraplan</sub>		1.829	1.827	1.833
B-H		1.179	1.181	1.195
C-H		1.079	1.087	1.088
B-(CO)		1.458	1.468	1.474
C≡O		1.142	1.125	1.154
$\Delta E$ (eV)		4.95	5.15	5.00
$E_{TOT}$ (eV)		-13770.76	-138-768.00	-13786.02
<b>2.3(<math>p-C_2B_8H_8</math> (<math>N_2</math>)<math>_2^{+2}</math>)</b>				
B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub>		1.839	1.816	1.820
C <sub>1</sub> -B <sub>2</sub>		1.618	1.605	1.609
C <sub>1</sub> -B <sub>4</sub>		1.639	1.624	1.626
B <sub>3</sub> -B <sub>4</sub>		1.864	1.837	1.842
B <sub>4</sub> -B <sub>5</sub>		1.890	1.866	1.873
C <sub>10</sub> -B <sub>6</sub>		1.626	1.602	1.601
B <sub>6</sub> -B <sub>7</sub>		1.887	1.883	1.889
B-B <sub>Intraplan</sub>		1.808	1.804	1.812
B-H		1.176	1.180	1.188
C-H		1.083	1.087	1.091
B-(N <sub>2</sub> )	1.416	1.508	1.525	1.529
N≡N	1.086	1.120	1.108	1.105
$\Delta E$ (eV)		5.01	5.24	5.25
$E_{TOT}$ (eV)		-13555.09	-13560.27	-13560.66

Les diagrammes orbitaux obtenus à l'aide de la méthode DFT sont montrés sur la figure 5. La variation des niveaux énergétiques des quatre espèces étudiées sont à comparer avec ceux de l'espèce  $p-C_2B_8H_{10}$  qui présente un écart HOMO/LUMO très importante de 7.33eV. Nous constatons une augmentation de l'énergie de l'orbitale HOMO pour les deux espèces 2.9 ( $p-C_2B_8H_8$  ( $C_2$ ) $_2^{+2}$ ) et 2.3 ( $p-C_2B_8H_8$  ( $CO$ ) $_2^{+2}$ ). Cependant, une diminution notable de l'énergie HOMO, enregistrée pour les deux espèces 2.9 ( $p-C_2B_8H_8$  ( $CN$ ) $_2$ ) et 2.3 ( $p-C_2B_8H_8$  ( $N_2$ ) $_2^{+2}$ ). A partir de ces constatations, nous pouvons classer ces modèles selon l'ordre croissant de l'écart énergétique HOMO/LUMO :  $CO < C_2^{+2} < N_2 < CN$ .

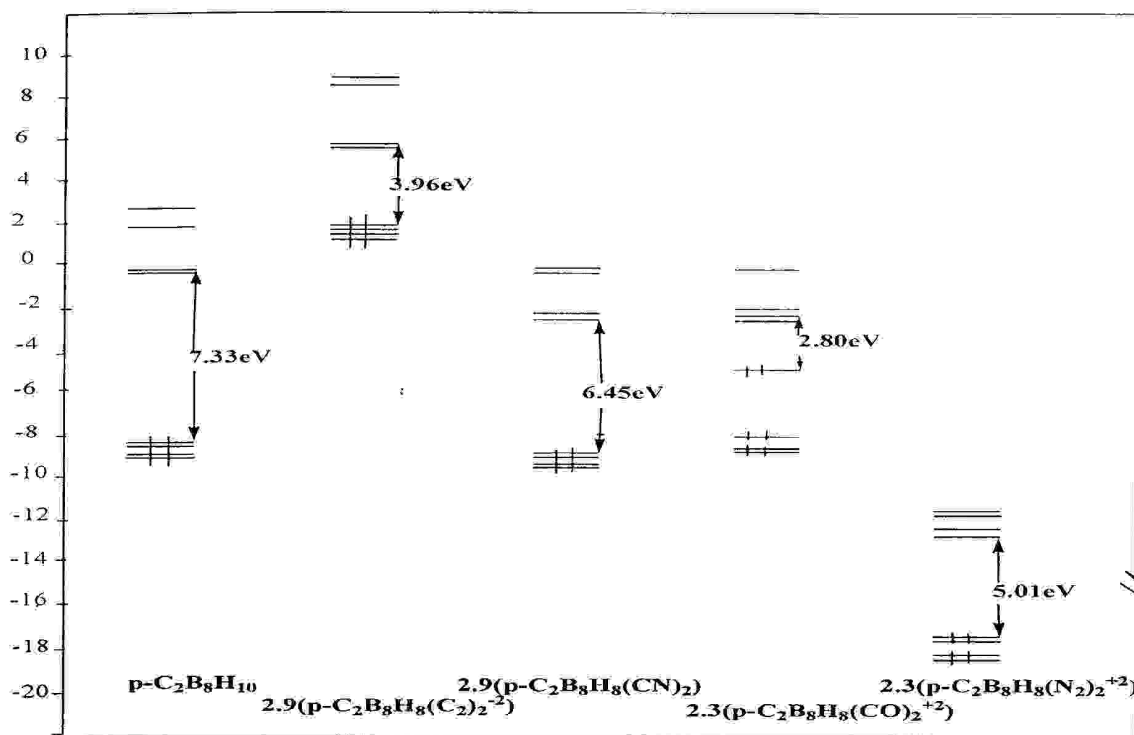


Figure 5 : comparaison des diagrammes orbitaux de l'espèce  $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-x}$  avec les substituants ( $L \equiv C_2^{-2}$ ,  $CN$ ,  $CO$  et  $N_2$ ), obtenus en la méthode B3LYP/6-31G.

### III .2- Propriétés vibrationnelles des espèces $p-C_2B_8H_{10}$ et $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-x}$ avec les substituants $L \equiv C_2^{-2}$ , $CN$ , $CO$ et $N_2$ :

Les fréquences de vibration de l'espèce  $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-x}$  ( $L \equiv C_2^{-2}$ ,  $CN$ ,  $CO$  et  $N_2$ ) avec les intensités infrarouge IR calculées au niveau de la méthode hybride B3LYP/6-31G. sont rassemblées dans le tableau 7.

#### 1-Pour l'espèce $p-C_2B_8H_{10}$ :

Dans le tableau 7, sont reportés les nombres d'onde de vibration et les intensités IR calculés au niveau de B3LYP/6-31G. Ainsi que les valeurs expérimentales disponibles pour quelques exemples. Cette espèce présente trois pics intenses en IR correspondant aux élongations des liaisons B-H, elles sont calculées à  $2745.6 \text{ cm}^{-1}$  (101.2 km/mol),  $2750.2 \text{ cm}^{-1}$  (237.2 km/mol) et  $2751.8 \text{ cm}^{-1}$  (238.2 km/mol). Ces valeurs sont proches de celles trouvées expérimentalement égale à  $2633 \text{ cm}^{-1}$  [18]. Les modes des élongations des liaisons C-H apparaissent à  $3291.6 \text{ cm}^{-1}$  et  $3292.3 \text{ cm}^{-1}$  avec des intensités faibles de 2.3 km/mol et 1.1 km/mol respectivement. Ces valeurs sont très proches à celles valeurs trouvées expérimentalement égale à  $3096 \text{ cm}^{-1}$  [18]. Tandis que, les modes restants correspondent

aux différentes déformations de la cage du cluster qui sont situés aux environs de  $463\text{ cm}^{-1}$  et de  $1181.5\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités faibles inférieures à  $24.7\text{ km/mol}$ .

## 2. A-Pour 2.9 ( $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-x}$ ) :

### 2. A.1- 2.9 ( $p-C_2B_8H_8(C_2)_2^{-2}$ ) :

Les nombres d'onde et les intensités IR calculés au niveau B3LYP/6-31G sont classés dans le tableau 7. L'espèce  $2.9(p-C_2B_8H_8(C_2)_2^{-2})$  présente sept modes intenses en infrarouge correspondant aux déformations de la cage, les élongations des liaisons  $C\equiv C$  et les élongations des liaisons B-H. Les fréquences relatives à la déformation de la cage se trouvent à  $1052\text{ cm}^{-1}$  et  $1187.3\text{ cm}^{-1}$ , l'élongation des liaisons  $C\equiv C$  apparaît à  $2023.7\text{ cm}^{-1}$  et  $2653.5\text{ cm}^{-1}$ , enfin, les élongations des liaisons B-H sont situées à  $2673.7\text{ cm}^{-1}$ ,  $2679.6\text{ cm}^{-1}$  et  $2686.7\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités supérieures à  $150\text{ km/mol}$ . Tandis que, nous remarquerons deux modes de vibration supérieures à  $3200\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux élongations des liaisons C-H.

### 2. A.2- 2.9 ( $p-C_2B_8H_8(CN)_2$ ) :

Les fréquences de vibration et les intensités infrarouges calculées pour l'espèce  $2.9(p-C_2B_8H_8(CN)_2)$  sont données dans le tableau 7. Cet espèce présente trois pics intenses en IR, deux modes correspondant à l'élongation de la liaison B-H et le troisième relatif à la déformation de la cage du cluster. Les élongations des liaisons B-H apparaissent à  $2771\text{ cm}^{-1}$ ,  $2771.5\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités IR respectivement de  $85.3\text{ km/mol}$ ,  $134.1\text{ km/mol}$ . Le mode de déformation de la cage apparaît à  $1220.4\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité considérable de  $104\text{ km/mol}$ . Tandis que, les modes des élongations des liaisons  $C\equiv N$  sont situés à  $2298.9\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité faible comparable à la valeur expérimentale trouvée à  $2260\text{ cm}^{-1}$  [19].

## 2. B.- Pour 2.3 ( $p-C_2B_8H_8(L)_2^{-x}$ ) :

### 2. B.1- 2.3 ( $p-C_2B_8H_8(CO)_2^{+2}$ ) :

Les fréquences de vibration et les intensités infrarouges calculées pour l'espèce  $2.3(p-C_2B_8H_8(CO)_2^{+2})$  sont reportées dans le tableau 7. Deux modes vibration importants correspondent aux déformations de la cage cluster et l'élongation de la liaison  $C\equiv O$ , trouvées à  $1978.4\text{ cm}^{-1}$  et  $2039\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités supérieures à  $850\text{ km/mol}$ . La fréquence relative à l'élongation de la liaison  $C\equiv O$  est trouvée expérimentalement à  $2210\text{ cm}^{-1}$  [20,21]. Les fréquences de vibrations relatives aux élongations des liaisons B-H apparaissent à  $2737.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $2749.3\text{ cm}^{-1}$  et  $2774.3\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités IR de  $100.8\text{ km/mol}$ ,  $74.8\text{ km/mol}$  et  $104.4\text{ km/mol}$  respectivement. Tandis que, les modes d'élongation de la liaison C-H sont situés à  $3250\text{ cm}^{-1}$  et  $3276.8\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités IR faibles.

**2. B.2- 2.3 ( $p-C_2B_8H_8(N_2)_2$ )<sup>+2</sup>:**

Les fréquences de vibration et les intensités infrarouges calculées, sont données dans le tableau 7. Les quatre modes les plus intenses en IR correspondent aux élongations des liaison C-H sont calculées à  $3253.5\text{ cm}^{-1}$  et  $3276.6\text{ cm}^{-1}$  avec des intensités IR de  $55.1\text{ km/mol}$  et  $61.6\text{ km/mol}$  respectivement. On note l'affaiblissement des intensités relatives aux élongations des liaisons B-H et de la liaison  $N\equiv N$  comparativement aux valeurs rencontrées pour l'homologue borane substitué.

Tableau 6: Modes normaux de vibrations de l'espèce  $p-C_2B_8H_{10}$  et l'espèce  $(p-C_2B_8H_8(L)_2)^{-x}$ , calculés en méthode DFT/B3LYP//6-31G.

$C_2B_8H_8(X\equiv Y)_2^{-x}$	Fréquence $W_i$ (cm-1), l'intensité $I_i$ (Km/mol)			
<b><math>p-C_2B_8H_{10}</math></b>	463.0 (E, 2.1)	516.8 (E, 0.0)	570.1 (E, 0.0)	676.1 (E, 8.3)
	676.1 (E, 8.3)	779.9 (E, 4.2)	838.2 (A <sub>1</sub> , 6.4)	867.6 (A <sub>1</sub> , 0.1)
	868.8 (E, 0.3)	868.8 (E, 0.3)	905.3 (E, 1.2)	978.9 (E, 7.4)
	978.9 (E, 7.4)	1140.6 (E, 0.0)	1159.1 (A <sub>1</sub> , 18.1)	1181.5 (E, 24.7)
	1181.5 (E, 24.7)	2741 (B <sub>2</sub> , 0.0)	2742.6 (E, 0.0)	2745.6 (E, 101.2)
	2750.2 (A <sub>1</sub> , 237.2)	2751.8 (E, 238.2)	3291.6 (E, 0.3)	3292.3 (E, 1.1)
<b>2.9 <math>p-C_2B_8H_8</math> (C≡C)<sub>2</sub><sup>-2</sup></b>	89.3 (A'', 33.2)	108.2 (A'', 36.4)	143.8 (A'', 0.0)	348.0 (A', 4.2)
	704.9 (A', 3.1)	847.3 (A', 6.8)	906.9 (A'', 8.5)	940.5 (A', 78.6)
	1052.0 (A', 255.1)	1063.8 (A'', 12.6)	1129.8 (A', 95.0)	1144.9 (A', 27.3)
	1182.5 (A', 36.0)	1187.3 (A', 262.7)	2023.7 (A'', 735.3)	2027.5 (A', 73.6)
	2646.7 (A', 94.1)	2653.5 (A', 155.7)	2673.7 (A'', 162.3)	2679.6 (A', 307.4)
	2686.7 (A', 176.3)	2699.0 (A', 45.8)	3263.8 (A', 19.6)	3264.1 (A'', 0.2)
<b>2.9 <math>p-C_2B_8H_8</math> (C≡N)<sub>2</sub></b>	86.9 (A', 9.0) *	105.4 (A'', 9.8)	509.2 (A', 1.7)	635.5 (A', 3.4)
	712.0 (A'', 3.6)	917.6 (A'', 2.1)	930.0 (A', 15.4)	943.5 (A', 10.6)
	959.6 (A'', 3.6)	959.6 (A'', 7.2)	1071.5 (A', 48.9)	1133.0 (A', 9.8)
	1147.0 (A', 4.2)	1163.3 (A'', 4.4)	1198.0 (A'', 39.8)	1220.4 (A'', 104.0)
	2258.9 (A', 7.6)	2761.9 (A', 27.4)	2766.4 (A', 21.6)	2771.0 (A', 85.3)
	2771.5 (A', 134.1)	2779.1 (A', 0.5)	3294.0 (A'', 0.0)	3294.7 (A', 11.6)

2.3 $p-C_2B_8H_8$ $(C\equiv O)_2^{+2}$	101.7 (A', 0.4)	377.0 (A', 8.1)	411.3 (A', 5.3)	446.5 (A'', 13.3)
	512.0 (A', 11.6)	559.7 (A', 12.2)	714.3 (A'', 12.1)	757.1 (A', 10.4)
	809.8 (A'', 8.4)	839.5 (A'', 6.2)	884.3 (A'', 9.4)	1083.9 (A', 10.4)
	1084.9 (A', 36.9)	1127.0 (A'', 31.4)	1140.0 (A'', 30.3)	1978.4 (A', 2361.0)
	2039.4 (A', 860.4)	2037.4 (A', 100.8)	2749.3 (A', 74.8)	2759.2 (A'', 56.9)
	2767.3 (A', 45.1)	2774.3 (A', 104.4)	3250.0 (A'', 0.6)	3276.8 (A'', 0.4)
2.3 $p-C_2B_8H_8$ $(N\equiv N)_2^{+2}$	89.3 (A', 0.0)	145.5 (A', 0.4)	355.9 (A'', 3.0)	478.9 (A', 3.7)
	558.8 (A'', 2.5)	633.4 (A', 1.7)	677.2 (A', 7.1)	735.9 (A', 6.4)
	848.2 (A', 11.0)	943.1 (A', 2.3)	951.5 (A'', 1.0)	1028.3 (A', 3.3)
	1114.9 (A', 10.3)	1175.8 (A', 35.8)	1175.8 (A', 35.8)	2350.8 (A', 4.5)
	2791.5 (A', 1.6)	2797.6 (A'', 1.0)	2797.8 (A', 0.9)	2802.2 (A', 0.2)
	2805.6 (A'', 0.3)	2810.8 (A', 0.4)	3253.5 (A', 55.1)	3276.6 (A', 61.6)

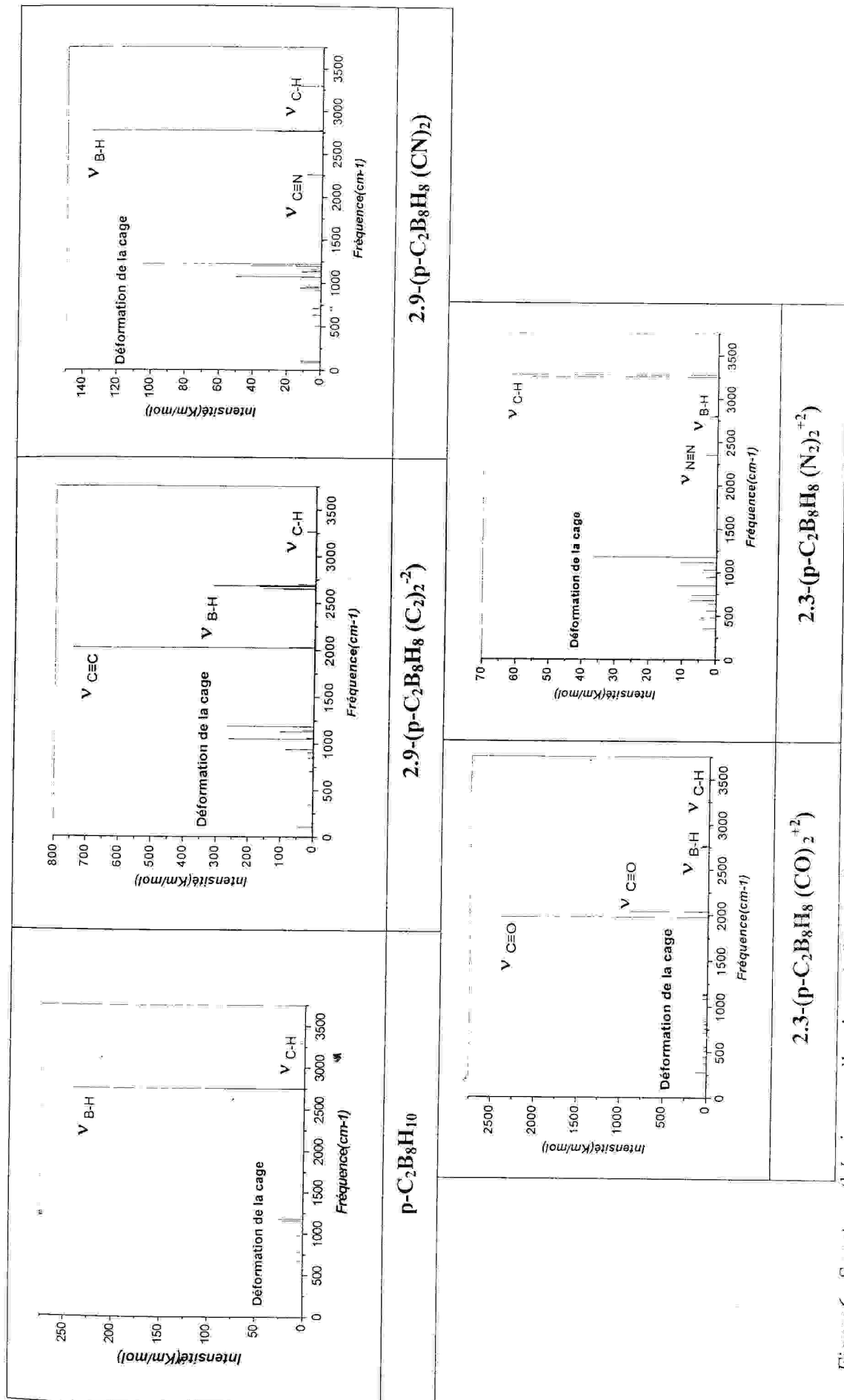


Figure 6 : Spectres théoriques vibrationnels IR du clusters  $p-C_2B_8H_{10}$  et  $(p-C_2B_{10}H_8 (L)_2^{+2})$  avec les substituants ( $L \equiv C_2^{-2}, CN^-, CO$  et  $N_2$ ).

**III. 3- Analyse de charge Mulliken :**

Nous avons consigné les valeurs des charges nettes de Mulliken de l'espèce  $p-C_2B_8H_{10}$ , dans le tableau 8. Nous pouvons remarquer la diminution des charges positives des atomes de bore qui sont liés directement aux substituants, la valeur la plus importante est enregistrée pour l'espèce  $2.3-(p-C_2B_8H_8(N_2)_2^{+2})$  qui est de +0.389, traduisant ainsi, un transfert d'électron de l'atome de bore vers le substituant  $N_2$ . Notons que, l'augmentation des charges négatives sur les atomes de carbone dans les quatre espèces étudiées, est due essentiellement au transfert des électrons des atomes de bore situés dans les plans carrés vers les orbitales  $\pi$  vacantes des deux atomes de bore.

 Tableau 8: Les charges charge nettes de Mulliken  $P-C_2 B_8H_8(L)_2^{-X}$ 

Atome	Substituant ( $X \equiv Y$ )				
	H	$C_2^{-2}$	$CN^-$	CO	$N_2$
<b>C<sub>1</sub></b>	-0.443	-0.455	-0.455	-0.506	-0.468
<b>B<sub>2</sub></b>	0.071	<b>0.089</b>	<b>0.206</b>	<b>0.120</b>	<b>0.389</b>
<b>B<sub>3</sub></b>	0.071	0.045	0.058	<b>0.120</b>	<b>0.389</b>
<b>B<sub>4</sub></b>	0.071	<b>0.080</b>	<b>0.083</b>	0.055	0.078
<b>B<sub>5</sub></b>	0.071	0.080	0.083	0.068	0.078
<b>B<sub>6</sub></b>	0.071	0.045	0.058	0.114	0.071
<b>B<sub>7</sub></b>	0.071	0.113	0.092	0.068	0.078
<b>B<sub>8</sub></b>	0.071	0.113	0.092	0.095	0.091
<b>B<sub>9</sub></b>	0.071	<b>0.089</b>	<b>0.206</b>	0.055	0.078
<b>C<sub>10</sub></b>	-0.443	-0.455	-0.455	-0.480	-0.451
<b>H<sub>11</sub></b>	0.172	-	-	-0.004	0.132
<b>H<sub>12</sub></b>	-0.004	-0.102	0.022	-	-
<b>H<sub>13</sub></b>	-0.004	-0.093	0.029	-	-
<b>H<sub>14</sub></b>	-0.004	-0.093	0.029	-0.004	0.132
<b>H<sub>15</sub></b>	-0.004	-0.102	0.022	-0.007	0.129
<b>H<sub>16</sub></b>	-0.004	-0.110	0.019	-0.022	0.135
<b>H<sub>17</sub></b>	-0.004	-0.110	0.019	-0.007	0.129
<b>H<sub>18</sub></b>	-0.004	0.101	0.197	-0.019	0.127
<b>H<sub>19</sub></b>	-0.004	-	-	0.158	0.285
<b>H<sub>20</sub></b>	0.172	0.101	0.197	0.158	0.285

# Bibliographie

- [1]Piotr, Kaszynski, Serhii Pakhomov, Victor, G.Young, Jr.collect Czech., *hem .commun.* (Vol.67), **2002**, 1061.
- [2] Schleyer. P. v. R, Najafian. K., *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3454.
- [3] Burdett. J. K, Einsenstein. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**,117, 11939-11945.
- [4] Haubold .W,Keller.W, Sawitzki.G., *Angew Chem. Int. Ed. Engl*, **1988**, 27 925.
- [5] Salam. A, Deleuze. M. S, François. J. -P., *Chem. Phys.*, **2001**,271, 17-30.
- [6](a) Jensen J. O, *Spectrochimica.Acta Part A*,**2003**, 59 2049-2061; (b)Ibid, **2004**, 60,57-76.
- [7]Hannan .R. B, Collin.R .L, *Acta Crystallogr* .**1953**, 6,350.
- [8]Pakhomov .S, Kaszynski .P, Young.V .G. Jr., *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2243.
- [9] Fox. M .A, Haward. J .A .K, Moloney.J .M, Wade .K, *Chem .Commun.***1988**, 2487.
- [10]Whelan .T, Brint .P, Spalding .T .R, McDonald .W. S, Liloyd .D .R., *J .Chem.5434. Soc. Dalton Trans* .**1982**, 2469.
- [11] Grimes.R. N., *Carboranes, Academic PES: New York*, **1970**.
- [12]Leites.L. A, Kurbakova.A.P, Kansky.M. M,Gaft.Yu.L,Zakharova. I.A,Kuznetsov.T,*Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1983**, 2284.
- [13]Hertler .W .R, Knoth .W .H, Muetteties.E .L, *J. Am .Chem. Soc* .**1964**, 86.
- [14] Knoth.W. H., *J .Am . Chem* .**1966**, 88,935.
- [15]Adcock .W, Butt.G, KoK.G .B, Marriott .S, Topsom.R. D., *J .Org .Chem* .**1985**, 50, 2551.
- [16]] Kompan.O.E,Antipin.M.Yu,Struchkov.Yu.J,Mikhailov.I.E,Dushenko.G.A,Olekhnovich L .P, Minikin. V.I., *J .Org .Chem U.R.R.S.* **1985** ,21, 1859.
- [17] Jotham.R.W,Reynolds.D. J., *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 3181.
- [18]Leites.L.A,Vinogradova.L.E,Bukalov.S.S,Alexanyan.V.T,Rys.E.T,Kalinin.V.N,Zakharki L. I.,*Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 1985.
- [19] Leites.L. A,Bukalov.S. S, *Izu.\*Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim.* **1989**, 2263.
- [20]Khlifi.M, Paillous.P,Bruston.P, Guillemin.J.C,Bénilan.Y,Daoudi.A,Raulin.F,*Spectrochim. Acta .Part A.* **1997**, 53,707.
- [21]Knoth.W.H, Sauer.J.C, Balthis.J.H, Miller.H.C, Muetteties .E .L.,*J.Am.Chem. Soc.***1967**, 89;4842.

# conclusion générale

## conclusion générale

L'étude théorique effectuée sur les clusters boranes et carboranes, a été réalisée au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT/ B3LYP, en utilisant les fonctions des bases 6-31G,6-31G\* et CC-PVDZ, a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Que la stabilité des composés (*Hexa-borane*)  $B_6H_6^{-2}$ , (*Hexa-monocarborane*)  $CB_5H_6^-$  et (*1.6 Dicarb-closo-hexaborane*)  $1.6-C_2B_4H_6$ , est en relation avec la symétrie des structures  $a (O_h)$ ,  $a' (C_{2v})$ ,  $a'' (D_{4h})$   $b, b', b'' (C_3)$  et  $c, c', c'' (C_1)$ . Ainsi que, l'optimisation des géométries aux des niveaux différents des bases 6-31G, 6-31G\* et CC-PVDZ, montrent que les espèces  $a$ ,  $a'$  et  $a''$  sont les plus stables. L'étude des propriétés électroniques et vibrationnelles, peuvent être un facteur additionnel pour expliquer la stabilité de ces espèces. Les spectres de vibration des composés boranes et carboranes ayant de haute symétrie, sont simples. les fréquences de vibration calculées sont plus proches de celles trouvées expérimentalements.

-L'étude de la stabilité des géométries des composés de formule générale  $B_6H_4(L)_2^{-x}$ ,  $CB_5H_4(L)_2^{-x}$  et  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$  où  $L=F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$  obtenus à l'issue de la substitution sur les différentes positions (1.2, 2.3, 2.4 et 1.6), les charges nettes de Mulliken, que la substitution par  $F^-$  et  $NH_2^-$  favorises les positions équatoriales. Cependant, les substitutions par  $NO_2^-$  et  $CN^-$  favorisent les positions axiales (bore-bore). Ces bases influent notamment sur la longueur de la liaison  $B_L-B_L$ , le sens de la donation électronique peut être établie selon l'ordre croissant suivant  $F^- < CN^- < NH_2^- < NO_2^-$  pour  $B_6H_4(L)_2^{-x}$  et dans l'ordre  $F^- < NH_2^- < CN^- < NO_2^-$  pour les espèces  $CB_5H_4(L)_2^{-x}$  et  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$ .

- Dans ce travail nous avons aussi montré l'influence de la triple liaison sur les clusters  $B_{10}H_8(X\equiv Y)_2^{-x}$  et  $p-C_2B_8H_8(X\equiv Y)_2^{-x}$ , avec les bases faibles ( $X\equiv Y = C_2^{-2}, CN^-, CO$  et  $N_2$ ) sur différentes positions (1.10, 2.3, 2.4, 2.6 et 2.9). Nos calculs théoriques ont montré que, les substituants ( $C_2^{-2}, CN^-, CO$  et  $N_2$ ) favorisent les positions para avec  $B_{10}H_8(X\equiv Y)_2^{-x}$ , en donnant deux modèles stables de formule générale  $2.3(p-C_2B_8H_8(X\equiv Y)_2^{-x})$  avec les substituants  $CO$  et  $N_2$ ,  $2.9(p-C_2B_8H_8(X\equiv Y)_2^{-x})$  pour ( $C_2^{-2}$  et  $CN^-$ ). A cet effet, la prévision de la stabilité des différentes géométries est confirmée aussi, par les charges nettes de Mulliken qui traduisent la préférence de la substitution sur les atomes bore que (*Bore-Carbone*) ou (*Carbone-Carbone*). Enfin les valeurs obtenues

## Conclusion générale

pour les fréquences de vibration et leurs intensités, sont généralement proches de celles trouvées expérimentalement.

# Annexe

## Abréviations

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

**HF** : Hartree-Fock

**EHT** : Théorie de Huckel généralisée improprement appelée Théorie de Huckel étendue (*de l'anglais Extended Huckel Theory*).

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

**HOMO** : Orbitale la plus Haute Occupée (de l'anglais the Highest Occupied Molecular Orbital)

**LUMO** : Orbitale la plus Basse Vacante (de l'anglais the Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

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

**PES** : Théorie des Paires d'électrons de Squelette.

**EVC** : Electrons de Valence du Cluster.

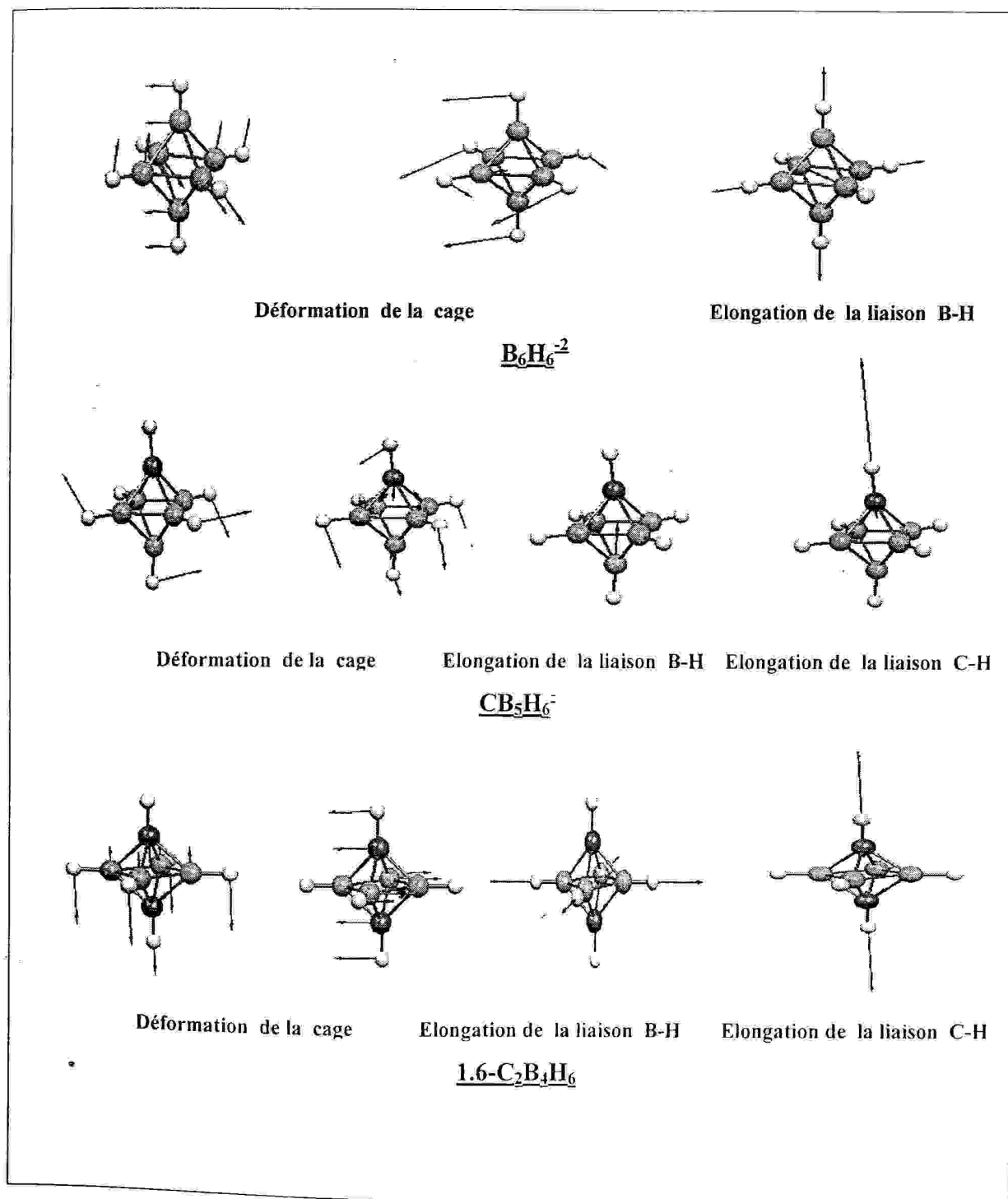
**OM** : Orbitale Moléculaire

**OA** : Orbitale Atomique

**OF** : Orbitale Frontière

## Quelques Précisions sur les Modes de Vibration

Afin de rendre plus compréhensible pour les modes de vibration des différentes espèces  $B_6H_6^{-2}$ ,  $CB_5H_6^-$  et  $1.6-C_2B_4H_6$ . Nous avons illustré ici quelques modes de vibration.



## Résumé :

Ce mémoire rapporte travaux de chimie théoriques les différentes études ont été effectuées. au moyen de la méthode DFT sur les composés boranes et organoboranes ayant des structures moléculaires sous forme de polyèdres. Pour mener à bien nos études théoriques sur les espèces  $B_6H_6^{-2}$ ,  $CB_5H_6^-$  et  $1.6-C_2B_4H_6$ , nous avons utilisé trois bases de calculs 6-31G, 6-31G\* et CC-PVDZ à l'aide du logiciel Gaussian 98.

L'optimisation de géométries des espèces  $B_6H_6^{-2}$ ,  $CB_5H_6^-$  et  $1.6-C_2B_4H_6$  a montré que, les espèces de plus haute symétries sont les plus stables. Par suite, nous avons étudié la stabilité relative des clusters  $B_6H_6^{-2}$ ,  $CB_5H_6^-$  et  $1.6-C_2B_4H_6$  pour différentes positions sur la cage du cluster, en particulier les positions 1.2, 2.3, 2.4 et 1.6 avec des substituants nucléophiles suivants  $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ , ceci a conduit des composés de formule générale  $B_6H_4(L)_2^{-x}$ ,  $CB_5H_4(L)_2^{-x}$  et  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$ . De la même manière, les études effectuées sur les clusters boranes et carboranes  $B_{10}H_{10}^{-2}$  et  $p-C_2B_8H_{10}$  pour différentes positions sur la cage cluster avec les substituants suivant  $L \equiv C_2^{-2}$ ,  $CN^-$ ,  $CO$  et  $N_2$ , ont montré que les espèces étudiées sont très stables.

## Abstract:

This memory present a theoretical study of compounds having molecular structures of polyhedrons, study of species  $B_6H_6^{-2}$ ,  $CB_5H_6^-$  and  $1.6-C_2B_4H_6$ ,  $B_{10}H_{10}^{-2}$  and  $p-C_2B_8H_{10}$  by using the density functional theory DFT, by employing the hybrid functional B3LYP with the three bases for calculations 6-31G, 6-31G\* and CC-PVDZ using Gaussian 98 package.

In the first time, we have studied species  $B_6H_6^{-2}$ ,  $CB_5H_6^-$  and  $C_2B_4H_6$  for various symmetry, the optimization of geometrical watch which the geometry of high symmetry are most stable that other symmetries. We have study the relative stability of the clusters boranes and carboranes for various positions on the cluster cage 1.2, 2.3, 2.4 and 1.6 with the nucleophilic following substituents  $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  and  $CN^-$ , this lead compounds of general formula  $B_6H_4(L)_2^{-x}$ ,  $CB_5H_4(L)_2^{-x}$  and  $1.6-C_2B_4H_4(L)_2^{-x}$ . In last the chapter, is presented the study of stability of boranes and carboranes  $B_{10}H_{10}^{-2}$ ,  $p-C_2B_8H_{10}$  for various positions on the cluster cage with the substituents according to  $L \equiv C_2^{-2}$ ,  $CN^-$ ,  $CO$  and  $N_2$  showed that the species study are very stable.

## الملخص:

يتضمن العمل المعروض بالمنكرة إلى هدف دراسة مركبات البوران والكريوران والتي تأخذ في الغالب الشكل العنقودي وفي دراستنا للمركبات التالية:  $B_6H_6^{-2}$ ,  $CB_5H_6^-$ ,  $1.6C_2B_4H_6$ ,  $B_{10}H_{10}^{-2}$  و  $p-C_2B_8H_{10}$  استعملنا النظرية الخاصة بدلالة الكثافة عن طريق النظرية المهجنة وقواعد الحسابات 6-31G\*, 6-31G و cc-pvdz، ولهذا الغرض استعملنا برنامج الغوصيان 98.

تطرقنا في أول الأمر إلى دراسة المركبات العنقودية  $B_6H_6^{-2}$ ,  $CB_5H_6^-$ ,  $1.6C_2B_4H_6$  على مستويات مختلفة من التناظر التي سمحت لنا بتحديد المتماكبات الأكثر استقرارا.

وباستعمالنا نتائج الجزء السابق قمنا باستبدال ذرتي الهيدروجين في الجزيئات العنقودية بمستبدلات قاعدية في مواضع مختلفة 1.2, 2.3, 2.4 و 1.6 ( $L \equiv F^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NO_2^-$  et  $CN^-$ ). والتي تقودنا إلى استنتاج الصيغ العامة التالية:



وأخيرا قمنا بدراسة المركبين  $B_{10}H_{10}^{-2}$  و  $p-C_2B_8H_{10}$  من أجل مواضع مختلفة و هذا باستعمالنا مستبدلات تتميز بالرابطة الثلاثية: ( $X \equiv Y: C_2^{-2}, CN^-, CO, N_2$ ).