

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

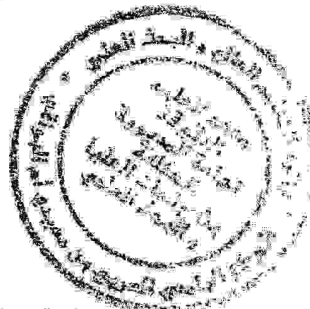
CENTRE UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI OUM -EL -BOUAGHI  
INSTITUT DES SCIENCES EXACTES

N° d'ordre :

Série :



DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister

Spécialité : chimie

Option : chimie inorganique et de l'état solide

Intitulé :

1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> exp: ch: 13A - 13S

Etude des effets électronique dans les clusters closo-  
monocarba dodecaboranes

Par

ANAK BARKAHEM

Soutenu le : 25 /06 /2005

Composition du jury :

A. Bouchemma

S.E Bouaoud

A. Ferhati

B. Zouchoune

M.C

Prof

M.C

M.C

C.U.Oum-El-Bouaghi

Université Mentouri Constantine

Université Batna

C.U.Oum-El-Bouaghi

Président

Examineur

Examineur

Rapporteur

06/A27

## Dédicaces

A dieu le tout puissant qui m'éclaire le bon chemin ce qui  
me semble, flou et sombre

Je dédie ce mémoire :

A mes parents

Mes frères et sœurs

Mes nièces et neveux

Et tous ceux que j'aime et j'estime

## **Remerciements**

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et des Mesures Physico-chimiques, de l' Université Mentouri (Constantine).*

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.*

*B. Zouchoune a dirigé ce travail pendant presque deux ans, et je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir fait découvrir ce passionnant sujet, ainsi que pour son enthousiasme. Il a toujours su m'encourager et sans oublier ses sincères suggestions.*

*J'adresse mes vifs remerciements à monsieur A. Bouchemma, maître de conférence à centre universitaire Oum- El- Bouaghi, auprès de qui j'ai appris et qui me fait aujourd'hui l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie monsieur S.E Bouaoud Professeur de l' Université Mentouri (Constantine) qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à monsieur A.Ferhati maître de conférence à l'université de Batna pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Que mes camarades du laboratoire Hanene, Saber , saida et sonia trouve ici l'expression de mes considérations les plus distingués.*

*En fin, je tiens à remercier tous mes amis qui m'ont encouragé par leur réconfort dans mes moment les plus difficiles, pour la genttisse qu'ils m'ont témoigné et pour l'ambiance qu'ils ont su créer.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Mr Abdelatif Messaoudi et Melle Amina amine Khoudja pour son aide et sa compréhension.*

*Merci ...*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	2
Références	4
<b><i>PREMIER CHAPITRE :</i></b>	5
<b>Première partie : Méthode de calculs quantiques</b>	
Introduction	6
1. L'approximation de born-oppenheimer	6
2. La méthode de Hartree-Fock	7
3. la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
3.1 Fondements de la théorie	8
3.2 Les théorèmes de Hoherberg et kohn	10
3.3 Formulation de la recherche par contrainte	13
3.4 La méthodologie de kohn-sham	14
3.5 L'approximation locale LDA	17
3.6 L'approximation des gradients généralisés GGA	18
3.7 Conclusion	20
4. Les fonctions de base utilisées dans l'approximation LCAO-MO	20
Références	32
<b>Deuxième partie : Introduction à la chimie des clusters</b>	
I. Introduction	24
I.1 Les clusters boranes	24
I.2 Les carboranes	25
II. Les différentes géométries	26
III .Règles de comptage électronique des modèles délocalisés	28
VI.1. La théorie PSEP	29
VI.2. Extension de cette théorie aux clusters mixtes organométalliques	30
VI.3. Limites et extension de la théorie PSEP	31

Références	33
<b>DEUXIEME CHAPITRE :</b>	<b>35</b>
<b>Structure électronique des clusters <math>B_{12}H_{12}^{2-}</math> et <math>CB_{11}H_{12}^-</math></b>	
Introduction	36
I. La stabilité du cluster closododécaboranes $B_{12}H_{12}^{2-}$	37
II. La stabilité du cluster $CB_{11}H_{12}^-$	42
III. Analyse qualitative du composé $B_{12}H_{12}^{2-}$ et $CB_{11}H_{12}^-$	44
IV. L'optimisation du composé $CB_{11}H_{12}^-$	46
V. Analyse des charges de Mulliken	47
VI. Caractérisation spectroscopique	49
Références	52
<b>TROISIEME CHAPITRE :</b>	<b>53</b>
<b>Etude théorique des clusters substitués de formule <math>CB_{11}H_{12-m}X_m^-</math></b>	
Introduction	54
I. Influence électronique de la mono substitution sur le cluster $CB_{11}H_{12}^-$	54
II. Influence électronique de la di substitution sur le cluster $CB_{11}H_{12}^-$	58
II. a. La di-substitution (carbone/bore)	58
II. b. La di-substitution (bore/bore)	66
III. Classification du cluster $CB_{10}H_{12-m}X_m^-$	72
Références	73
<b>QUATRIEME CHAPITRE :</b>	<b>74</b>
<b>Etude théorique des clusters substitués de formule <math>CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2</math></b>	
Introduction	75
I.1. L'optimisation des clusters $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2$	75
I.2. Structure électronique du cluster $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2$	77
I.3. Les propriétés vibrationnelle du cluster $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2$	79

I.4. Les charges Mulliken	81
II. La stabilité du clusters $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2$ substitué sur les sites de bore	82
III. L'influence de la triple liaison sur le cluster $CB_{11}H_{12}^-$	86
Références	87

**CONCLUSION GENERALE** 89

**ANNEX.**

### Introduction générale

Les boranes forment une partie très importante des clusters. Ils sont connus pour leur diversité structurale ; ce sont des clusters formant des cages polyédriques. Alfred Stock a initié ses travaux sur les boranes en 1909 [2], sa première publication sur les hydrides du bore a eu lieu en 1912. En 1954 Lipscomb et ses collaborateurs [3] ont présenté leur célèbre formalisme de liaisons à deux électrons/trois centres. En d'autres termes, une paire d'électrons peut lier trois atomes dans un environnement triangulaire. Ainsi que les boranes sont décrits comme des déficitaires en électrons. En 1976 Lipscomb a eu le prix Nobel en chimie pour ses travaux sur la structure des boranes qui a résolu les problèmes de la liaison chimique pour les espèces déficitaires en électrons [4].

Les carboranes, connus depuis les années 60, ce sont des composés dérivés des clusters boranes avec un ou plusieurs sommets polyédriques remplacés par des atomes de carbone [5]. Les premiers carboranes synthétisés sont :  $C_2B_3H_5$ ,  $C_2B_4H_6$  et  $C_2B_5H_7$  [6].

Les travaux qui seront exposés dans ce mémoire s'articulent autour du cluster monocarba-dodecaborane ( $CB_{11}H_{12}^-$ ), présenté pour la première fois en 1986 comme un mono-anion [7]. Le but essentiel de cette étude est l'optimisation de la géométrie, détermination des sites les plus réactifs, détermination des propriétés électroniques, ainsi que l'intérêt pratique de ces espèces en utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode hybride B3LYP avec plusieurs bases. Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

**Le premier chapitre** traite dans sa première partie les méthodes de calculs. Il est consacré à des notions fondamentales de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en précisant leur domaine d'application, elle comprend plusieurs approches, en l'occurrence LDA, GGA et la méthode hybride B3LYP. Aussi la méthode Hartree-Fock, cette connaissance a été employée pour des investigations spécifiques et pour définir la limite de la confiance en résultats.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons présenté des notions fondamentales sur les clusters boranes (Historique, les différentes classes des boranes...) et les carboranes avec la considération d'une étude spécifique sur le monocarba-dodecaborane. Un bref aperçu sur les règles de comptage électronique a été accordé dans cette partie.

**Le deuxième chapitre** est consacré à l'étude d'optimisation de la géométrie des clusters  $B_{12}H_{12}^{2-}$  et  $CB_{11}H_{12}^-$  l'étude de ces clusters est caractérisée par une analyse qualitative par la méthode EHT à l'aide d'un diagramme de Walsh qui prédit la quelle des symétries du cluster est la plus stable, cette stabilité est confirmée par une analyse des énergies obtenues

## Introduction Générale

---

par la méthode fonctionnelle de la densité DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP avec les trois bases 6-31G, -31G\* et cc-pvDZ, afin de déterminer la géométrie la plus stable, nous avons présenté également les paramètres géométrique et la structure électronique....

**Troisième chapitre** consiste en substitution de deux atomes d'hydrogènes par des substituants basiques selon les positions ortho, méta et para, cette étude basé sur l'analyse énergétique, pour connaître l'isomère le plus stable, en premier lieu la substitution à été faite sur site bore et carbone, par la suite sur sites bore. L'optimisation de la géométrie basée sur la classification d'énergie minimale donne par des calculs en méthode B3LYP, avec les trois bases. Ainsi que les charges Mulliken, la structure électronique et les propriétés vibrationnelles pour chaque isomère.

**Quatrième chapitre** Présente la substitution de deux atomes d'hydrogène par des substituants présentant une triple liaison, cette étude consiste en une comparaison de l'effet de la substitution sur les trois positions ortho, méta et para. L'optimisation de la géométrie au niveau B3LYP la base utilisé 6-31G\*, on choisi cette base car elle donne le minimum d'énergie comparant avec les autre base utilisé dans cette mémoire, après avoir l'isomère le plus stable nos calcul limité sur l'optimisation de la géométrie (distances, énergie, écart énergétique), la structure électronique, l'analyse de charge Mulliken, les propriété vibrationnelle.

Au cours de la réalisation de ce mémoire nous avons utilisé logiciel de calcul : Gaussian 98[8].

### Références :

- [1] J.P. Collman, *J. Organomet. Chem.*, **200**, 1980, pp 79-85.
- [2] N. N. Greenwood, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 49-57.
- [3] W. H. Eberhardt, B. Crawford, Jr., W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 989-1001.
- [4] <http://nobelprizes.com/nobel/chemistry/chemistry.html>
- [5] B. Štíbr, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 225-250.
- [6] R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119-1152.
- [7] Shelly, K.; Reed, C. A.; Lee Y. J.; Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3117-3118.
- [8] Frisch. M.; Trucks. G.; Pople. J. A. Gaussian98, Revision A.7. Gaussian, Inc., Pittsburgh (PA) **1998**.

*Premier chapitre :*

*Première partie : Méthodes de calculs quantiques*  
*Deuxième partie : Introduction à la chimie des clusters*

## INTRODUCTION :

On distingue traditionnellement les **méthodes semi-empiriques** et les **méthodes ab initio**. Dans les méthodes **semi-empiriques**, des paramètres sont ajustés, d'une manière plus ou moins sophistiquée, avec des résultats expérimentaux spécifiques de la physique et de la chimie moléculaire (par exemple, des énergies d'ionisation, des paramètres géométriques expérimentaux, etc.). Dans les méthodes **ab initio**, aucun paramètre expérimental spécifique à la chimie n'est utilisé, on utilise uniquement les lois fondamentales de la mécanique quantique. Celles-ci ont été, il est vrai, induites *in fine* par l'expérience, mais on ne se place pas au même niveau épistémologique. Comme on ne sait pas résoudre exactement l'équation de Schrödinger à  $N$  corps, on est forcé d'introduire faire des approximations. Une classe de méthodes dites DFT (Density Functional Theory) se situe suivant les opinions, parmi les méthodes *ab initio* ou les méthodes semi-empiriques. Les méthodes DFT font actuellement l'objet d'un grand développement.

### 1. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation effectuée consiste en la séparation les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer, cela revient donc à résoudre les mouvement des électrons dans un champ de noyaux fixes d'où l'hamiltonien  $H$  devient  $H_{elec}$ .

$$H_{elec} = -\sum_{u=1}^{2N} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_u - \sum_{u=1}^{2N} \sum_{\rho=1}^k \frac{KZ_{\alpha} e^2}{r_{u\rho}} + \sum_{u<v} \frac{K e^2}{r_{uv}} \dots\dots(1)$$

A partir de l'hamiltonien électronique équation (1) on peut estimer l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde.

### 2. la méthode Hartree Fock

La méthode Hartree Fock (HF) consiste à recherche les meilleures fonctions spatiales  $\varphi(\mu)$  qui rendent  $W$  le plus faible possible.

$$W = \frac{\int_D \psi^* H \psi \, d\tau}{\int_D \psi^* \psi \, d\tau} > E_0 \dots\dots(2)$$

On se limite à des systèmes à couche fermée (Closed shell) ou Hartree-Fock restreint (RHF) c'est-à-dire n'ayant pas d'électrons célibataires, c'est l'approche la plus courante pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Dans l'équation (1) l'hamiltonien électronique est associé à un système de 2N électrons et K noyaux, pour simplifier le terme dans  $H_{elec}$  on peut définir l'opérateur mono-électronique  $h(u)$  :

$$h(u) = -\sum_{u=1}^{2N} \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_u + \sum_{p=1}^k \frac{Z_p e^2}{r_{up}} \right) \dots \dots \dots (3)$$

$H_{elec}$  est donc :

$$H_{elec} = h(u) + \sum_{u < v} \frac{K e^2}{r_{uv}} \dots \dots \dots (4)$$

La répulsion nucléaire est donnée par :

$$V_{NN} = \sum_{\alpha=1}^k \sum_{\alpha < \beta}^k K \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} \dots \dots \dots (5)$$

Pour une géométrie fixe ce terme est constant, cette constance est due à l'approximation de Born-Oppenheimer (positions fixes des noyaux)[1].

La minimisation de W conduit à la recherche des solutions des pseudo-équations aux valeurs propres d'un opérateur F mono-électronique:

$$F(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1) \dots \dots \dots (6)$$

Avec  $i = 1, 2, 3, \dots$

F est l'opérateur de fock  $\varepsilon_i$  la valeur propre de cet opérateur.

La résolution de l'équation de Hartree fock [2] se fait par une procédure itérative dite : procédure du champ auto-cohérent ou SCF (Self Consistent Field) [3].

Dans notre recherche des fonctions propre de  $F^{(0)}$ , que nous noterons  $\psi_i(1)$  permet d'élaborer un nouvel opérateur  $F^{(1)}$  dont nous recherchons les fonctions.

Le processus se répète ainsi jusqu'à ce que la différence entre les fonctions  $|\psi^{(n)}_i(1)|$  à l'itération  $n$  et celle à l'itération  $n-1$  soit inférieure à une quantité seuil fixée à l'avance, on dit que l'auto-cohérence du processus est alors atteinte, cela constitue une seconde approximation

### 3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

#### 3.1 Fondements de la théorie :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui énonce que les propriétés électroniques peut être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [4]. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [5], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(r)]$  associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [6] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations mono électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe définie. En d'autres termes, c'est une fonction de fonction. La notation d'une fonctionnelle est  $F[f(r)]$ , où  $r$  est une variable de la fonction  $f$ . La dérivée fonctionnelle est la quantité  $\frac{\delta F}{\delta f}$  telle que :

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} dr + \dots (7)$$

L'équation (7) représente la série coupée jusqu'au terme linéaire de  $\delta\rho$ . Comme il va l'être vu plus avant, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique d'un système et le potentiel externe  $v(r)$ . La densité électronique  $\rho(r)$  constitue la grandeur fondamentale de la DFT, et les termes de l'hamiltonien électronique équation (8) peuvent s'écrire en fonction de matrices densité, grandeurs qui généralisent la notion de densité électronique.

$$He = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} \dots (8)$$

La densité électronique  $\rho(r_1)$  de l'électron 1, de coordonnées  $r_1$ , est en fait l'élément diagonal d'une matrice densité  $\rho_1(r_1', r_1)$ . Si  $\psi$  est la spin-orbitale donnant la densité  $\rho(r_1)$ , on peut alors calculer  $\rho(r_1)$  d'après l'expression :

$$\rho(r_1) = \rho_1(r_1, r_1) = N \int \dots \int |\psi|^2 ds_1 \dots ds_N dr_2 \dots dr_N \dots (9)$$

Où les  $s_i$  sont les coordonnées de spin et les  $r_i$  sont les coordonnées d'espace.  $\rho_1$  est donc une « matrice densité d'ordre 1 » [7].

De la même manière, on définit une « matrice densité d'ordre 2 »  $\rho_2(r_1', r_2', r_1 r_2)$  dont l'élément de matrice diagonal est  $\rho_2(r_1 r_2, r_1 r_2) = \rho_2(r_1 r_2)$  et dont l'expression est :

$$\rho_2(r_1', r_2', r_1 r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int |\psi|^2 ds_1 ds_2 dr_3 \dots dr_N \dots (10)$$

Il est important de noter que l'intégrale sur tout l'espace de  $\rho(r_1)$  donne le nombre d'électrons  $N$  total du système, tandis que la matrice densité d'ordre 2 intègre sur le nombre de paires d'électrons  $\frac{N(N-1)}{2}$

Plus généralement, on peut construire une matrice que nous appellerons matrice densité d'ordre  $p$ , et telle que :

$$\rho_p(r_1' r_2' \dots r_p', r_1 r_2 \dots r_p) = \binom{N}{p} \int \dots \int \rho_N(r_1' r_2' \dots r_N', r_1 r_2 \dots r_N) dr_{p+1} \dots dr_N \dots (11)$$

Où  $\binom{N}{p}$  correspond au coefficient binomial.

Dans le cadre de la description des propriétés régies par des interactions interélectroniques, les matrices densité d'ordre 1 et 2 suffisent. Avec ces nouvelles grandeurs il est maintenant possible de réécrire chacun des composants d'énergie provenant de l'hamiltonien (8):

$$T[\rho_1] = \int \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \rho_1(r_1', r_1) \right]_{r_1' = r_1} dr_1$$

$$V_{ne}[\rho] = \int v(r) \rho(r) dr$$

$$V_{ee} : J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2$$

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1, r_2) \rho_1(r_2, r_1) dr_1 dr_2$$

On constate que le terme  $V_{ee}[\rho]$  est composé de deux parties; la première correspond à l'interaction coulombienne classique  $J[\rho]$ , et la seconde partie dite non-classique est appelée « énergie d'échange et de corrélation ».

### 3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [5] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

#### 3.2.1 Premier théorème

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien  $H$ , le potentiel externe  $v(r)$  est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique  $\rho(r)$  du système. Comme  $\rho(r)$  détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que  $\rho(r)$  est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres  $\Psi$  de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si  $N$  est le nombre d'électrons du système, on a :

$$\int \rho(r) dr = N$$

Connaissant la densité électronique  $\rho(r)$  d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale  $E_v[\rho]$ . Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(r) dr + V_{ee}[\rho] = \int \rho V(r) dr + F_{HK}[\rho] \dots (12)$$

Où  $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{HK}[\rho]$  est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de  $F_{HK}[\rho]$  permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

### 3.2.2 Deuxième théorème

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie  $E_v[\rho]$ . Pour une densité électronique d'essai,  $\tilde{\rho}(r)$ , telle que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  et,  $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$  on a toujours  $E_v[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}]$ .

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que  $E_v[\rho]$  admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_v = \int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} d\rho dr = 0$$

La relation  $\delta E_v = 0$  est donc vérifiée si :  $\frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser  $E_v[\rho]$  avec la contrainte  $\int \rho(r) dr = N$ . On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange. Soit :

$$G[\rho] = \int \rho(r) dr - N$$

La contrainte devient  $G[\rho] = 0$ , et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire  $A[\rho]$  telle que :

$$A[\rho] = E_V[\rho] - \mu G[\rho]$$

où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0$$

soit

$$\delta \left\{ E_V[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de  $A[\rho]$  :

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E_V[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r) dr - N \right] \right\} = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} \left[ \int \rho(r) dr \right] = \frac{\delta E_V}{\delta \rho} - \mu$$

Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de  $\delta A[\rho]$ , il vient :

$$\delta A[\rho] = \int \left[ \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho dr = 0$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = \mu, \dots (13)$$

et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de  $E_V[\rho]$ . D'après les équations (7) et (12), il vient :

$$\frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho}$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (13), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \dots (14)$$

Où la quantité  $\mu$  est appelée « potentiel chimique » du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$ , et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

### 3.3 Formulation de la recherche par contrainte

Calculer la densité électronique de l'état fondamental en connaissant sa fonction d'onde est un problème trivial. Par contre, plusieurs fonctions d'onde différentes peuvent conduire à la même densité. Dès lors, connaissant la densité électronique de l'état fondamental, comment trouver la fonction d'onde correspondante ?

La réponse est donnée par la recherche par contrainte établie par Levy [8] qui généralise le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn. Le principe variationnel établit que :

$$E = \min_{\psi} \langle \psi | H | \psi \rangle$$

Cette minimisation peut être réalisée en deux temps :

$$E = \min_{\rho} \left[ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \right]$$

Ainsi, on cherche les fonctions d'onde conduisant à cette densité et minimisant l'énergie parmi toutes les densités électroniques. On montre alors que le problème peut s'exprimer en fonction de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn :

$$E = \min_{\rho} \left[ \int V(r) \rho(r) dr + F[\rho] \right]$$

avec :

$$F[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle$$

où  $V_{ee}$  est l'énergie d'interaction interélectronique. La relation ci-dessus propose une recherche par contrainte de la densité électronique : la recherche de la fonction d'onde de l'état fondamental se fait uniquement parmi les fonctions d'onde conduisant à la densité  $\rho$ . Par conséquent, la fonctionnelle  $F$  minimise la valeur moyenne des opérateurs d'énergie  $T+V_{ee}$  pour toutes les fonctions d'essai  $\Psi$  décrivant la densité  $\rho$ .

### 3.4 La méthodologie de Kohn-Sham

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique  $T[\rho]$  et une composante d'énergie potentielle  $V_{ee}[\rho]$ . Cette dernière peut, comme il l'a déjà été dit, elle-même se scinder en une partie classique (la répulsion coulombienne), notée  $J[\rho]$ , et une partie d'origine quantique,  $K[\rho]$ . Thomas et Fermi avaient proposé une approximation de  $T[\rho]$ , mais celle-ci, comme il l'a été dit, s'est révélée être insuffisante pour décrire de manière satisfaisante l'énergie cinétique des systèmes électroniques. Kohn et Sham ont proposé en 1965 [6] de calculer une énergie cinétique approchée  $T_s[\rho]$  en introduisant les orbitales.

Cette méthode, plus indirecte, est donc basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique ; une faible correction étant apportée dans un second temps. La formulation exacte de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est

la suivante :

$$T = \sum_i^N n_i \langle \psi_i^* | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle$$

où les  $\psi_i$  sont les spin-orbitales naturelles du système et  $n_i$  est leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition  $0 \leq n_i \leq 1$  et selon la théorie de Hohenberg-Kohn, l'énergie cinétique  $T$  est une fonctionnelle de la densité électronique totale donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(r, s)|^2$$

Pour un système où les électrons sont sujets à des interactions, il y a néanmoins un nombre infini de termes dans les expressions de  $T$  et de  $\rho$ .

Ces équations correspondent en fait au cas où  $n_i = 1$  pour  $N$  orbitales, et  $n_i = 0$  pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminantales décrivant un système à  $N$  électrons sans interactions. Afin d'avoir une unique décomposition en termes d'orbitales conduisant à une seule valeur exacte pour  $T_S[\rho]$ , Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression :

$$T_s[\rho] = \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle$$

pour les  $N$  orbitales

la quantité  $T[\rho] - T_s[\rho]$  étant cependant faible.

A priori  $T_s[\rho]$  n'est pas l'énergie cinétique du système étudié ; Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié. Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle  $F[\rho]$  de la manière suivante :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

avec :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

La quantité  $E_{xc}[\rho]$  est appelée « énergie d'échange-corrélation ». L'équation (14) devient

alors :

$$\mu = V_{eff} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

avec le potentiel effectif  $V_{eff}$  :

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{xc}(r) \dots (15)$$

où  $v_{xc}$  est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de  $E_{xc}[\rho]$  par rapport à  $\rho(r)$ . L'équation (15) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un

système d'électrons non-intéragissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de  $v_{\text{eff}}(r)$ .

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \dots (16)$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \dots (17)$$

Pratiquement, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif  $v_{\text{eff}}(r)$ . En injectant  $v_{\text{eff}}(r)$  dans l'expression (16) on obtient une nouvelle densité électronique (17). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général  $V_{\text{eff}}(r)$ . Les théories quantiques vues sont (Hartree, Hartree-Fock et Kohn-Sham) conduisent toutes à un système d'équations mono-électroniques, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, de l'effet dû à l'échange et à la corrélation électronique.

Il faut encore ajouter que le terme  $V_{\text{eff}}(r)$  ne contient pas d'opérateur de spin, et chaque solution pour  $\varepsilon_i$  est doublement dégénérée ; on a donc les deux cas suivants :

$$\begin{cases} \chi_i(r), \alpha(s) \\ \chi_i(r), \beta(s) \end{cases}$$

Pour le cas « closed-shell », on aura :

$$\rho(r) = 2 \cdot \rho^\alpha(r) = 2 \cdot \rho^\beta(r) = 2 \cdot \sum_i^{N/2} |\chi_i(r)|^2$$

Pour un système à couches ouvertes, on aura par contre :

$$\rho(r) = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r) \quad \text{OÙ} \quad \rho(r)^\alpha \neq \rho(r)^\beta$$

Cette condition de *restriction* découle directement de la théorie, alors que dans le cas Hartree-Fock elle était la conséquence de l'approximation orbitale de Hartree. Il faut noter que les orbitales utilisées dans l'équation de Kohn-Sham sont celles conduisant à un minimum pour l'énergie totale et sont obtenues de manière *auto-cohérente*. La signification physique de ces orbitales n'est cependant pas claire ; l'orbitale HOMO permet néanmoins d'obtenir la valeur du potentiel d'ionisation, sur la base du théorème de Janak.

Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes chimiques. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans le cadre de ce formalisme ; les approximations qui vont brièvement être décrites ci-après s'inscrivent dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham.

### 3.5 L'approximation locale LDA

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho) dr \dots (18)$$

où  $\varepsilon_{XC}(\rho)$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange  $\varepsilon_X$  et énergie de corrélation  $\varepsilon_C$ ) telle que :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C$$

on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [9] comme approximation de  $\varepsilon_X$  :

$$K_D[\rho(r)] = C_X \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad \text{Avec} \quad C_X = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [10]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock. On constate cependant qu'en général cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et, par conséquent, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %).

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

### 3.6 L'approximation des gradients généralisés GGA

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (GEA). Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que LDA. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr$$

où  $\varepsilon_{XC}^{GGA}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de  $\varepsilon_{XC}^{GGA}$ .

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [11] et de Perdew et Wang (PW91) [12]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [13], de Lee, Yang et Parr (LYP) [14] et de Perdew et Wang (PW91) [12]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybrides », basées sur le formalisme de la connection adiabatique [15]. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connection adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [16]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [17]. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

Enfin, de nouveaux travaux ont récemment été entrepris afin de développer de nouvelles fonctionnelles *ab initio* sans paramètres. A l'heure actuelle, il n'existe qu'une seule fonctionnelle de ce type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [18], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques.

### 3.7 Conclusion

Les développements théoriques ont permis de faire de la physique quantique appliquée à la chimie un outil indispensable associé à la chimie expérimentale.

Nous avons eu ainsi moyen, de constater qu'au cours des années de développement de la chimie quantique deux voies se sont dégagées ; l'une aborde les problèmes en décrivant les systèmes par une fonction d'onde, l'autre le fait par le biais de sa densité électronique.

Les méthodes DFT souffrent cependant d'un manque de procédures systématiques qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires calculées, ce qui n'est pas le cas avec les calculs *ab initio* pour lesquels il est à priori possible d'augmenter la qualité des résultats en augmentant le niveau de calculs ou la qualité de la base de fonctions. La seule limitation dans le cas *ab initio* étant naturellement liée au temps requis pour effectuer de tels calculs.

Il a été vu que ces deux méthodes peuvent parfois être utilisées conjointement, et il ne serait pas si surprenant que dans un futur proche, ces deux théories donnent naissance à une nouvelle théorie mixte dans laquelle la fonctionnelle d'énergie serait orbitalement dépendante et non plus densité-dépendante [19].

## 4. Les fonctions de base utilisées dans l'approximation LCAO-MO

Comme il l'a été dit, le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs.

On distingue plusieurs types de bases d'orbitales atomiques : pour les *bases minimales* on choisit pour orbitales atomiques celles qui sont effectivement occupées à l'état fondamental du système en y ajoutant les orbitales inoccupées de la couche de valence. Chaque orbitale  $\chi_\mu$  n'est décrite que par une seule fonction (la fonction 1s de l'hydrogène, par exemple).

Les bases étendues sont composées de la base minimale, où chaque orbitale est décrite par deux fonctions, à laquelle sont ajoutées un certain nombre d'orbitales situées au-delà de la couche de valence des différents atomes; celles-ci sont appelées orbitales de polarisation (pour l'hydrogène: 1s, 1s', 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> et 2p<sub>z</sub>).

Les bases de valence ne comprennent quant à elles que les orbitales de la couche de valence de chaque atome et en général une seule fonction de base par orbitale. Les électrons des couches internes (dits électrons de coeur) ne sont pas décrits explicitement dans ce type de base, mais un potentiel reproduit leur effet.

Il semblerait naturel d'utiliser, comme orbitales atomiques, des fonctions de Hartree-Fock obtenues en résolvant l'équation du champ auto-cohérent pour les atomes libres. Leur défaut essentiel est de ne pas posséder de forme analytique, de sorte que le calcul des intégrales moléculaires est considérablement alourdi. Pour ces raisons, on a préféré, historiquement, la base de fonctions de Slater, qui sont de bonnes approximations des orbitales de Hartree et qui s'écrivent dans leur forme générale [20] :

$$\chi_{n,l,m}^s(r, \vartheta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

(n,l,m) sont les nombres quantiques principal, azimutal et magnétique, (r,θ,φ) sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron, α est une constante déterminée à l'aide de règles empiriques, visant à reproduire au mieux le comportement des orbitales hydrogénéoïdes, et  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  sont les harmoniques sphériques des parties angulaires des solutions de l'équation de Schrödinger pour les atomes de type hydrogénéoïdes.

Par rapport aux parties radiales hydrogénéoïdes qui sont de meilleures solutions du problème atomique, les fonctions de Slater ont le désavantage de ne pas avoir de noeuds radiaux et, pour toutes celles de type s (sauf la 1s), d'être nulles à l'origine, ce qui n'est pas le cas des hydrogénéoïdes. On résout pratiquement ces difficultés en utilisant le plus souvent des combinaisons linéaires de fonctions de Slater comme fonctions de bases atomiques, ce qui permet d'obtenir des représentations précises des orbitales atomiques de Hartree-Fock-Roothaan. Toutefois, si l'on construit une base LCAO de ce type pour un calcul moléculaire, le calcul des intégrales biélectroniques sera particulièrement difficile. La raison en est que le produit de deux orbitales de Slater situées sur des centres différents ne peut être exprimé simplement par une seule fonction. On préfère donc en général utiliser des fonctions de Gauss cartésiennes. Ces fonctions, proposées par Boys [21], sont des puissances de x,y,z multiplié par  $e^{(-\alpha r^2)}$ , α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction :

$$\chi_{ijk}^G(x; y, z) = N \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \cdot e^{-\xi \cdot r^2}$$

Où  $i, j, k$  sont des nombres entiers simulant les nombres quantiques  $n, l, m$ .  $N$  est le facteur de normalisation et  $\xi$  est l'exposant de la gaussienne.

Par exemple :

$$\text{Fonction S : } \begin{cases} i=0 \\ j=0 \\ k=0 \end{cases} \quad \text{fonction P}_x : \begin{cases} i=1 \\ j=0 \\ k=0 \end{cases}$$

Les gaussiennes sont des fonctions très populaires en chimie quantique, spécialement pour les méthodes *ab initio*, car le produit de deux gaussiennes  $\chi_A^G \cdot \chi_B^G$  centrées sur deux atomes A et B différents peut s'écrire à l'aide d'une seule gaussienne centrée en un point situé sur le segment AB. Le calcul des intégrales biélectroniques en ressort ainsi considérablement simplifié.

Bien que les fonctions de Slater soient peu commodes d'utilisation pour les calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques. Les bases gaussiennes ont, par contre, une assez mauvaise représentation des orbitales atomiques car elles n'ont pas un comportement exact à l'origine (dérivée devant être nulle), ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec  $r$ ). Pour compenser la représentation incomplète des orbitales atomiques des fonctions gaussiennes, on utilise donc des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de base. Ces fonctions sont appelées « fonctions gaussiennes contractées ». Il faut en général utiliser trois fonctions gaussiennes pour que l'ajustement des parties radiales soit satisfaisant. On aura par exemple :

$$\chi^S \approx d_1 \cdot e^{-\xi_1 r^2} + d_2 \cdot e^{-\xi_2 r^2} + d_3 \cdot e^{-\xi_3 r^2}$$

Où  $d_1, d_2, d_3$  sont les coefficients fixes de cette combinaison linéaire appelée « STO-3G ».

Il existe bon nombre de bases de gaussiennes possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs [22]. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) 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, où le premier

---

chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de coeur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31G\*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G (d). La base 6-31G\* ou 6-31G (d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G\*\* ou

6-31G (p, d) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes.

## I. Introduction

Le terme cluster a été proposé en 1966 par F.Cotton [23], pour désigner des complexes métalliques polynucléaires présentant plusieurs au moins une liaisons directes métal-métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux forme un arrangement polygonal ou polyédrique auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme ligand signifie d'une manière générale un substituant quelconque lié aux atomes constituant la cage polyédrique, a été donc situé dans la périphérie immédiate de cette cage. Depuis, l'utilisation du mot cluster étendue pour inclure d'autres catégories de composés tel que les polyèdres constitués d'élément de groupe principal, en particulier les boranes, les carboranes et les métaloboranes[24,25]. Dans ce chapitre nous nous intéresserons en particulier aux clusters boranes, et carboranes, Les clusters boranes  $(B_nH_n)^{X-}$  et les carboranes  $(B_nC_mH_{n+m})^{X-}$ , ce sont des composés qui s'inscrivent généralement dans des polyèdres à face triangulaires (deltaédres).

### I.1 Les clusters boranes :

L'existence des *boranes* volatils a été connue depuis 1878 [26], mais ils sont restés non caractérisés jusqu'aux travaux d'Alfred Stock et ces collègues sur ces composés entre 1912 et 1936[27]. Le développement courant des techniques qui a facilité la manipulation de ces matériaux sensibles à l'air qui sont conséquent de la préparation et la caractérisation de  $B_2H_6$ , de  $B_4H_{10}$ , de  $B_5H_9$ , de  $B_5H_{11}$ , de  $B_6H_{10}$  et de  $B_{10}H_{14}$ . Stock n'a pu déduire correctement une structure simple. En 1945 **Longuet-Higgins** a présenté le concept de la liaison 3-centre 2-électron [28]. Cette idée a été développée par **Lipscomb** [29], qui consiste en une formulation décrite d'une manière cohérente de cette classe de molécule qui a exigée le développement des techniques expérimentales (diffraction de monocristal par RX à basse température) et aussi l'extension de la théorie de valence de la liaison multi centrique. **Lipscomb** a également utilisé la spectroscopie  $^{11}B$ -RMN comme outil important pour la recherche sur le caractère symétrique et fluxional dans les boranes. La contribution de la théorie des orbitales moléculaire a été approfondie pour la compréhension des structures hybrides du bore. **Lipscomb** et ses associés ont développé les méthodes prolongées [30] de Hückel et PRDDO comme méthodes pratiques pour le calcul des déplacements chimiques[31] en RMN et principalement pour le travail théorique sur des boranes.

**Beaudet** a examiné dans une revue les données structurales expérimentalement déterminées pour des boranes [32]. Sa revue a renfermé des données de rayon X, de micro-onde et de

diffraction d'électron à partir de la littérature qui ont montré comment les différentes techniques expérimentales ont eu comme conséquence de petites différences dans les déterminations précises de la géométrie. Le travail a accentué "des problèmes moléculaires précis non définis de structure" et a suggéré des déterminations en phase gazeuse de structure plutôt qu'*ab initio* des déterminations structurales comme méthode pour résoudre ces problèmes.

Dans des travaux plus récents de **Schleyer** et ses collègues, qui ont montré que les structures obtenues par l'utilisation de la méthode [33] *ab initio* sont aussi précises que les méthodes expérimentales. Ce travail combine *ab initio* de la détermination structurale avec les calculs de déplacements chimiques [34] d'IGLO (en anglais, individual gauge for localised orbitals). Cette méthode théorique emploie le degré d'accord entre les spectres RMN expérimentaux et la prévision théorique d'évaluation de l'exactitude *ab initio* du modèle structural

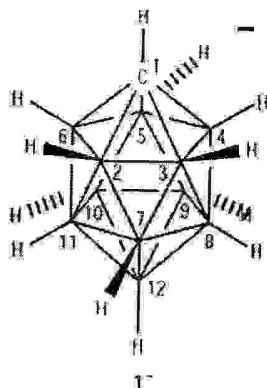
## I.2 Les carboranes

Les carboranes : ces composés sont connus depuis les années 60, ils sont isostructuraux aux composés de boranes et obtenue par le remplacement isoélectronique des groupes  $B^-$  ou  $BH$  par C ou de  $BH^-$  par  $CH$ .

Le groupement  $CH$  isoélectronique à  $BH^-$ , cette application pour les carboranes  $B_{n-2}C_2H_n$  bien que les anions de borane  $B_nH_n^{2-}$ , l'entité  $BH_2$  peut être remplacé par  $CH$  provoque la formation d'autre carboranes. Ils peuvent appartenir à la série de closo, nido ou arachno.

En 1960 un nouveaux anions mono carboranes  $CB_{11}H_{12}^-$  (moncarba-dodecaborane) a été synthétisés par Knoth, au plus tard la préparation de  $CB_{11}H_{12}^-$  a été améliorée par des experts en chimie des boranes, en 1986  $CB_{11}H_{12}^-$  présenté pour la première fois comme un mono anions Le cluster icosaèdre du  $CB_{11}$  est un noyau idéal pour les anions faiblement coordonnés. Il est grand (diamètre de moyenne B-B de Å ~3.4) et très stable.

L'anion le plus connu depuis longtemps est le closo- $CB_{11}H_{12}^-$  [35] il sert de comme un produit de départ dans la préparation de beaucoup d'anions faiblement nucléophiles.



$CB_{11}H_{12}^-$

## II Les différentes géométries :

Les clusters du bore se divisent en quatre catégories principales appelées closo, nido, arachno et hypho. [36]. Cependant, quelle que soit leur catégorie, ces clusters présentent une caractéristique commune : ils s'inscrivent dans des polyèdres (appelées deltaédres) dont toutes les faces sont triangulaires.

Quelques exemples de cette classe de polyèdres sont représentés sur la figure 1.

Notons que les plus simples de ceux-ci sont des bipyramides (à base triangulaire, carrée...).

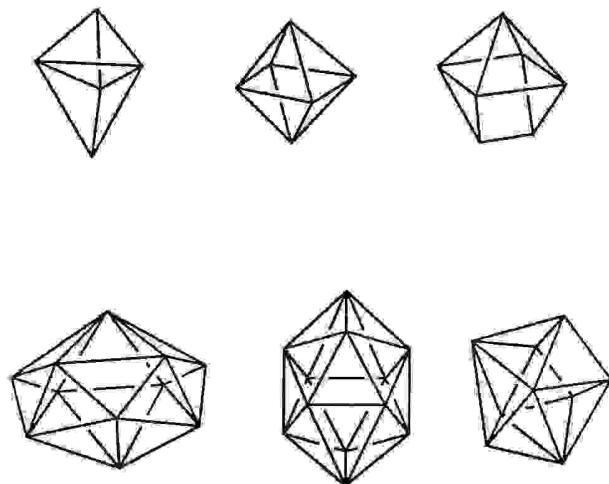
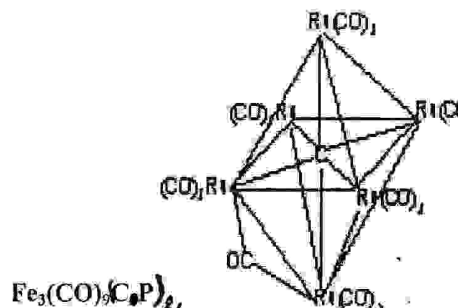
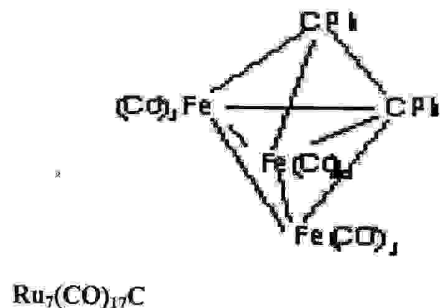


Figure 1 quelques deltaédres dans lesquels s'inscrivent des clusters du bore

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

La série la plus simple des boranes est celle des clusters closo de formule  $B_nH_n^{2-}$  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. Dans ce cas, la cage cluster se confond avec le deltaèdre dans lequel elle s'inscrit. Le cluster prend alors la forme d'une cage fermée d'où son appellation **closo**.

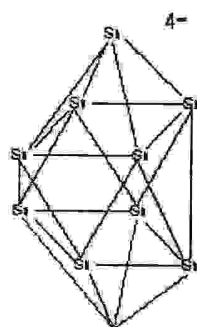
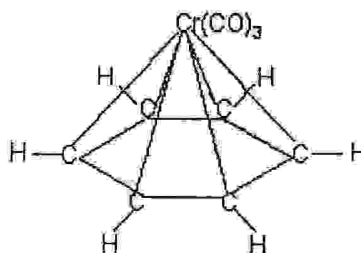


## 2. Les clusters nido $B_nH_{n+4}$ :

Il existe des clusters boranes dont la géométrie est plus ouverte. Ainsi, 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 donc vacant. La géométrie est dite nido en raison de sa forme de nid.

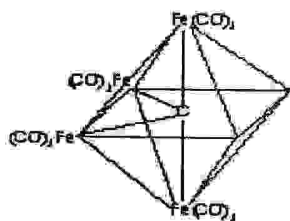
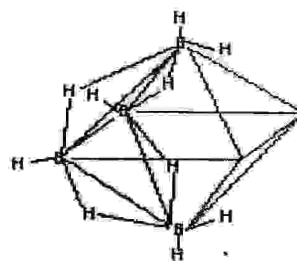
Les atomes d'hydrogène qui n'appartiennent pas en propre à un groupement B-H, souvent ponteurs, peuvent être considérés en première approximation comme des protons. La formule "déprotonée" des boranes nido est donc  $B_nH_n^{4-}$ .

Cette formule déprotonée a l'avantage de bien mettre en évidence la différence essentielle entre clusters closo et clusters nido, à savoir que pour un même nombre d'atomes de bore, les clusters nido sont plus riches en électrons.

 $Si_5^{4-}$  $C_5H_6Cr(CO)_3$ 

## 3. Les clusters arachno $B_nH_{n+6}$ :

Une généralisation similaire à celle utilisée pour les clusters nido peut être adoptée pour les clusters boranes dits arachno  $B_nH_{n+6}$  ( $B_nH_n^{6-}$  sous sa forme déprotonée) qui ont une structure pour forme d'araignée. Le polyèdre correspondant présente deux sommets vacants.

 $Fe_4(CO)_{12}C$  $B_4H_4^{6-}$

#### 4. Les clusters hypoh $B_nH_{n+8}$

La dernière catégorie de clusters est celle des clusters boranes dits hypoh de formule  $B_nH_{n+8}$  ( $B_nH_n^{\ominus}$  sous sa forme déprotonée) et qui a une forme de filet le polyèdre correspondant présente trois sommets vacant.

### III. Règles de comptage électronique des modèles délocalisés :

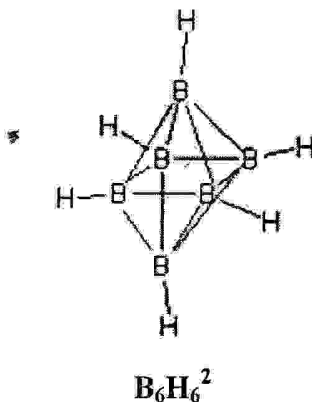
Il existe différentes approches qualitatives pour rationaliser les décomptes des systèmes délocalisés. Dans ce contexte J.W. Lauher a proposé une approche empirique basée sur une étude en méthode de Hückel étendu d'un grand nombre de clusters. Il a ainsi proposé, pour chaque arrangement structural un compte électronique favorable qui satisfait le principe de structure à couche fermées [37]. Une autre voie, basée sur une approche topologique de la structure des clusters (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 [38]. La théorie topologique de comptage électronique est une méthode plus récemment, Teo a développé une théorie topologique basée sur la théorie d'Euler [39]. Ce théorème s'exprime par l'équation  $E=V+F-2$  où V, E et F sont respectivement les nombres de sommets, d'arêtes et de faces. Assument qu'un cluster est formé d'atome de métaux de transition, tous satisfont la règle des 18 électrons, le nombre d'électron 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 :  $EVM/2=(8 \times V)F + 2 + X$ . 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 antiliants manquants par rapport à un système localisé. En d'autres termes  $X=E-A_s$ , où A est le nombre d'OM antiliants du squelette. Cette théorie a été étendue par la suite aux clusters mixtes des éléments du groupe principal et des métaux de transition et aux clusters bi-dimensionnels qui en principe obéissent tous la relation générale suivant :  $EVC/2=T=(3 \times V_e) + (8 \times V_m) - F + \varepsilon + X$ , où EVC 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 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'électrons de squelette) par la relation  $T = (3 \times V_e) + (6 \times V_m) + B$ .

#### IV.1 La théorie PSEP :

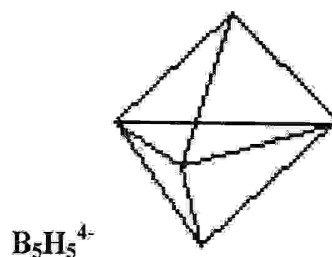
Pour décrire les différentes géométries des clusters, on utilisera l'exemple des clusters boranes pour énoncer les principales règles de cette théorie. Chaque fragment B-H possède trois orbitales frontières. Pour un cluster donné, les nombres d'orbitales moléculaires de squelette seront donc égaux à trois fois le nombre de fragments B-H. Comme dans tout édifice moléculaire stable, cet ensemble d'orbitales moléculaires se divise en deux groupes bien séparés énergétiquement : les orbitales vacantes anti liantes d'une part et les orbitales occupées liantes et non liantes d'autre part. Un composé comportant 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 électronique est simple à déterminer sachant que chaque unité B-H fournit deux électrons au cluster et en tenant de la charge totale du cluster ( sous sa forme déprotonée ). Le nombre de niveaux liants ( ou non liants ) de squelette cluster est directement lié à sa géométrie. Quelle que soit la géométrie adoptée (closo, nido...), un cluster qui s'inscrit dans un deltaèdre donné possède un nombre d'orbitales de squelette liantes (ou non liantes) égal au nombre de sommets du deltaèdre considéré plus une. Ainsi, un cluster closo à n atomes de squelette possède donc n+1 orbitales de squelette liantes (ou non liantes) occupées par n+1 paires électroniques de squelette.

Par exemple, le borane  $B_6H_6^{2-}$  adopte une géométrie de bipyramide à base carrée avec 6+1=7 paires électronique.



Un cluster nido à n atomes de squelette s'inscrit dans un deltaèdre à n+1 sommets présentant n+2 orbitales de squelette liantes (ou non liantes) et par suite possédant n+2 paires électroniques de squelette.

\* Le borane  $B_5H_5^{4-}$ , pyramide nido à base triangulaire possède 6 paires d'électrons de squelette



\* Le borane  $B_4H_4^{6-}$ , cluster arachno papillon, inscrit dans un octaèdre porte également sept soit  $n+3$  paires d'électrons de squelette.

Ainsi,  $B_4H_4^{6-}$ ,  $B_5H_5^{4-}$  et  $B_6H_6^{2-}$ , s'inscrivant dans le même polyèdre fondamental, l'octaèdre, possèdent tous sept paires d'électrons de squelette

**Le tableau suivant résume les règles de la théorie PSEP :**

Résumé des règles de la théorie PSEP			
Géométrie	Nombre de sommets vacants sur le polyèdre fondamental	Nombre de paires d'électroniques de squelette	Exemple
closo	0	$n+1$	$B_6H_6^{2-}$
nido	1	$n+2$	$B_5H_9$
Arachno	2	$n+3$	$B_4H_{10}$
Hypo	3	$n+4$	

## 2. Extension de cette théorie aux clusters mixtes et organométalliques

Cette approche n'est pas limitée aux boranes. On peut substituer un fragment B-H par un groupement  $C-H^+$  ou une entité organométallique  $Fe(CO)_3$ . Rappelons que deux entités isolobales présentent un jeu d'orbitales frontières identiques en nombre, symétrie, d'énergie et de formes voisines et occupées par un même nombre d'électrons. Une telle substitution affecte peu les caractéristiques générales de la structure électronique du cluster. C'est pourquoi la structure électronique des carboranes, des métalloboranes et des clusters organométalliques est apparentée à celle de leurs analogues boranes.

---

### 3. Limites et extensions de la théorie PSEP

Le champ d'application de toute cette théorie, aussi générale soit-elle, n'est pas illimité. La théorie PSEP [40] n'échappe pas à cette règle et souffre d'un certain nombre d'exceptions. La principale limitation de cette théorie se confond avec celle de l'analogie isolobale [41]. En effet, analogie ne signifie pas identité absolue. Ainsi, les orbitales frontières des fragments substitués présentent quelques différences en énergie ou en étendue spatiale...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 de celle de son équivalent borane.

**Références:****Première partie : Méthodes de calculs quantiques**

- [1] P.Barchewitz, spectroscopie atomique et moléculaire, Masson, Paris, 20, (1971)
- [2] a.) J. R Lalane , structure électronique et liaison chimique Masson , Paris , 20, (1992). b) D.Hdzi, journal of molecular structure, 394,Elseiver Science Publishers, B.V Amsterdam, (1983).
- [3] A.Hinchcliff, Modeling Molecular Structure, Wiley & Sone, Chicléster,57, (1996).
- [4]:a) Thomas, L.H. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1927**, 23, 452. (b) Fermi, E. *Rend. Accad.* **1927**, 6, 602. (c) Fermi, E. *Z. Phys.* **1928**, 48, 73. (d) Fermi, E. *Rend. Accad.* **1928**, 7, 342
- [5] : Hohenberg, P; Kohn, W. *Phys. Rev. A* **1964**, 136, 864
- [6] : Kohn, W.; Sham, L. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133
- [7]: Kohn, W.; Sham L. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133
- [8]: Levy, M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1979**, 76, 6062. (b) Levy, M. *Phys. Rev. A* **1982**, 26,200
- [9]: Dirac, P.A.M. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, 26, 376
- [10] : Vosko, S.H. ; Wilk, L. ; Nusair, M. *Phys. Rev. A* **1980**, 58, 1200
- [11] : Becke, A.D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098
- [12]: Perdew, J.P. *Electronic Structure of Solids '91*, P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, **1991**
- [13]: Perdew, J.P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822
- [14] : Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785
- [15] : Harris, J.; Jones R.O. *J. Phys.* **1974**, 4, 1170
- [16] : Becke, A.D. *Phys. Rev. A* **1993**, 98, 1372
- [17]: Becke, A.D. *Phys. Rev. A* **1993**, 98, 5648
- [18] : Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865. (b) Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396
- [19] : Parr, R.G.; Yan, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, University Press, Oxford, **1989**
- [20] : Slater, J.C. *Phys. Rev.* **1930**, 36, 57
- [21]: Boys, S.F. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1950**, A200, 542. (b) Boys, S.F.; Bernardi, F. *Molec. Phys.* **1970**, 19, 553.
- [22]: Hehre, W.J.; Stewart, R.F.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.* **1969**, 2657. (b) Binkley, J.S.; Pople, J.A.; Hehre, W.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939.

**Deuxième partie : Introduction à la chimie des clusters**

- [23]. Coton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1988**; 5<sup>ème</sup> Edition, p. 1052.
- [24]. Corey, E. R., Dahl, L. F.; Beck, W. J. *Amer. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 1202.
- [25]. Coton, F.A.; *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1966**, *20*, 389.
- [26] : (a) F. Jones, *Chem. News*, 1878, **38**, 262. (b) F. Jones and R. L. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1881, **39**, 213.
- [27] : (a) A. Stock and C. Massanez, *Ber.*, **1912**, *45*, 3539. (b) A. Stock. *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, **1933**.
- [28] : R. P. Bell and H. C. Longuet-Higgins, *Nature*, **1945**, *155*, 328.
- [29] : W. N. Lipscomb "Boron Hydride Chemistry", E. L. Muetterties (Ed.), Academic Press, New York, **1975**.
- [30] : (a) Partial Retention of Diatomic Differential Overlap (PRDDO/M) is an approximate molecular orbital program that simulates ab initio molecular orbital calculations in a small fraction of the computational time. The original PRDDO method: T. A. Halgren and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1973**, *58*, 1569. (b) The extension to *d* orbitals: D. S. Marynick and W. N. Lipscomb, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **1982**, *79*, 1341.
- [31] : E. A. Laus, R. M. Stevens and W. N. Lipscomb. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8699; J. H. Hall Jr., D. S. Marynick and W. N. Lipscomb. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 770.
- [32] : R. A. Beaudet. "Advances in Boron and the Boranes", J. F. Liebmann, A. Greenburg, R. E. Williams, (Eds.); VCH Publishers: New York, **1988**; Chapter 20, p. 417.
- [33] : (a) M. Bühl and P. von R. Schleyer. "Electron Deficient Boron and Carbon Clusters", G. A. Olah, K. Wade and R. E. Williams, (Eds.), Wiley Interscience Publication, **1991**, Chapter 4, p 113. (b) M. Bühl and P. von R. Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 477.
- [34] : (a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.*, **1980**, *19*, 193. (b) M. Schindler and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **1982** *76*, 1919. (c) W. Kutzelnigg, U. Fleischer and M. Schindler, "NMR Basis Principles and Progress", Vol. 23, p. 165. (d) Springer, Berlin Heidelberg, **1990**. (e) U. Meier, C. van Wüllen and M. Schindler, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 551.
- [35] Knoth, W. H.; Little, J. L.; Lawrence, J. R.; Scholer, F. R.; Todd, L. J. *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 33-41.
- [36] Williams, R.E. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, *18*, 67.

- [37](a) Lauher, J.W.J. Amer.Chem.Soc.1978,100,6305.(b) Lauher, J.W.J. Amer.Chem.Soc.1979,101,2604.(c) Lauher, J.W.J. Amer.Chem.Soc.1986,108,1521.(d) Lauher, J.W.J. catalysis.1980,66,237.
- [38](a) King,RB.,Rouvray, D.H.,J.Amer.Chem.Soc.1977,99,7834.(b) King,RB.Chemical Application of Topology and graph theory; Elsevier: Amsterdam, 1983,99.
- [39] (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.
- [40] Mingos,D .M . P .;Wales ,D. J .Introduction to Cluster Chemistry,Prentice-Hall:Englewood Cliffs, N.J.,1990.
- [41](a) Elian , M., Chen ,M.M . L ., Mingos,D. M .P; Hoffman ,R .Inorg . Chem . 1976 , 15 , 1148 .(b) Hoffman ,R .Angew . Chem .,Int.Ed ., 1982 , 21, 711.

*Deuxième chapitre:*

*Structure électronique des clusters  $B_{12}H_{12}^{2-}$  et  $CB_{11}H_{12}^-$*

**Introduction :**

Les clusters délétaédriques représentent le plus grand groupe polyédrique. Constitué par les éléments du groupe principal, qui sont basés seulement sur les faces triangulaires (délétaédre) [1]. La plupart d'entre eux sont des dérivés des anions borane  $B_nH_n^{2-}$ , mais ils incluent également certains clusters de métaux tels que  $Sn^{2-}$  et  $Ge^{2-}$ . Les clusters  $B_nH_n^{2-}$  possèdent un nombre total de  $4n+2$  électrons de valence :  $2n$  sont impliqués dans les  $n$  liaisons B-H, et  $2n+2$  électrons du squelette soit  $n+1$  paires d'électrons de squelette (PES). Chaque unité B-H possède un jeu de trois orbitales moléculaires frontières (OMF), une de type  $\sigma$  et deux de type  $\pi$ , ces OMF sont localisées sur l'atome de bore et pointent vers le centre du polyèdre, chaque bore possède trois électrons de valence, l'un d'eux sert à assurer la liaison localisée avec l'atome d'hydrogène et les deux autres occupent les OMF. Lors de nos différentes études, nous nous intéresserons uniquement à la catégorie closo boranes, de formule  $B_nH_n^{2-}$  et leur dérivés, qui sont des polyèdres fermés ou tous les sommets sont occupés par un groupe BH, représentant la série la plus importante des clusters délocalisés ( $n=6-12$ )

Les carboranes ont été connus pour la première fois en 1962. Une grande partie des premiers travaux a été effectuée aux Etats-Unis en tant qu'élément d'un projet classifié sur la chimie de borane, ils ont des structures qui sont liées à ceux des boranes par le remplacement isoélectronique des groupes B ou BH par C et  $BH_2$  ou BH par CH. Le groupement CH isoélectronique à BH, cette application pour les carborane  $B_{n-2}C_2H_n$  bien que les anions des borane  $B_nH_n^{2-}$ , l'entité  $BH_2$  peut être remplacé par CH provoque la formation d'autre carborane. Ils peuvent appartenir à la série de closo, nido ou arachno.

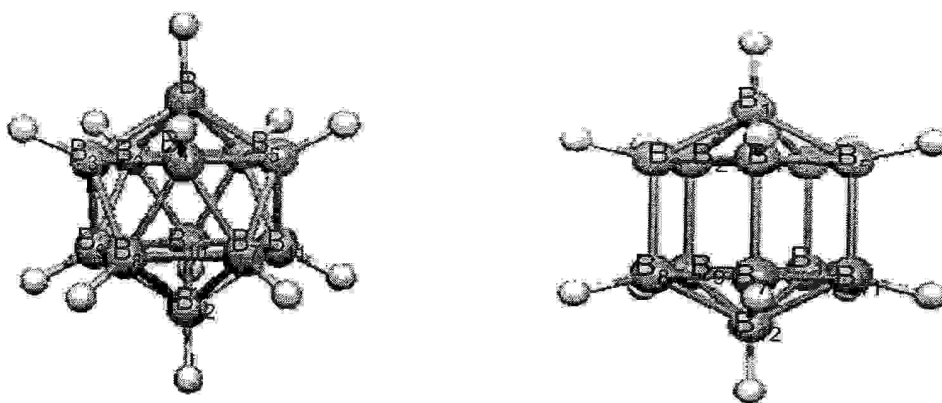
Dans ce chapitre nous nous intéressons en particulier à l'étude théorique du cluster borane  $B_{12}H_{12}^{2-}$  et le cluster carborane  $CB_{11}H_{12}^-$ . Cette étude est basée sur l'optimisation de géométrie qui nous permet de déterminer la géométrie la plus stable, et d'avoir une idée claire sur l'évolution des différents paramètres (distances, énergie, charge Mulliken...) en fonction de la symétrie, le calcul des charges de Mulliken, nous renseigné sur les possibilité d'attaque qui peuvent être effectués sur la cage du cluster.

Les calculs en méthode DFT ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 98 [2] en utilisant la méthode B3LYP (Becke's 3 paramètres fonctionnelle d'hybride [3], et la corrélation de Lee-Yang-Parr [4]) avec les trois base 6-31G, 6-31G\* et cc-pVDZ.

**I. la stabilité du cluster closododécaboranes  $B_{12}H_{12}^{2-}$** 

Longuet-Higgins et Roberts ont prédit l'existence de l'anion icosaédrique  $B_{12}H_{12}^{2-}$  par des calculs d'orbitales moléculaires quelques années avant sa préparation. Le cluster  $B_{12}H_{12}^{2-}$  possède 13 PES et le nombre totale d'électrons de valence est de 50 EVC occupent l'ensemble des OM qui servent à assurer les liaisons dans la cage cluster. L'orbitale frontière de B-H de type  $\sigma$  est un hybride  $sp_2$  orienté vers le centre du polyèdre et les deux orbitales de type  $\pi$  sont tangentiel sur sa surface.

Nous avons étudié précisément la structure icosaédrique adoptée par  $B_{12}H_{12}^{2-}$  ( $D_{5d}$ ) et ( $D_{5h}$ ). Les deux géométries sont représentées ci-dessous, par des schémas obtenus par le programme de visualisation « Molekel ».

a)  $B_{12}H_{12}^{2-}$  de symétrie ( $D_{5d}$ )b)  $B_{12}H_{12}^{2-}$  de symétrie ( $D_{5h}$ )**Schéma 1** : Géométries optimisées en DFT du cluster  $B_{12}H_{12}^{2-}$ 

Le but de ce travail consiste en la détermination de la géométrie la plus stable d'après une analyse du mode de liaison qui régit ces composés en fonction de l'énergie à l'aide d'un diagramme de corrélation, obtenue par le diagramme de Walsh qui nous permet de confirmer cette stabilité.

### I.1. Analyse qualitative :

Le diagramme de Walsh se présente par la courbe de variation de l'énergie. Des orbitales moléculaires d'un système en fonction d'un ou plusieurs paramètres de déformation géométrique, de ce système tels que les angles et les distances.

On peut établir le diagramme de Walsh de façon qualitative, le but de notre étude est basé sur la déformation provoquée par le changement de symétrie, lorsque l'on passe de la symétrie  $D_{5d}$  à la  $C_5$  (pseudo- $D_{5h}$ ) on note que les symétries qui apparaissent sur le diagramme de Walsh données dans le groupe  $C_5$ , ce diagramme associé à la variation de l'angle de torsion est montré sur la figure (2). On voit bien que les orbitales ( $7e_1$ ) et ( $5e_2$ ) sont stabilisées de manière parallèle, le niveau ( $7e_1$ ) plus haut en énergie que ( $6e_1$ ), l'écart énergétique HOMO-LUMO qui correspond respectivement aux niveaux ( $4e_2, 5e_2$ ), l'énergie aussi varie en fonction des angles, on trouve que dans l'augmentation d'angle, l'énergie doit être faible puis un faible écart énergétique ; une forte déstabilisation de l'orbitale ( $6e_1$ ) antiliant et du manière parallèle au niveau liant ( $4e_2$ ).

comme prévu et confirmé dans le diagramme de Walsh, le composé  $B_{12}H_{12}^{2-}$  de symétrie  $D_{5d}$  est plus stable que  $B_{12}H_{12}^{2-}$  de symétrie  $D_{5h}$ , puisqu'il déstabilise les niveaux d'énergie environ de (6ev) d'une part et la stabilise les niveaux d'énergie environs de (1ev) d'autre part, réduisant ainsi l'écart énergétique HOMO-LUMO dans la symétrie  $D_{5h}$  ce qui provoque l'occupation de niveau ( $5e_2$ ) qui est plus proche de celui occupé ( $4e_2$ ), donc pour cette raison le modèle  $B_{12}H_{12}^{2-}(D_{5d})$  a été choisi pour le reste de notre travail à cause de son énorme stabilité.

### I.2. La stabilité de la molécule $B_{12}H_{12}^{2-}$ :

Les calculs quantitatifs en méthode de Hückel étendue [5] ont été effectués sur un modèle délocalisé  $B_{12}H_{12}^{2-}(D_{5d})$  et  $B_{12}H_{12}^{2-}(D_{5h})$  en utilisant le programme de calcul CACAO [6].

Le diagramme de corrélation présenté au niveau de figure (2), montre un écart énergétique important de 8.729eV pour le modèle  $B_{12}H_{12}^{2-}(D_{5d})$ , qui sépare les niveaux occupés des niveaux vacants, donc la molécule est d'autant plus stable que l'écart énergétique HOMO-LUMO est grand, alors que le modèle moins important  $B_{12}H_{12}^{2-}$  de symétrie ( $D_{5h}$ ) présente un écart de 1.70 eV, on trouve que la HOMO( $2e''_2$ ) est très proche de la LUMO ( $3e'_2$ ), le diagramme montre clairement la stabilisation des niveaux par rapport à celui du modèle  $B_{12}H_{12}^{2-}(D_{5d})$ , il est intéressant de noter que la HOMO et la LUMO en méthode EHT sont respectivement ( 8.729 ev et 1.704 ev), ce qui montre que  $B_{12}H_{12}^{2-}(D_{5d})$  est plus stable que

$B_{12}H_{12}^{2-}$  ( $D_{5h}$ ), ce modèle présente un écart énergétique plus important de 4.1eV entre les OM  $3e'_2$  et  $3e_1''$

Nos calculs en méthode DFT [7] montre bien la stabilité du modèle de symétrie  $D_{5d}$  par rapport à celui de symétrie  $D_{5h}$ . Les résultats obtenus par l'utilisation de la fonctionnelle B3lyp à l'aide des trois bases 6-31G, 6-31G\* et cc-pVDZ, montrent clairement la stabilité de la symétrie  $D_{5d}$  de 159.3, 160.2 et 156.8 Kcal/mol respectivement sont résumés sur le tableau .1.

*Tableau 1* : Energie relative et écart énergétique HOMO/LUMO en méthode DFT pour les modèles (a) $B_{12}H_{12}^{2-}$  ( $D_{5h}$ ) (b)  $B_{12}H_{12}^{2-}$  ( $D_{5d}$ )

	B3lyp/6-31G		B3lyp/6-31G*		B3lyp/cc-pVDZ	
	$E_{rel}$	HO/BV	$E_{rel}$	HO/BV	$E_{rel}$	HO/BV
$B_{12}H_{12} D_{5d}$	0	9.055	0	8.99	0	8.5
$B_{12}H_{12} D_{5h}$	159.3	4.366	160.72	4.31	156.8	4.20

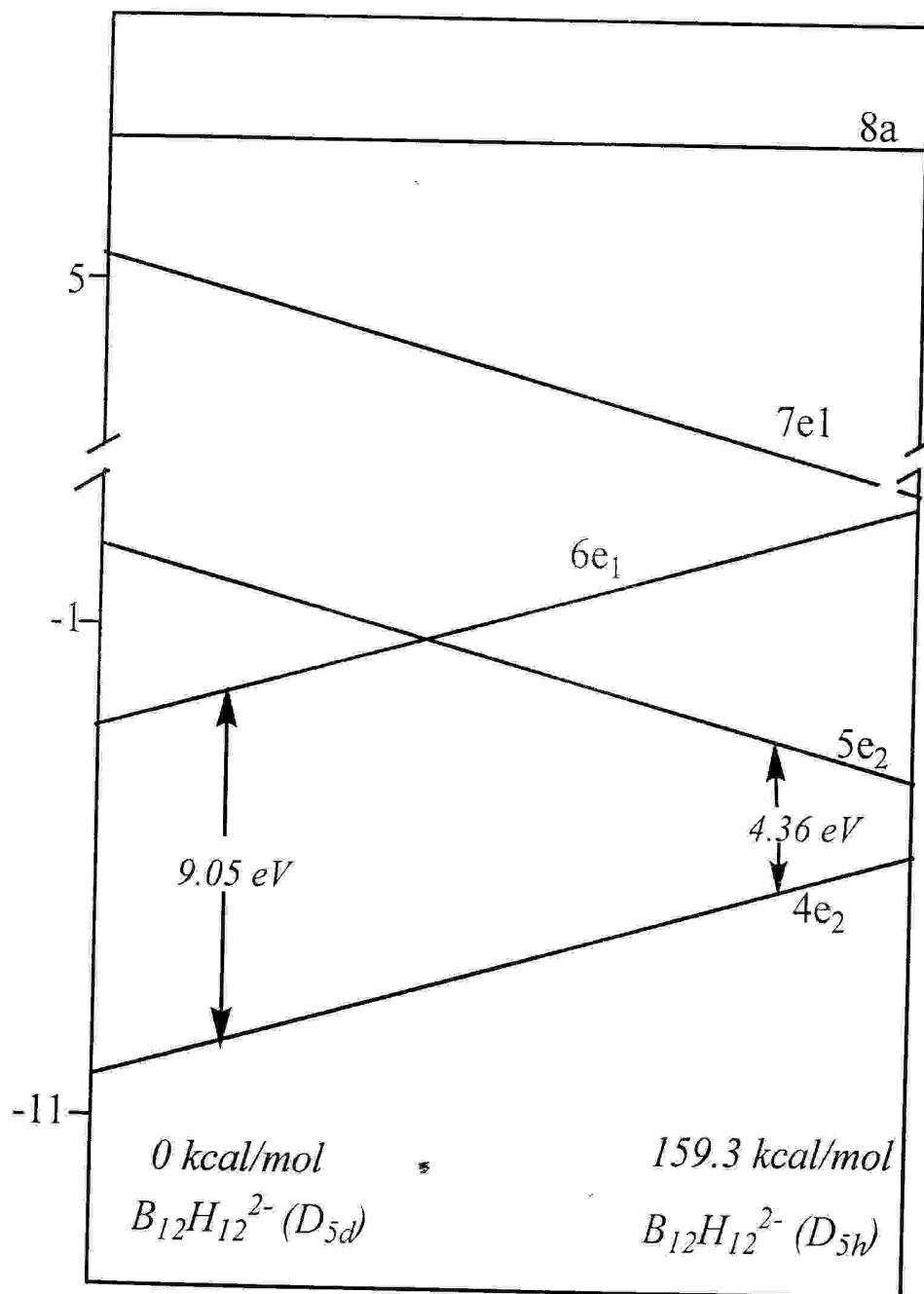
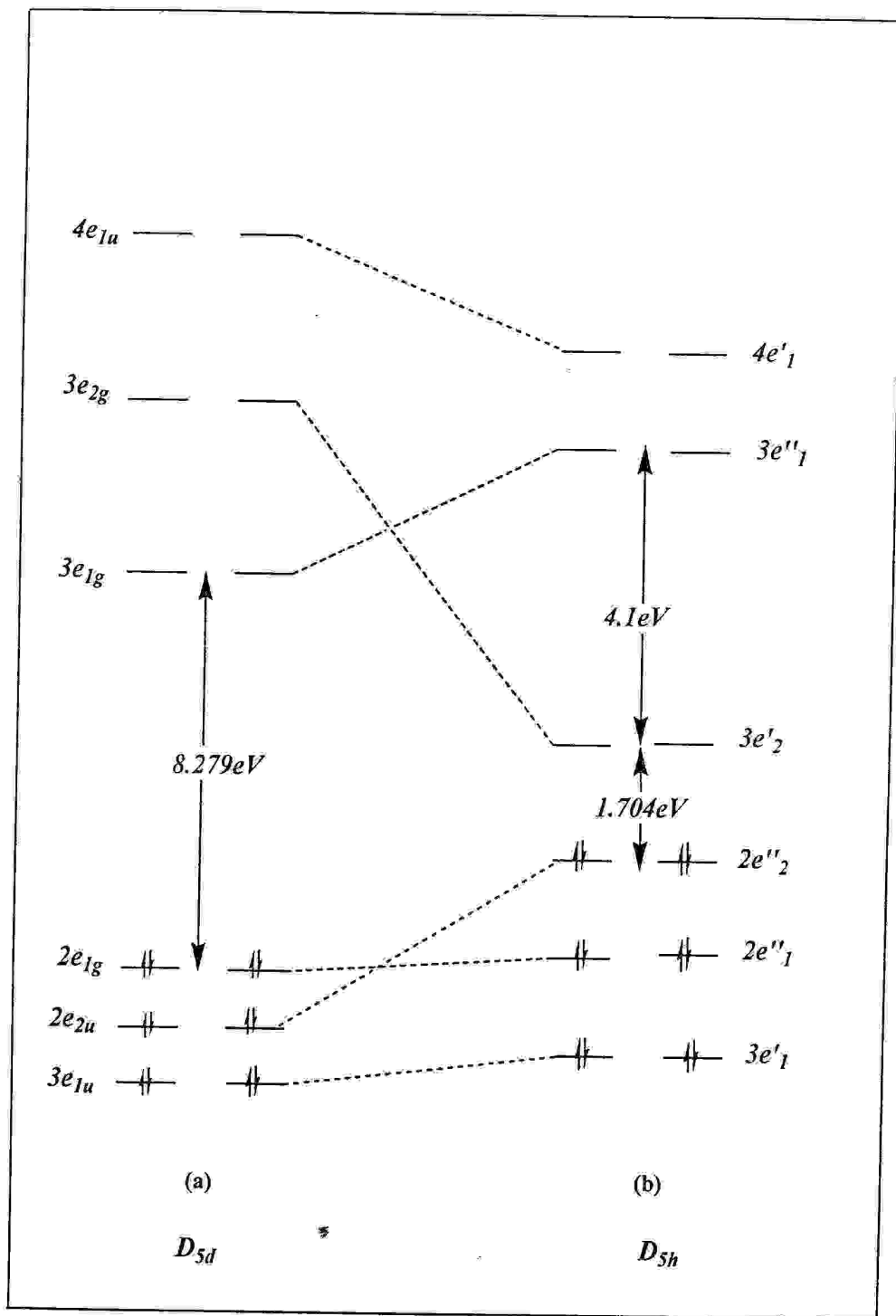


Figure 1 : Diagramme de Walsh simplifié calculé en méthode EHT associés à la variation d'angle  $B_{12}H_{12}^{2-}(D_{5d})$  et  $B_{12}H_{12}^{2-}(D_{5h})$



**Figure 2** : Diagramme de corrélation du cluster  $B_{12}H_{12}^{2-}$  (a) symétrie  $D_{5d}$  (b) symétrie  $D_{5h}$

**I.3.L'optimisation de la géométrie du composé  $B_{12}H_{12}^{2-}(D_{5d})$** 

Des calculs en méthode DFT ont été effectués uniquement sur les deux modèles  $B_{12}H_{12}^{2-}(D_{5d})$  de géométrie antiprismatique pentagonale et  $B_{12}H_{12}^{2-}(D_{5h})$  de géométrie prismatique pentagonale, confirme que la symétrie  $D_{5d}$  est préférée, ce qui confère une situation favorable pour la molécule.

**Tableau 2** : Les distances de liaisons du composé  $B_{12}H_{12}^{2-}(D_{5d})$  données en ( $Å$ ), calculées avec différentes méthodes.

Distance	b3lyp/6-31G	b3lyp/6-31G*	b3lyp/cc-pVDZ
$B_1-B_{plan}$	1.797	1.787	1.795
$B_{12}-B_{plan}$	1.797	1.787	1.795
$B-B_{intraplan}$	1.787	1.786	1.798
$B-B_{interplan}$	1.797	1.787	1.795
B-H	1.203	1.208	1.214

L'optimisation de géométrie a été effectuée uniquement en symétrie  $D_{5d}$ , les résultats sont regroupées dans le tableau (2), qui montrent que les liaisons  $B_1-B_{plan}$ ,  $B_{12}-B_{plan}$  et  $B-B_{interplan}$  sont équivalentes, elles sont de l'ordre de  $1.797Å$  en méthode b3lyp/6-31G de l'ordre de  $1.787Å$  en méthode b3lyp/6-31G\* et l'ordre de  $1.795Å$  en méthode b3lyp/cc-pVDZ., par contre les distances  $B-B_{intraplan}$  varient  $1.787Å$  en méthode b3lyp/6-31G et l'ordre de  $1.786Å$  en méthode b3lyp/6-31G\* et l'ordre de  $1.798Å$  en méthode b3lyp/cc-pVDZ, tandis que les distances B-H sont évaluées respectivement en méthode b3lyp/6-31G par  $1.203Å$ , et elles sont de l'ordre de  $1.208Å$  en méthode b3lyp/6-31G\* et  $1.214Å$  en méthode b3lyp/cc-pVDZ.

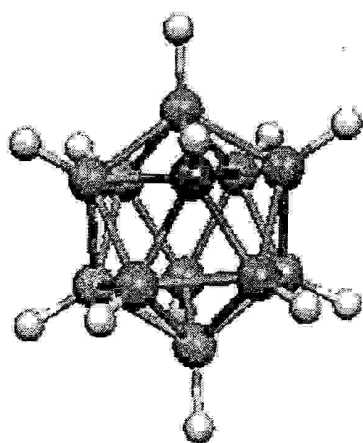
**II. La stabilité du cluster  $CB_{11}H_{12}^-$** 

Le closo carborane  $CB_{11}H_{12}^-$  basé sur une géométrie de polyèdre délétaédriques à n sommets est caractérisé par  $4n+2$ . Nous nous sommes particulièrement intéressé à l'anion carborane  $CB_{11}H_{12}^-$  [8] qui a une grande stabilité, et en raison de ses propriétés un dispositif, d'abord synthétisé dans par knoth en 1960 [9], Plus tard la préparation de  $CB_{11}H_{12}^-$  a été améliorée par des experts en chimie du bore à Rez-near-prague [10].

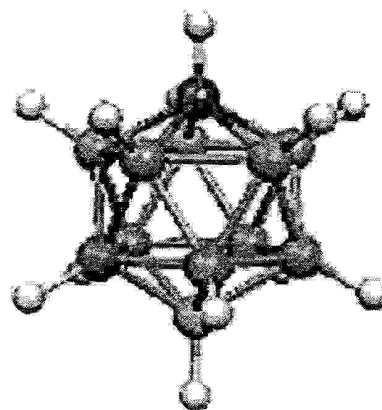
Les carboranes ressemblent à des composés aromatique  $\pi$ -3D, sont analogues à des arènes

( $\pi$ -2D systèmes aromatiques) la diversité du potentielle pour ces dérivés stables est comparable à ceux des espèces du benzène substitué [11]. Parmi ces carboranes, le  $CB_{11}H_{12}^-$  a le plus grand écart énergétique par rapport à un système aromatique  $\pi$ , il est transparent dans l'UV [12].

L'anion mono-carba dodécaborane  $CB_{11}H_{12}^-$  est représenté de deux façons différentes, comme le montre le Schéma 2 ci-dessous.



$CB_{11}H_{12}^- (C_1)$



$CB_{12}H_{12}^- (C_{5v})$

Schéma 2 : Géométrie optimisée en DFT de cluster  $CB_{11}H_{12}^-$

Pour bien montrer laquelle de deux géométries est la stable, il faut d'abord faire une étude théorique sur les deux modèles de  $CB_{11}H_{12}^-$ . Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (3).

**Tableau 3** : Energies relatives /kcal(mol<sup>-1</sup>) et écart énergétique HOMO/LUMO en méthode DFT pour les modèles  $CB_{11}H_{12}^- (C_{5v})$  et  $CB_{11}H_{12}^- (C_1)$ .

	B3lyp/6-31G		*	B3lyp/6-31G*			B3lyp/cc-pVDZ	
	$E_{rel}$	écart Homo/Lumo		$E_{rel}$	écart Homo/Lumo		$E_{rel}$	écart Homo/Lumo
$CB_{11}H_{12}^- (C_{5v})$	0	8.62		0	8.81		0	8.79
$CB_{11}H_{12}^- (C_1)$	0.138	8.80		0.161	8.79		0.12	8.62

On constate que pour les trois bases, la géométrie de symétrie  $C_{5v}$  est la plus stable.

Lorsqu'on passe d'une base à une autre, la variation de l'énergie augmente légèrement selon l'ordre 6-31G\*, cc-pVDZ et 6-31G.

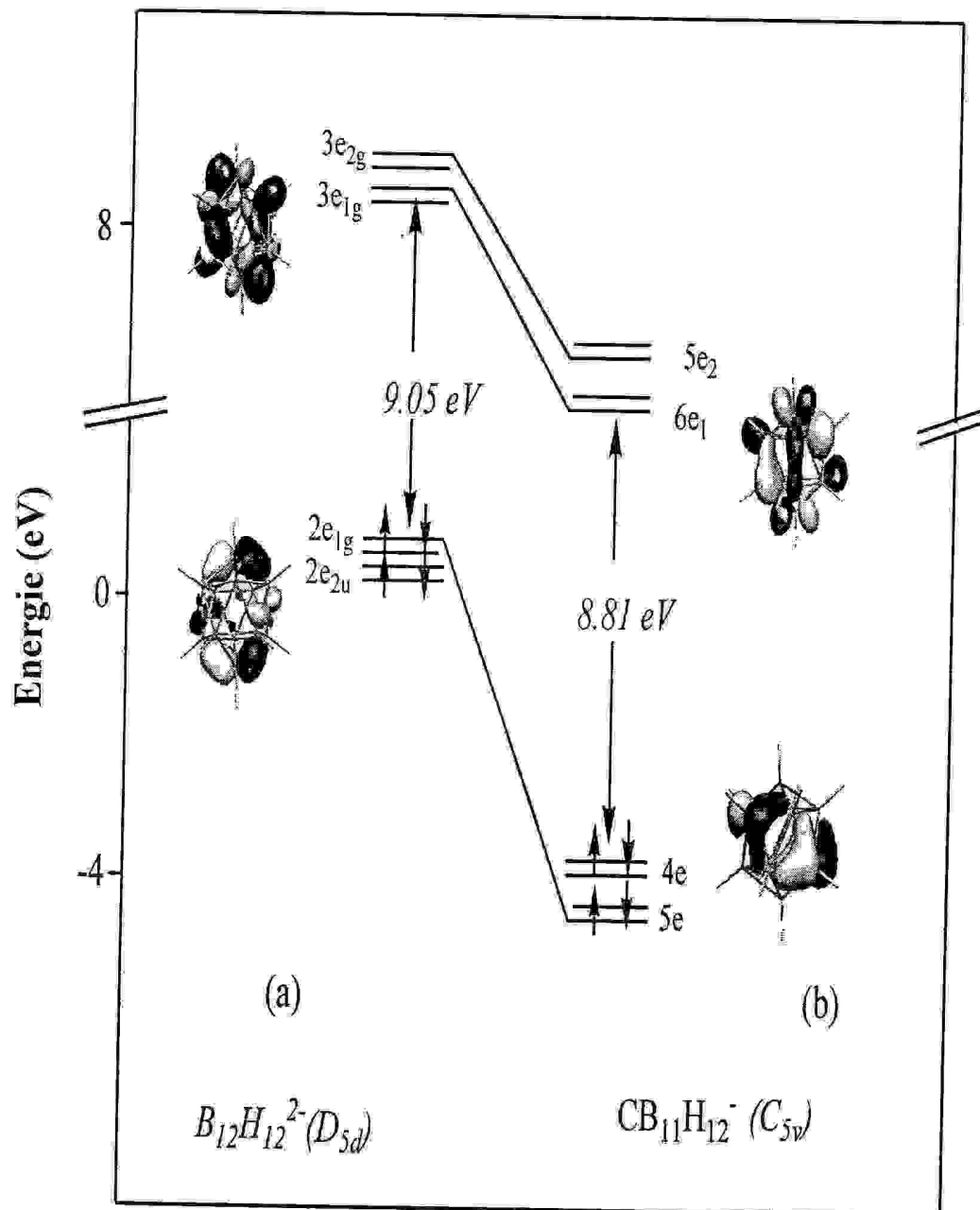
L'écart énergétique confirme cette variation, dans ce cas on peut dire que la base est 6-31G\* nous donne le minimum d'énergie, le but d'optimisation de la géométrie montré que les géométries  $CB_{11}H_{12}^-(C_1)$  et  $CB_{11}H_{12}^-(C_{5v})$  sont énergétiquement très proche l'une de l'autre, l'effet de symétrie est négligeable dans ce cas.

### III. analyse qualitative du composé $B_{12}H_{12}^{2-}$ ( $D_{5d}$ ) et $CB_{11}H_{12}^-$ ( $C_{5v}$ ) :

Du point de vue liaison multi centrique, les carboranes constituent un groupe moléculaire polyédrique d'intérêt particulier. Par exemple les sommets du bore remplacés par des atomes de carbone [13] en structure closo [14,15] (polyèdre réguliers déltatétraédrique), présentent une distorsion de la symétrie sphérique et le degré d'anisotropie à ces clusters, l'atome de carbone maintient la délocalisation et dissymétrise les liaisons B-B dans la cage du cluster. Les calculs ont été effectués sur le modèle monocarbadodécaborane par le remplacement de l'atome de bore par un atome de carbone, les méthodes de calculs montrent un important écart HOMO-LUMO : (8.279 et 7.106 respectivement pour  $B_{12}H_{12}^{2-}$  et  $CB_{11}H_{12}^-$ ) en méthode EHT, ces résultats sont confirmés par la méthode DFT. Le but de cette étude est l'illustration de la différence entre les boranes et les carboranes qui sont limités par la distorsion de symétrie ceci est montré clairement dans le diagramme de corrélation suivant.

Le diagramme de corrélation présenté sur la figure (3), montre des écarts énergétiques importants séparant les niveaux occupés des niveaux vacants ; en comparant le modèle  $CB_{11}H_{12}^-$  de symétrie  $C_{5v}$ , on voit que la HOMO ( $4e_2$ ) et LUMO ( $6e_1$ ) sont très importants, la même chose pour le modèle  $B_{12}H_{12}^{2-}$  ( $D_{5d}$ ) HOMO ( $2e_{1g}$ ) et LUMO ( $3e_{1g}$ ), il est intéressant de noter que la différence entre HOMO et LUMO en méthode EHT est 1.173 eV, ce qui montre que cette valeur est faible, dans ce cas  $B_{12}H_{12}^{2-}$  ( $D_{5d}$ ) est légèrement plus stable que  $CB_{11}H_{12}^-$  ( $C_{5v}$ ).

En effet, le niveau liant ( $3e_{1u}$ ) et antiliant ( $3e_{1g}$ ) se stabilisent en parallèle, par contre les niveaux ( $2e_{1g}$ ), ( $4e_{1u}$ ), ( $3e_{2g}$ ), ( $2e_{2u}$ ) conservent leur stabilité, ce qui confirme que la différence entre les boranes et les carboranes reste dans le cadre de symétrie. On prévenant que le carbone est plus électro-négatif que le bore, ce qui nous montre clairement les résultats d'optimisations dans ce chapitre, la confirmation est bien précisée que la liaison diminue en même temps que l'électro-négativité augmente.



**figure3:** Diagramme de corrélation du cluster (a)  $B_{12}H_{12}^{2-}$  symétrie  $D_{5d}$   
 (b)  $CB_{11}H_{12}^-$  symétrie  $C_{5v}$ .

La composition des orbitales les plus occupées les orbitales HOMO des deux modèles  $B_{12}H_{12}^{2-}$  ( $D_{5d}$ ) et  $CB_{11}H_{12}^-$  ( $C_{5v}$ ). Nous représenterons la variation de densité électronique dans l'anion  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , on constate une forte concentration de la densité sur les atomes du bore qui situées aux sommets et la faible recouvrement localisé sur la cage, la représentation de la densité électronique sur l'anion  $CB_{11}H_{12}^-$  limité sur la cage, on conclu que la substitution d'un atome du bore par un atome du carbone influe sur la distribution de la densité électronique car l'électronégativité du carbone est plus élevée que le bore.

#### IV. L'optimisation du composé $CB_{11}H_{12}^-$ :

Les calculs DFT ont été effectués sur le cluster l'anion monocarborane  $CB_{11}H_{12}^-$  [16] possédant un compte de 13 PES, [16] l'atome du carbone est situé au sommet.

Tableau 4: les distances du composé  $CB_{11}H_{12}^-$  données en ( $\text{Å}$ ), calculées avec les différentes méthodes.

	Exp (X.ray.diff)	6-31G	6-31G*	cc-pVDZ
C-B	1.692	1.722	1.707	1.710
$B_{12}$ - $B_{\text{plan}}$	1.761	1.797	1.787	1.793
B-B <sub>intraplan</sub>	1.767	1.794	1.781	1.787
B-B <sub>interplan</sub>	1.781	1.799	1.790	1.797
C-H		1.081	1.085	1.085
B-H <sub>C</sub>		1.188	1.193	1.200
B-H <sub>B</sub>		1.191	1.196	1.203

Les distances du composé  $CB_{11}H_{12}^-$ , optimisées au moyen des différents méthodes sont reportées dans tableau 4 on remarque les résultats obtenues donnent des distances plus longues que celle obtenue par la diffraction aux rayons X.

Les résultats obtenus en utilisant l'approximation non locale B3LYP avec les bases standard 6-31G, 6-31G\* et cc-pVdZ, montrent la géométrie optimisée en 6-31G sont plus longues que cc-pVDZ et 6-31G\*, tous ces bases présentent des distances plus longues que les données expérimentales, l'analyse de ce tableau montre que les valeurs calculées en méthode 6-31G\* reproduisent mieux les données expérimentales et que les distances optimisés avec la base 6-31G s'écartent plus des données expérimentales.

### V. Analyse des charges de Mulliken :

Les charges Mulliken sont obtenues par des calculs DFT, les valeurs de la charge relativement différentes dans chaque molécule, les charges nettes nous renseignent sur le taux du transfert des électrons entre les des différents atomes, ainsi que la force de liaisons.

D'après les charges nettes du monocarba-dodecaborane, on remarque bien une dissymétrisation du système, avec l'augmentation des charges positives des atomes du bore liés directement au carbone, ce qui favorise des attaques nucléophile sur ces sites, les atomes de bore du plan inférieur sont affectés, mais d'une manière négligeable.

La charge négative localisée sur l'atome du carbone est plus élevée, plus la valeur absolue de la charge nette est grande, plus l'interaction est importante de cet atome avec ses voisins, la grande valeur négative du carbone convient avec la règle de la stabilisation de charge topologique.

Comme on peut le constater sur le tableau la charge négative localisée sur l'atome du carbone d'une part et les atomes d'hydrogène qui sont liées aux bores directement d'autre part, la charge localisée sur de carbone évalué par la charge de -0.640 nous donne une information concernant l'importance de cet atome avec ses voisins, 0.145 pour l'hydrogène est dû au transfert d'électrons d'atome d'hydrogène vers les O.A de type p antiliante de l'atome de carbone antiliante comme le montre la figure et confirme par les charges nettes des OA après interaction, la même chose concernant le transfert d'électrons du bore vers les orbitales vacantes du carbone et d'hydrogène, la charge de l'atome d'hydrogène est de -0.127 quand il est lié au atomes du bore qui sont loin de l'influence de l'atome de carbone, par contre le cas où les atomes de bore liés à l'atome de carbone la charge sur l'hydrogène diminue de -0.099 à cause de l'électronegativité plus élevé du carbone comparé avec le bore et l'hydrogène.

Il est clair, d'après les résultats du tableau 4, que les valeurs de la charge calculée pour l'icosaèdre  $B_{12}H_{12}^{2-}$  à une seule voie, est le transfert d'électrons du bore 0.055 vers les orbitales vacantes du atomes d'hydrogène -0.222.

D'après ces résultats, on peut prévoir des substitution électrophiles sur l'atome de carbone, alors que des substituions nucléophiles sur les atomes de bore voisins de l'atome de carbone peuvent être envisagées en priorité par rapport aux atomes de bore qui ne sont pas voisins avec l'atome de carbone.

**Tableau 5** : les charges de Mulliken pour les clusters  $B_{12}H_{12}^{2-}$  et  $CB_{11}H_{12}^-$ 

Charge Mulliken du $B_{12}H_{12}^{2-}$		Charge Mulliken du $CB_{11}H_{12}^-$	
Atome	Charge	Atome	Charge
B1	0.0553	C1	-0.6405
B2	0.0553	B2	0.0826
B3	0.0554	B3	0.0826
B4	0.0554	B4	0.0826
B5	0.0553	B5	0.0826
B6	0.0553	B6	0.0824
B7	0.0553	B7	0.0664
B8	0.0554	B8	0.0663
B9	0.0553	B9	0.0660
B10	0.0554	B10	0.0663
B11	0.0553	B11	0.0664
B12	0.0553	B12	0.0055
H13	-0.2223	H13	0.1450
H14	-0.2219	H14	-0.0993
H15	-0.2220	H15	-0.0993
H16	-0.2220	H16	-0.0993
H17	-0.2219	H17	-0.0993
H18	-0.2220	H18	-0.0994
H19	-0.2219	H19	-0.1261
H20	-0.2220	H20	-0.1261
H21	-0.2219	H21	-0.1261
H22	-0.2220	H22	-0.1261
H23	-0.2220	H23	-0.1260
H24	-0.2223	H24	-0.1274

---

**VI. Caractéristique spectroscopique :**

Les fréquences vibrations caractéristiques, à chaque géométrie, identifiées par voie expérimentale sont confrontées à celles obtenue par les calculs. le spectre vibrationnel de l'anion icosaédrique  $B_{12}H_{12}^{2-}$  ont été obtenue pour la première fois par Muetterties en 1962[17], l'analyse spectrale à montré la présence une fréquence à  $698\text{cm}^{-1}$  trouvée expérimentalement à ( $745\text{cm}^{-1}$ [18]) une déformation de la cage du cluster , à  $1076\text{cm}^{-1}$  cette bande montre la déformation dans le plan moléculaire.

Les principales fréquences donc les plus intenses se trouvent dans l'intervalle ( $2564\text{-}2600\text{cm}^{-1}$ ) le caractéristique de liaisons l'élongation des BH trouvées expérimentalement à  $2480\text{cm}^{-1}$ [18].

Nous avons fait des calculs de fréquence des modes normaux de vibration pour chaque géométrie pour assurer de la nature de points stationnaires au moyen de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G\*, notons que les valeurs des fréquences, calculées sont multipliés par le facteur des corrections 0.96 qui est la valeur recommandée pour cette méthode.

Les résultats obtenue sont représentés dans le tableau 6, d'après les résultats nous remarquons que toutes les fréquences sont réelles.

L'analyse vibrationnelle pour le cluster  $CB_{11}H_{12}$  à conduit à une fréquence égale à  $3202\text{cm}^{-1}$  caractéristique de l'élongation de la liaison CH, les bandes caractéristiques de cette élongation sont observées expérimentalement à  $3060\text{cm}^{-1}$ .

Les dix bandes bien définies  $2616$  et à  $2671\text{cm}^{-1}$  caractéristiques d'élongation de liaison BH, la bande obtenue expérimentalement à  $2541\text{cm}^{-1}$  des bandes caractérisées les boranes et les carboranes.

La vibration de déformation angulaire de la liaison BH de la cage cluster située à  $726\text{cm}^{-1}$ , observée expérimentalement à  $720\text{cm}^{-1}$ , la déformation dp, hp la molécule sont respectivement à  $720, 1046$  et  $1110\text{cm}^{-1}$  les bandes obtenue expérimentales apparaissent respectivement à  $760, 1068$  et  $1147\text{cm}^{-1}$ [19].

L'analyse de ces spectres, obtenus par nos calculs, montre qu'il y a un bon accord avec les spectres expérimentaux.

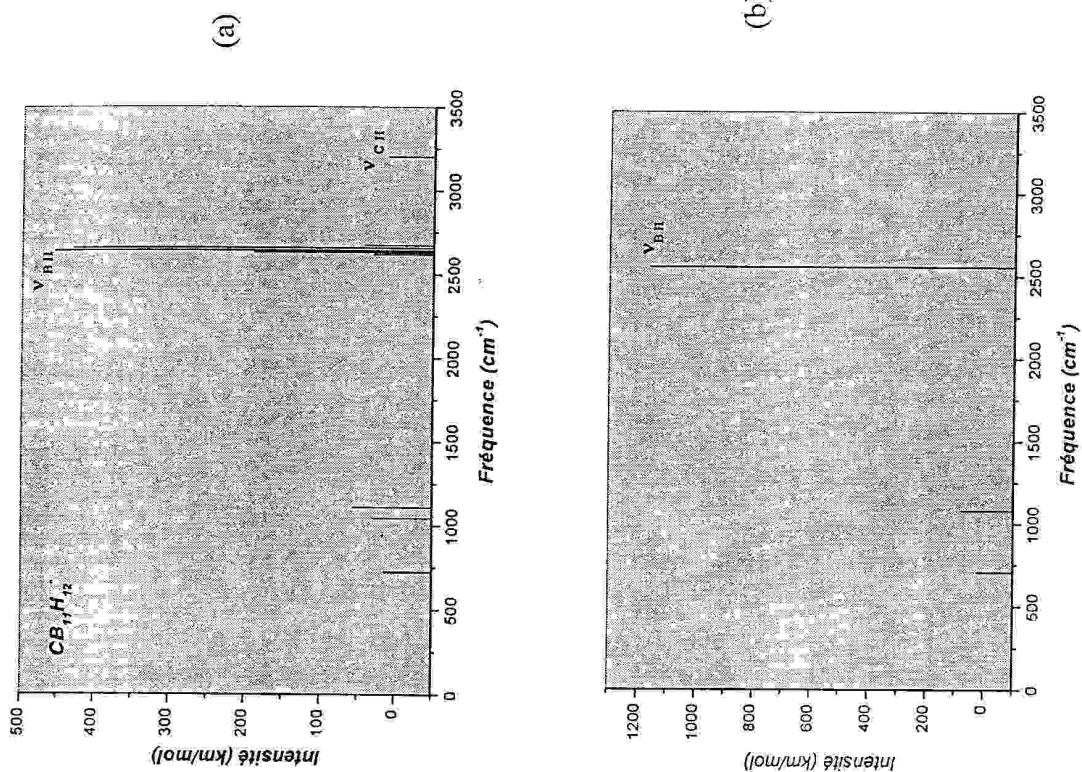


Figure 5 : Spectre Vibratoire d'anion  $CB_{11}H_{12}^-$  (a) et  $B_{12}H_{12}^{2-}$  (b) obtenue par méthode B3LYP

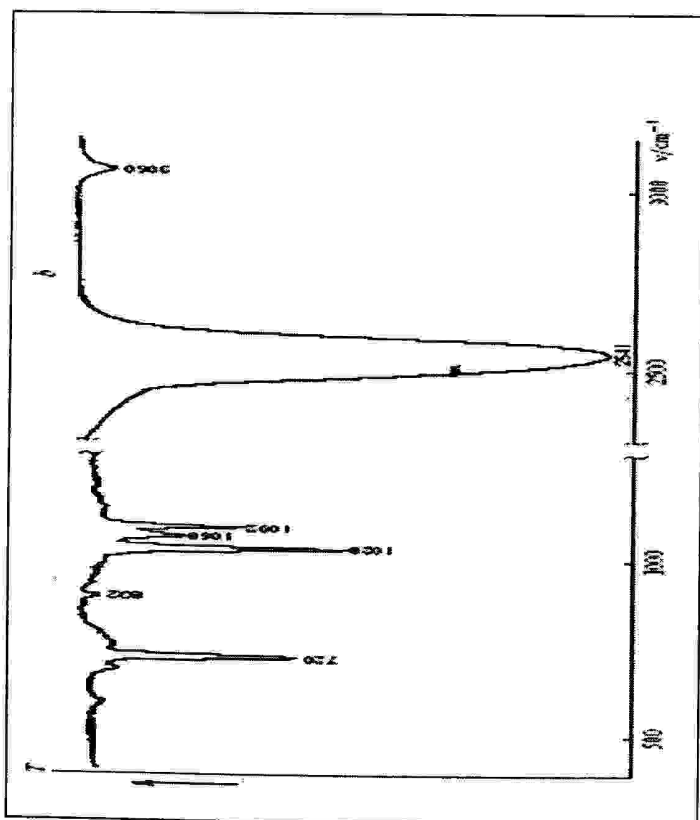


Figure 4 : Spectre IR d'anion  $CB_{11}H_{12}^-$  obtenue expérimentalement

**Tableau 6:** les résultats de fréquence ( $\nu$ ) et les modes de vibration du cluster  $CB_{11}H_{12}^-$ 

$\nu/\text{cm}^{-1}$		Mode de vibration
Calculs en méthode B3LYP	Spectre IR	
3202	3060	$\nu(\text{CH})$
2657	-	$\nu(\text{BH})$
2656	-	
2645	2541	-
2640	-	-
2628	-	-
2621	-	-
2616	-	-
1176	1147	$\nu(\text{CH}) + \nu(\text{BH})$
1047	1092	$\nu(\text{CH}) + \nu(\text{BH}) + \nu(\text{BH})$
1046	1068	
1007	1028	
969	990	
968	953	
882	892	$\nu(\text{BC}) + \nu(\text{BH}) + \nu(\text{CH})$
-	760	$\nu(\text{BH}) + \nu(\text{BH})$
726	720	$\nu(\text{BB}) + \nu(\text{BC})$
681	679	$\nu(\text{BB}) + \nu(\text{BB})$

## Références

- [1] : Rudolph, R. W. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 445.
- [2] : M.J.Frisch et al., GAUSSIAN98, Révision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [3]: A.D.Becke, *J.Chem.phys.* **98**, 5648 (**1993**).
- [4]: C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *phys. Rev. B* **37**, 785 (**1988**).
- [5]: Hoffman, R. *J.Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
- [6]: Mealli, C. ; Proserpio, D.*J.Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399.
- [7]: (a) Baerends, E. J.; Ellis, D.E. ; Ros, P.*Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41. (b)Baerends, E. J.; Ros, P.*Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *S12*, 169. (c) Boerrigter, P. M.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87. (d) te Velde, G. ; Baerends, E.J. *J. Comput. Phy.* **1992**, *99*, 84.
- [8]: King, B. T.; Zharov, I.; Michl, J. "Alkylated Carborane Anions and Radicals: Tools for Organic and Inorganic Chemists", *Chem .Innov.*, **2001**, *31*, 23.
- [9]: Knoth, W. H. *J.Am.Chem .Soc.* **1967**, *89*, 1274-1275.
- [10]: Plesjék, J.; Jelýnek, T.; Drdakova, E.; Herjmanek, S.; Sjtýbr, B. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 1559-1562.
- [11]: Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133-139.
- [12]: Plesjék, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 269-278.
- [13]: B. Štíbr, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 225-250.
- [14]:Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallchemie*; Teubner; Stuttgart, Germany, **1993**.
- [15]:Huheey, E. k. J.; Keiter, R. *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*; Walter de Gruyter: New York, **1995**.
- [16]: C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 13
- [17] L. A. Leites, L. E. Vinogradova, S. S. Bukalov, Alexanyan, V. T. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 566.
- [18]: L. A. Leites *Chemical Reviews*, **1992**, Vol. 92, No. 2 281
- [19] E. G. Kononova, S. S. Bukalov, L. A. Leites, *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.*, Vol. 52, No. 1, pp 89, January, **2003**

*Troisième chapitre:*

*Etude théorique des clusters substitués de formule  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$*

**Introduction :**

Aujourd'hui, la chimie des boranes et carboranes est un domaine récent de chimie du cluster, ce domaine caractérisé par une recherche qui associe les travaux de synthèse et les études théoriques pour rejoindre des domaines aussi divers que la science des matériaux, dans notre étude nous nous sommes intéressés aux calculs de la stabilité de géométrie et les effets de substitutions au niveau des positions ortho, méta et para pour obtenir les clusters  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  où ( $X = NH_2^-, NO_2^-, F^-, OH^-, \dots$ etc.) où ( $m=1,2$ )., les closo carboranes icosaédriques ont été décrits comme des systèmes aromatiques tridimensionnels, et les implications pour l'interaction électronique avec des substituants ont été d'intérêt particulier depuis la première synthèse de ces composés. Pour ce qui concerne l'effet électronique des carboranes icosaédriques sur un substituant à l'extérieur de la cage cluster il faut prouver que les carboranes icosaédriques se comportent fortement comme attracteurs d'électrons. Les ligands se divisent en deux grandes parties selon que les ligands sont donneurs ou accepteurs, l'étude principale consiste en la classification de ces ligands selon leurs basicités, pour ces études nous avons choisi la théorie fonctionnelle de densité DFT [1-2].

**I. Influence électronique de la mono substitution sur le cluster  $CB_{11}H_{12}^-$  :**

Mono anions de monocarborane et particulièrement le dérivés de  $CB_{11}H_{12}^-$  ; considère parmi les meilleurs anions disponibles aujourd'hui [3-7]. Extrêmement, faiblement coordonnés, et possèdent le produit chimique extraordinaire, électrochimique, et la stabilité thermique [8] ; dans notre étude nous avons montré l'influence de remplacement d'hydrogène par un groupement ( $X=NO_2^-, OH^-, NH_2^-$  et  $F^-$ ), et bien précisé l'optimisation du cluster  $CB_{11}H_{11}X^-$ .

**Tableau 1 :** Les distances en ( $\text{Å}$ ), l'énergie et l'écart HOMO/LUMO (eV) du cluster  $CB_{11}H_{11}X^-$  ( $X=H, NO_2^-, OH^-, F^-, NH_2^-$ )

	$NO_2^-$	$OH^-$	$NH_2^-$	$F^-$	$H$
C-B	1.721	1.725	1.730	1.724	1.722
B- $B_{12}$	1.795	1.796	1.796	1.796	1.797
B- $B_{intraplan}$	1.795	1.798	1.802	1.797	1.796
B- $B_{interplan}$	1.785	1.783	1.782	1.781	1.785
B-X	1.539	1.437	1.465	1.414	1.081
B-H	1.188	1.191	1.191	1.189	1.189
$C_1-B_{12}$	3.25	3.25	3.24	3.24	3.25
Écart HO/LU	5.23	8.06	7.02	8.49	8.61
Energie	-14242.57	-10725.75	-10184.74	-11380.12	-8678.33

Parmi les différents paramètres géométriques associés à la configuration moléculaire, la longueur de des distances dans le cluster  $CB_{11}H_{12}^-$ , peut varier considérablement d'une molécule à une autre, cette variation dépend de la nature du ligand liée à sa taille et son électronégativité, les données du tableau 1.

Indique que la distance de C-B et B-B<sub>interplan</sub> augmente dans l'ordre de  $NH_2^- < OH^- < F^- < NO_2^-$ , les distances C-B varient de l'ordre de 1.721 à 1.730Å° et peut être comparer avec celles de  $CB_{11}H_{12}^-$ ; dans le cas de  $X=NO_2^-$  elles sont courtes, par contre elles augmentent dans le cas ou  $X=NH_2^-, OH^-, F^-$ .

Les distances B-B<sub>12</sub> sont les plus courtes que celles de  $CB_{11}H_{12}^-$  qui est de l'ordre de 1.797Å°, raccourcissement de distance B-B<sub>interplan</sub> dans l'ordre de  $F^- < NH_2^- < OH^-$ , dans le cas  $X=NO_2^-$  reste inchangé de l'ordre de 1.785Å°.

Comparativement aux distances B-X, on peut constater un allongement de la distance B-N dans le cas ou  $X=NO_2^-$  de l'ordre de 1.539Å°, allongement moins importante de la liaison B-N de l'ordre de 1.465Å°, dans le cas de  $X=NH_2^-$ , léger allongement de la distance B-F de l'ordre de 1.41Å° par apport à la valeur expérimentaux 1.37Å° [9], la distance B-O est de 1.437Å°; l'influence de la distance sur la cage se résume dans la distances B<sub>12</sub>-C, on trouve que l'allongement de la distance de l'ordre de 3.36Å° dans le cas ou  $X=NO_2^-$ ; la distance inchangée dans le cas  $X= F^-, OH^-$  de l'ordre de 3.25Å°, léger raccourcissement 3.24Å° pour  $X=NH_2^-$ , comparable avec la distance C-B<sub>12</sub> de l'ordre de 3.25Å° du cluster  $CB_{11}H_{12}^-$ .

on discute d'effet de basicité sur le cluster, il faut noter que l'effet donneur provoque un allongement de la distance B-B<sub>interplan</sub> où se situé le substituant, il est intéressant de comparer l'écart énergétique pour voir la stabilité de ces substituant qui augmentent dans l'ordre de  $F^- < OH^- < NH_2^- < NO_2^-$ ; une comparaison intéressante entre un effet donneur est entre  $X=OH^-$  et  $X=NH_2^-$ ; on trouve que  $NH_2^-$  est nettement meilleur donneur  $\pi$  que  $OH^-$  [10].

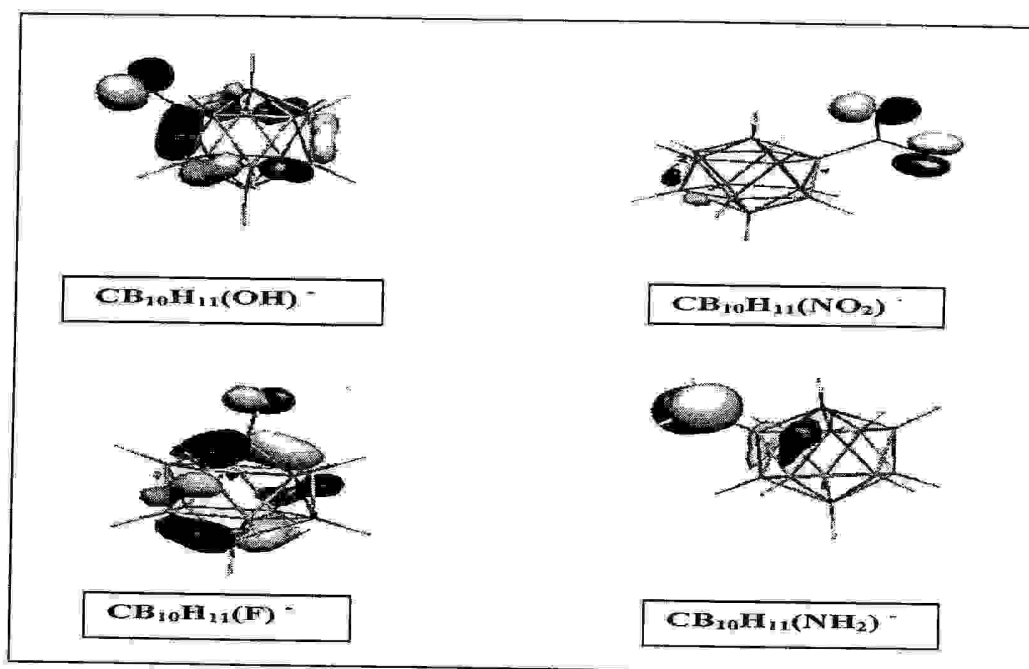
Une analyse détaillée des valeurs des charges, montrent qu' il y a un transfert des électrons du atome de bore vers les atomes d'hydrogène ainsi le ligand, pour les atomes des carbone chargé négativement après un gain d'électron; on constate sur le tableau 2 que le ligand  $NH_2^-$  plus riches en électrons au niveau de cet atome; la remarque la plus importante, que les trois ligands en tendance, l'atome du carbone doit être un très bon site nucléophile dans l'ordre de  $X=NH_2^- < F^- < NO_2^- < OH^-$ ; d'autre part, on observe que la valeur la plus élevée de la charge positive sur l'atome du bore lie le ligand dans l'ordre de  $X= NH_2^- < NO_2^- < OH^- < F^-$  qui sont considérés comme des site électrophiles.

**Tableau - 2-** : Les charge de Mulliken calculées pour les clusters  $CB_{11}H_{11}X^-$  ( $X=NO_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $NH_2^-$ )

$NO_2^-$		$OH^-$		$NH_2^-$		$F^-$	
1 C	-0.6466	1 C	-0.6388	1 C	-0.6600	1 C	-0.6543
2 B	0.0729	2 B	0.0793	2 B	0.0707	2 B	0.0829
3 B	0.0783	3 B	0.0557	3 B	0.0892	3 B	0.0482
4 B	0.4516	4 B	0.3689	4 B	0.5009	4 B	0.3552
5 B	0.0783	5 B	0.0599	5 B	0.0894	5 B	0.0482
6 B	0.0729	6 B	0.0836	6 B	0.0707	6 B	0.0830
7 B	0.0510	7 B	0.0726	7 B	0.0624	7 B	0.0774
8 B	0.0803	8 B	0.0561	8 B	0.0679	8 B	0.0494
9 B	0.0659	9 B	0.0286	9 B	0.0518	9 B	0.0268
10 B	0.0510	10 B	0.0734	10 B	0.0624	10 B	0.0774
11 B	0.0659	11 B	0.0573	11 B	0.0515	11 B	0.0268
12 B	-0.0089	12 B	0.0069	12 B	-0.0001	12 B	0.0132
13 H	0.1852	13 H	0.1519	13 H	0.1352	13 H	0.1580
14 H	-0.0812	14 H	-0.0984	14 H	-0.1039	14 H	-0.0940
15 H	-0.0652	15 H	-0.0967	15 H	-0.1056	15 H	-0.0829
16 N	-0.0201	16 O	-0.6638	16 N	-0.9027	16 F	-0.3377
17 H	-0.0652	17 H	-0.0879	17 H	-0.1056	17 H	-0.0829
18 H	-0.0812	18 H	-0.0990	18 H	-0.1038	18 H	-0.0940
19 H	-0.1086	19 H	-0.1261	19 H	-0.1296	19 H	-0.1203
20 H	-0.1110	20 H	-0.1231	20 H	-0.1290	20 H	-0.1173
21 H	-0.0867	21 H	-0.1226	21 H	-0.1332	21 H	-0.1106
22 H	-0.1086	22 H	-0.1261	22 H	-0.1296	22 H	-0.1203
23 H	-0.0867	23 H	-0.1253	23 H	-0.1332	23 H	-0.1106
24 H	-0.1100	24 H	-0.1266	24 H	-0.1334	24 H	-0.1217
25 O	-0.3264	25 H	0.3402	25 H	0.2647		
26 O	-0.3468			26 H	0.2528		

D'après les résultats présentés dans ce tableau, nous que l'atome de carbone est situé dans les emplacements où ils possèdent des charges négatives plus grandes.

Par contre, les valeurs des charges de Mulliken des atomes de bore sont généralement positives ; mais qui diffèrent légèrement d'un composé à un autre avec de grandes valeurs pour B(4).



*Schéma -1-* présentation d'orbitale moléculaire plus occupé HOMO pour le cluster  $CB_{11}H_{11}X^-$  ( $X=NO_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $NH_2^-$ )

D'après la représentation d'orbitale le plus occupé HOMO de quatre molécules, on observe clairement la localisation principale sur les ligands, c'est-à-dire que les ligands responsables au transfert électronique ; on remarque une différence dans le cas  $X=OH^-$  et  $X=F^-$  on trouve que la localisation au niveau du cage et aussi le ligand, la cage la plus dense dans  $X=F^-$ .

La charge négative sur l'atome d'azote, d'oxygène et du fluor explique la localisation de la densité électronique la connectivité entre ses voisins, par exemple la charge sur l'azote du  $NH_2^-$  plus élevée -0.90 par contre on trouve que la charge sur l'azote du  $NO_2^-$  est -0.02 comme montre le schéma -1-, elle bien précisé la densité sur l'atome d'azote.

Une représentation localisée des liaisons pour le composé  $CB_{11}H_{12}X^-$ , avec l'un des atomes de bore qui lié les ligands qui sont riches en électrons dans le cas  $X=F^-$ ,  $OH^-$  et  $NH_2^-$ , les calculs de la charge montrent aussi que les atomes du bore porte la charge positive donc le transfert électronique de l'atome du bore vers les atomes d'hydrogène qui portent la charge négative ceci dû à l'électronégativité la plus élevée d'hydrogène par rapport au bore ; les atomes d'hydrogènes qui lient l'oxygène et l'azote portent charge positive ; on conclut que le transfert du électronique de l'atome moins électronégative vers la l'atome la plus électronégative.

## II. Influence électronique de la di-substitution sur le cluster $CB_{11}H_{12}^-$

L'icosaèdre  $CB_{11}H_{12}^-$  possèdent 11 atomes du bore et un atome du carbone située au sommet, la di-substitution à deux possibilité ; nous nous étudie en premier lieu la di-substitution sur l'atome du bore et l'autre sur l'atome du carbone , la deuxième possibilité sur les deux atomes du bore .

### II.a) la di- substitution (carbone /bore) :

La substitution basique du  $CB_{11}H_{12}^-$  par  $X=OH^-$ ,  $F^-$ ,  $NH_2^-$ , et  $NO_2^-$  donne une nouvelle formule ( $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$ ).

**Tableau 3** énergies totales des trois isomères ortho, méta et para du cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$

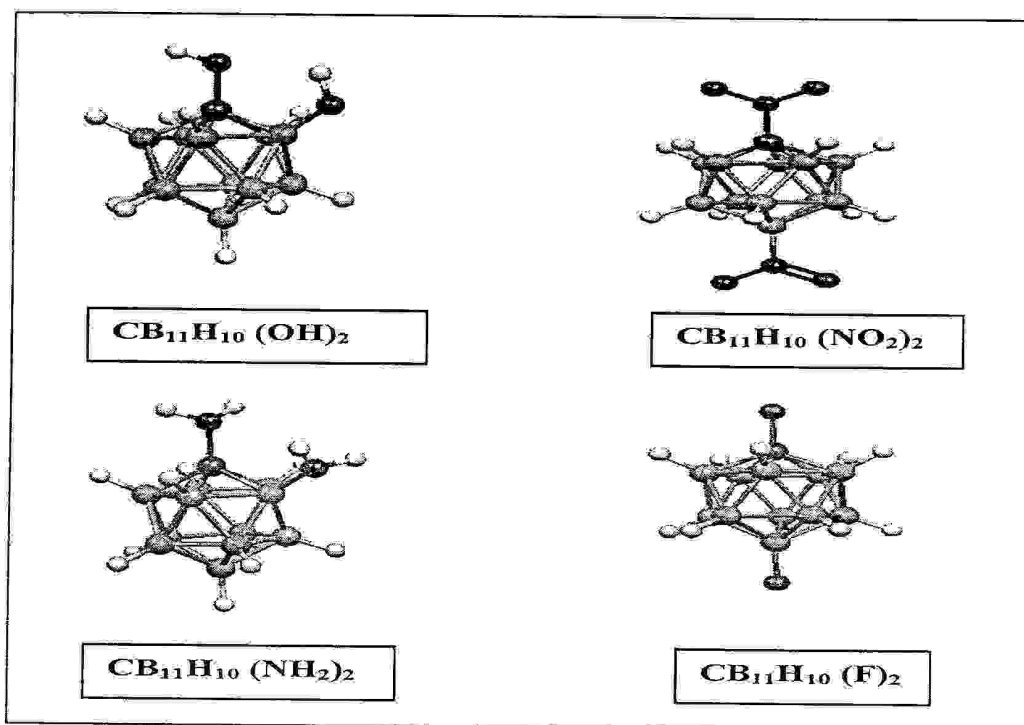
	Ortho			Méta			Para		
	6-31G	6-31G*	ccpvDZ	6-31G	6-31G*	ccpvDZ	6-31G	6-31G*	ccpvDZ
$CB_{11}H_{10}(OH)_2$	-12771.6	-12775.68	-12776.17	-12771.51	-12775.39	-12776.11	-12771.5	-12775.57	-12776.07
(1)									
$CB_{11}H_{10}(NO)_2$	-19805.19	-19812.32	-19691.26	-19805.36	-19812.45	-19813.34	-19805.40	-19812.48	-19813.43
(2)									
$CB_{11}H_{10}(NH)_2$	-11690.38	-11694.03	-11694.20	-11690.22	-11693.90	-11694.17	-11690.14	-11693.49	-11693.77
(3)									
$CB_{11}H_{10}(F)_2$	-14077.74	-	-14083.93	-14077.75	-	-14083.89	-14077.78	-	-14083.91
(4)									

Les principaux résultats des énergies totales du cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  effectués sur les trois isomères ortho, méta et para avec les trois bases 6-3G, 6-31G\* et cc-pvDZ sont regroupés dans le tableau 3 .Il est intéressant de préciser la stabilité de l'isomère le plus stable à titre comparatif entre les énergies des trois isomères dans chaque modèle, l'analyse énergétique du tableau 3 montre que pour (1) et (3) la meilleure stabilité est obtenue pour la position ortho pour les trois bases. Concernant les composés (2) et (4) la meilleure est atteinte pour la para. Par contre pour les composé () la base 6-31G, la meilleure stabilité est donnée pour la position para , alors la base cc-pVDZ donne une meilleure stabilité en position ortho .

On conclut que l'isomère ortho est plus stable avec les substituants  $OH^-$  et  $NH_2^-$  par comparaison aux isomères méta para. Les deux substituants ( $NO_2^-$ ,  $F^-$ ) montrent des isomères dans la position para.

#### a-1 L'optimisation de la géométrie du cluster $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$

Dans le tableau 4 sont reportées les stabilités relatives déterminées au niveau de calculs 6-31G ; les structures schématiques des isomères les plus stables sont données sur la figure 1, tous ces isomères calculés en méthode DFT-B3LYP.



**schéma 2** : structures schématiques des isomères  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  ( $X=F^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_2^-$  et  $NO_2^-$ )

Les distances optimisées en méthode DFT pour le clusters  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$ ,  $X=F^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_2^-$  et  $NO_2^-$  (tableau 4) montrent un allongement des distances B-C et B- $B_{intraplan}$  dans tous les isomères les plus stables comparativement aux distances optimisées du cluster  $CB_{11}H_{12}^-$ , un raccourcissement important des distances B- $B_{interplan}$  entre 0.6% et 1.9%, les distances B- $B_{12}$  sont plus courtes de 0.3% dans le cas où  $X=NH_2^-$  et de 1.6% pour  $X=NO_2^-$  comparé avec  $CB_{11}H_{12}^-$  et reste inchangé dans les deux modèles  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  ( $X=F^-$ ,  $OH^-$ ). Comme on peut le constater sur le tableau (4), les distances C-X sont légèrement différents entre tous les modèles étudiés, on observe la même tendance pour B-X sauf le modèle  $CB_{11}H_{10}(NO_2)_2$ , un allongement de la distance B-N de l'ordre de  $1.548 \text{ \AA}$ .

**Tableau 4 :** Les distances en ( $\text{Å}^\circ$ ), l'énergie et l'écart HO/BV (eV) du cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$   $m=0$ , dans le  $X = H$ , et  $m=2$ ,  $X=NO_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $NO_2^-$ .

	H	OH <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
C-B	1.722	1.729	1.731	1.746	1.720
B-B <sub>12</sub>	1.797	1.797	1.781	1.794	1.796
B-B <sub>interplan</sub>	1.796	1.778	1.777	1.784	1.790
B-B <sub>intraplan</sub>	1.785	1.801	1.808	1.800	1.801
B-H <sub>C</sub>		1.187	1.180	1.190	1.184
B-H <sub>B</sub>		1.189	1.184	1.191	1.189
C-X		1.433	1.490	1.436	1.415
B-X		1.429	1.548	1.452	1.421
Énergie		-12771.60	-19805.40	-11690.38	-14077.78
ÉcartHO/BV		7.32	4.19	7.08	8.52

### a.3 structure électronique du cluster $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$

L'étude récente d'orbitale moléculaire [11], a confirmé par une prévision basée sur l'évidence empirique [12] ; le diagramme d'orbitale moléculaire obtenu pour les différents modèles optimisés est comparé sur la figure 1. Les écart énergétiques HOMO/LUMO qui sépare les orbitales occupées par des orbitales vacantes est plus important dans tous les modèles étudiés sauf le modèle  $CB_{11}H_{10}(NO_2)_2$  moins important de l'ordre de 4.19. Il est important de connaître la composition des orbitales les plus occupées les orbitales HOMO des différents modèles qui sont représentées sur la figure 1. Nous représentons les variations des densités électroniques du modèle (b), on constate une forte concentration de la densité électronique sur le substituant qui est lié directement au bore et aussi l'atome du bore qui lie le ligand, ceci dû à l'électronégativité élevée de l'oxygène par rapport à celle du bore, au niveau de la cage on remarque une faible localisation, cela nous donne une information qu'on peut arracher des électrons au niveau du ligand et la région de la localisation du nuage électronique.

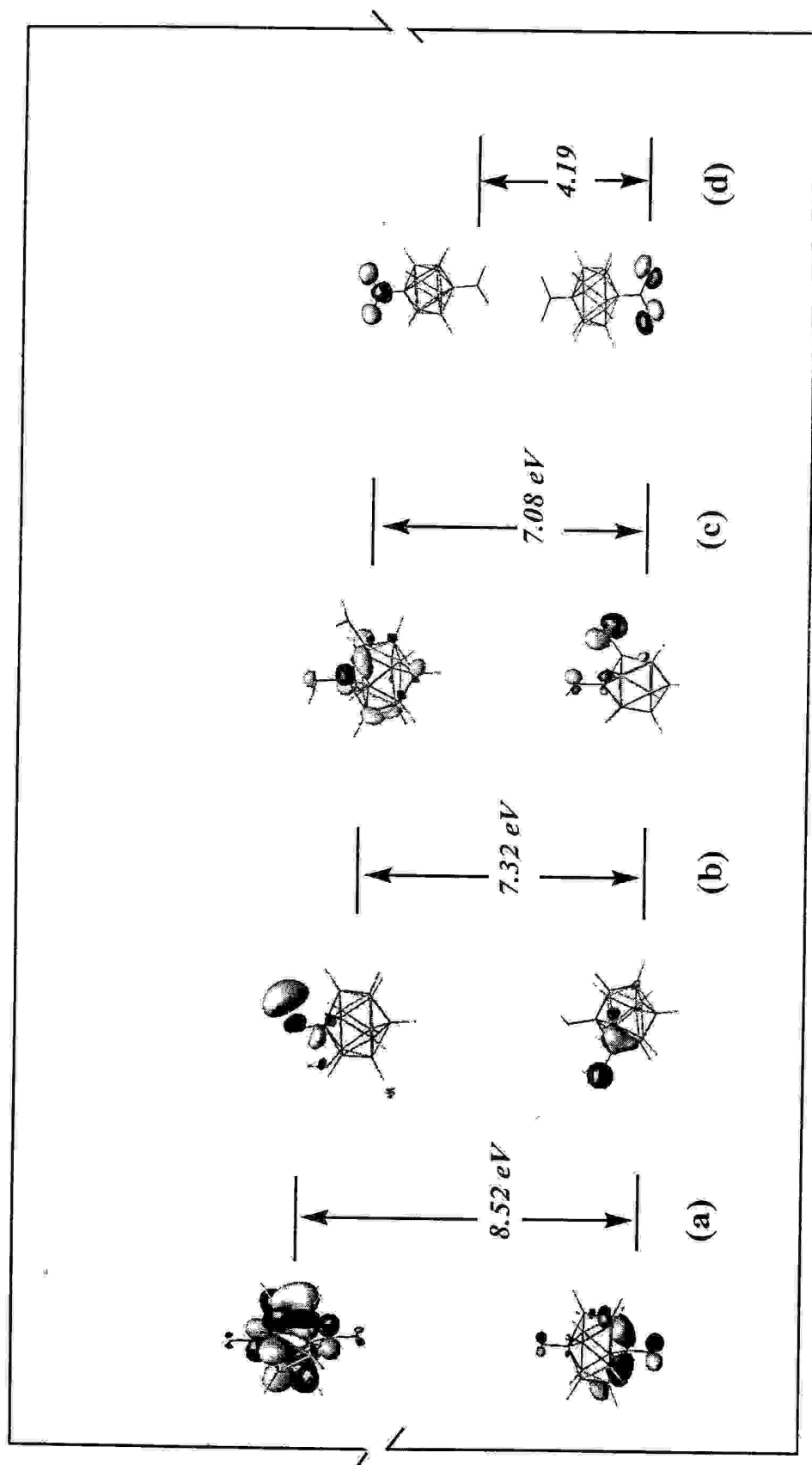


Figure 1 : Diagramme orbitalaire et présentation d'orbitale moléculaire plus occupée. HOMO pour le cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  ( $X = F^-$  (a),  $OH^-$  (b),  $NH_2^-$  (c),  $NO_2^-$  (d))

Nous représentons les variations des densités électroniques dans les trois modèles (a), (c) et (d), on constate une forte concentration de la densité électronique sur les atomes du substituant qui lient directement le bore, on remarque une faible localisation sur le substituant qui lié l'atome du carbone dans le modèle (a). On conclut que le substituant responsable au transfert électronique dans les trois modèles (a), (b) et (c).

#### a. 4 Les charges Mulliken :

**Tableau 5 :** Les charges de Mulliken calculées pour le cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$

NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (1)		OH (2)		NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> (3)		F <sup>-</sup> (4)	
1 C	-0.4110	C1	-0.2973	1 C	-0.3400	1 C	-0.1908
2 B	0.0950	B 2	0.1046	2 B	0.0943	2 B	0.0832
3 B	0.0958	B 3	0.0487	3 B	0.0744	3 B	0.0833
4 B	0.0958	B4	0.0545	4 B	0.0646	4 B	0.0833
5 B	0.0950	B 5	0.4118	5 B	0.4995	5 B	0.0832
6 B	0.1008	B 6	0.0837	6 B	0.0515	6 B	0.0831
7 B	0.0409	B 7	0.0400	7 B	0.0489	7 B	0.0049
8 B	0.0325	B8	0.0529	8 B	0.0588	8 B	0.0047
9 B	0.0297	B9	0.0562	9 B	0.0627	9 B	0.0042
10 B	0.0325	B10	0.0411	10 B	0.0465	10 B	0.0047
11 B	0.0409	B11	0.0344	11 B	0.0712	11 B	0.0049
12 B	0.3968	B12	0.0160	12 B	-0.0009	12 B	0.3285
13 N	0.1646	O 13	-0.6317	13 N	-0.7146	13 F	-0.3433
14 H	-0.0491	H14	-0.0900	14 H	-0.1052	14 H	-0.0747
15 H	-0.0408	H15	-0.0954	15 H	-0.1125	15 H	-0.0747
16 H	-0.0408	H16	-0.0857	16 H	-0.1088	16 H	-0.0747
17 H	-0.0491	O 17	-0.6690	17 N	-0.8796	17 H	-0.0747
18 H	-0.0375	H18	-0.0816	18 H	-0.1155	18 H	-0.0747
19 H	-0.0743	H19	-0.1173	19 H	-0.1275	19 H	-0.1020
20 H	-0.0651	H20	-0.1196	20 H	-0.1313	20 H	-0.1020
21 H	-0.0743	H21	-0.1126	21 H	-0.1292	21 H	-0.1020
22 H	-0.0651	H22	-0.1143	22 H	-0.1306	22 H	-0.1019
23 H	-0.0609	H23	-0.1197	23 H	-0.1317	23 H	-0.1020
24 N	-0.0253	H24	-0.1247	24 H	-0.1315	24 F	-0.3501
25 O	-0.2776	H25	0.3691	25 H	0.2817		
26 O	-0.2819	H26	0.3459	26 H	0.2815		
27 O	-0.3354			27 H	0.2580		
28 O	-0.3320			28 H	0.2652		

Le tableau (5) résume les charges Mulliken qui sont obtenus par des calculs DFT des valeurs relativement différentes dans chaque modèles étudié, ces charges dues au transfert des électrons.

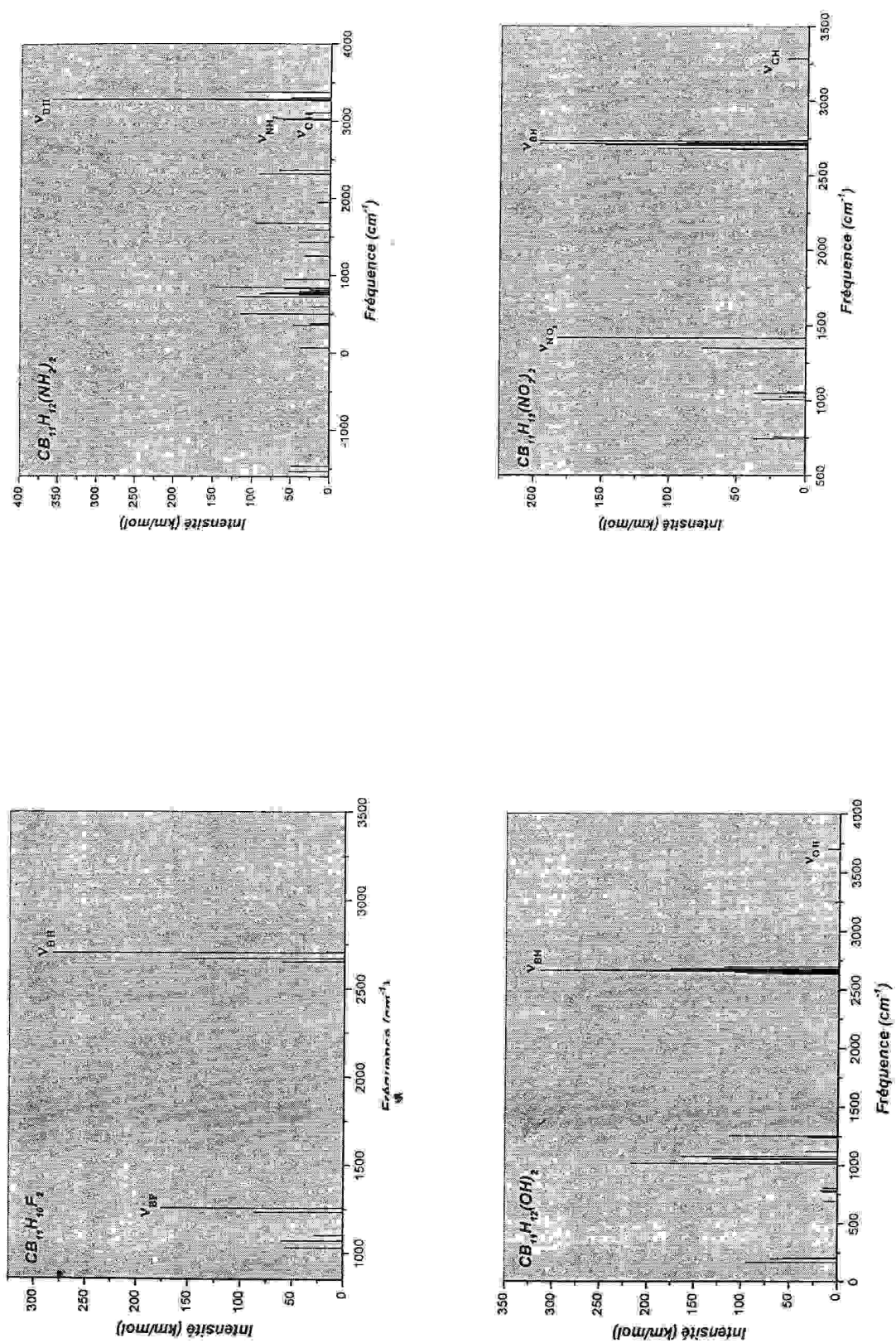
Nous remarquons que les charges de Mulliken de l'atome de carbone sont plus faibles que dans le cas de la mono substitution. Dans le cas du composé 4 le carbone possède la plus faible valeur. Concernant les charges des atomes du bore, elles grandes pour B(5) dans le cas (2) et (3) et moins faible pour B(6) dans le cas 1, alors que dans (4) elles sont toutes inférieure à 0.1. Le transfert de charge possède réellement un sens absolu quand on l'utilise pour représenter une transition électronique qui est accompagnée par une migration de la charge d'une molécule à l'autre. Le calcul de distribution de charge peut nous renseigner sur la direction du transfert de charge et sur les propriétés des liaisons, la charge portée par l'atome du carbone pour le modèle  $CB_{11}H_{10}(NO_2)_2$  est plus importante (-0.411), que celle qui est moins important dans le cas ou  $X=F$  (-0.19), cette augmentation et diminution de la charge confirme l'allongement et le raccourcissement de la distance C-B. On observe clairement dans le modèle  $CB_{11}H_{10}(NH_2)_2$  que l'atome du bore qui lié l'atome d'azote à une grande valeur positive (0.41), comparé avec l'atome du bore qui lié l'atome d'azote dans le modèle  $CB_{11}H_{10}(NO_2)_2$  (0.39) ; la charge localisée sur l'atome d'azote dans le cas ou  $X=NH_2^-$  (-0.88), par contre dans le modèle ou  $X=NO_2^-$  (-0.02), s'explique par la localisation de la densité électronique dans la figure 1 .

#### a.5 Propriétés vibrationnelles du cluster $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$ ( $X=H, NO_2^-, OH^-, F^-, NH_2^-$ )

Les fréquences de vibration du cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  ont été calculées à l'aide de méthodes de calculs DFT. Le programme Gaussian 98 avec la fonctionnelle B3LYP a été utilisé à cet effet. les premières conditions qui doivent être satisfaites afin d'exécuter un calcul précis des fréquences vibratoires est que la structure moléculaire fondamentale représente un point stationnaire, c.-à-d., tous les premiers dérivés de l'énergie en ce qui concerne des coordonnées nucléaires doit être essentiellement zéro. Les fréquences vibratoires sont calculées en déterminant les deuxièmes dérivés de l'énergie en ce que concernent les coordonnées nucléaires cartésiennes. Les quatre spectres sont reportés les fréquences de vibration calculées au niveau B3lyp/6-31G\*[13] les vibrations les plus importantes sont celles reliées au molécule et deux ligands, le premier type représente les vibrations d'élongation ou de valence, la deuxième type représente les déformation hors plan moléculaire ou dans le plan. Les dix bandes bien définies entre (2600- 2700  $cm^{-1}$ ), dans tout les modèles étudié

---

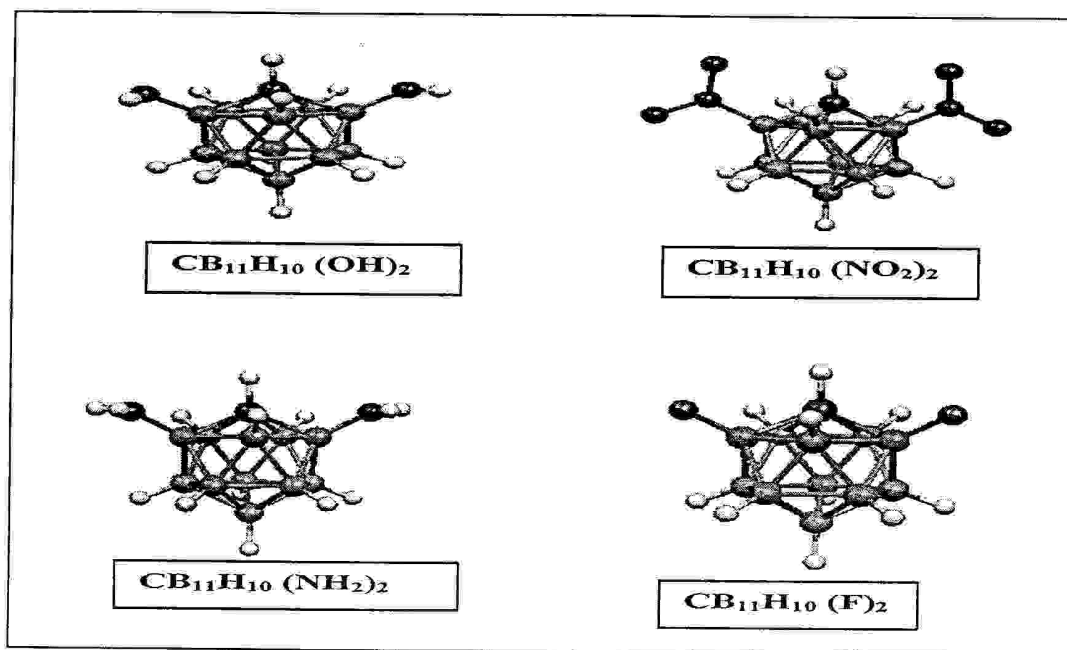
caractéristique par la vibration de valence ou l'élongation du groupe B-H, la bande obtenue expérimentalement à  $(2541 \text{ cm}^{-1})$  [14] correspond à la vibration d'élongation BH, une élongation du groupement OH à  $3730\text{cm}^{-1}$ . La bande obtenue expérimentalement à  $3287$ [15] les vibration ayant des fréquences dans les régions à  $1409$  et à  $1572\text{cm}^{-1}$  sont caractérisé par l'élongation des liaisons C-N et B-N, l'élongation de la liaison C-F et B-F respectivement à  $1190\text{cm}^{-1}$  et à  $1212\text{cm}^{-1}$ .

Figure 2 spectres vibrationnelle obtenue par la méthode B3LYP du cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$

## II. b) La di-substitution (bore/bore)

## b) .1 L'optimisation de la géométrie

L'optimisation des paramètres géométriques au niveau B3LYP noter également les valeurs d'énergies totales et l'écart énergétique de la molécule ainsi que celle des distances, les structures schématiques des quatre modèles sont données sur le Schéma -3-



**Schéma 3** structures schématiques des isomères  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  ( $X=F^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_2^-$  et  $NO_2^-$ )

les structures schématiques des quatre modèles sont données sur le Schéma -3- Les distances optimisées pour le cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  récemment étudié en méthode DFT[16].

	H	$NH_2^-$	$NO_2^-$	$OH^-$	$F^-$
C-B	1.722	1.729	1.717	1.726	1.726
B-B <sub>12</sub>	1.797	1.793	1.796	1.795	1.796
B-B <sub>intraplan</sub>	1.796	1.791	1.792	1.798	1.797
B-B <sub>interplan</sub>	1.785	1.799	1.783	1.784	1.779
B-H <sub>C</sub>	1.189	1.191	1.182	1.188	1.185
B-H <sub>B</sub>	-	1.192	1.186	1.191	1.188
B-X	-	1.465	1.538	1.437	1.413
C <sub>1</sub> -B <sub>12</sub>	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25
ÉcartHO/LU	8.61	7	5.12	7.83	8.36
Energie	-8678.33	-11691.48	-19807.38	-12773.16	-14081.88

**Tableau 6 :** les distances (moy) en (Å), l'énergie et l'écart HOHO/LUMO (eV) du cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  ( $X=H^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $NH_2^-$ )

Pour les quatre modèles (tableau 6), montrent un allongement des distances B-C dans tous les modèles étudié sauf  $CB_{11}H_{10}(NO_2)_2$ , on observe un raccourcissement de 0.5% comparé avec le cluster  $CB_{11}H_{12}^-$ . La remarque la plus importante est l'allongement de distance B- $B_{interplan}$ , dans le modèle  $CB_{11}H_{10}(NH_2)_2$  ceci est due à l'effet donneur du ligand  $NH_2$ . La distance B- $B_{interplan}$  sont courte de (0.5- 0.6%) dans le modèle  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  ( $X= NH_2^-$ ,  $NO_2^-$ ) et légèrement long dans de (0.1-0.2%) dans les deux autre modèles Comme ont peut constater sur le tableau (5), les distances C-X sont légèrement différents entre tous les modèles étudié, on observe la même tendance pour B-X sauf le modèle  $CB_{11}H_{10}(NO_2)_2$ , un allongement de distance B-N de l'ordre de 1.538 Å°.

A titre comparatif entre les résultats optimisées des énergies totales  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$ , on voit clairement d'après le tableau (3) et tableau (6); l'énorme stabilité dans la substitution sur les sites de bore que les sites bore/ carbone.

### b).2 La structure électronique

Dans l'étude d'orbitale moléculaire [12] les écart énergétiques HOMO/LUMO qui sépare les orbitales occupés par des orbitales vacant est plus important dans tous les modèles étudiés sauf le modèle  $CB_{11}H_{10}(NO_2)_2$  moins important de l'ordre de 5.12. Il est important de connaître la composition des orbitales les plus occupées les orbitales HOMO des différents modèles qui sont représentées sur la figure 2. Nous représentons les variations des densités électroniques du modèle (a<sub>1</sub>), on constate une forte concentration de la densité électronique sur le substituant et aussi la cage cluster, on remarque une faible localisation dans le modèle (b<sub>1</sub>) comparé avec le modèle (a<sub>1</sub>). Nous représentons les variations des densités électroniques dans les deux modèles (c<sub>1</sub>) et (d<sub>1</sub>) la localisation de la densité électronique limité sur les substituants.

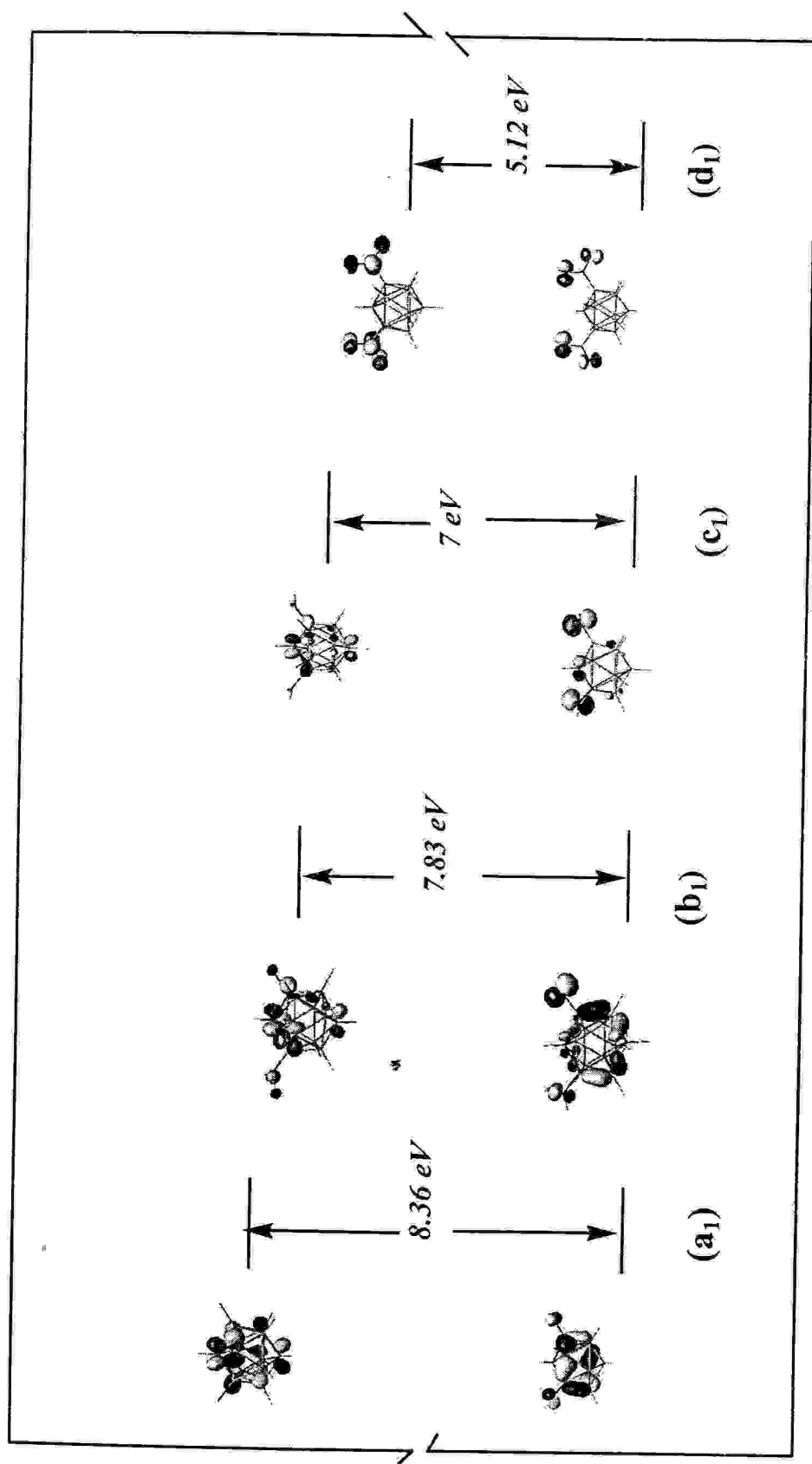


Figure 2 : Diagramme orbitalaire et présentation d'orbitale moléculaire plus occupé HOMO pour le cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^{-}$  ( $X = F^{-}$  (a<sub>1</sub>),  $OH^{-}$  (b<sub>1</sub>),  $NH_2^{-}$  (c<sub>1</sub>),  $NO_2^{-}$  (d<sub>1</sub>))

## b).3 les charges Mulliken :

Tableau 7 : Les charges de Mulliken calculées pour le cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$ 

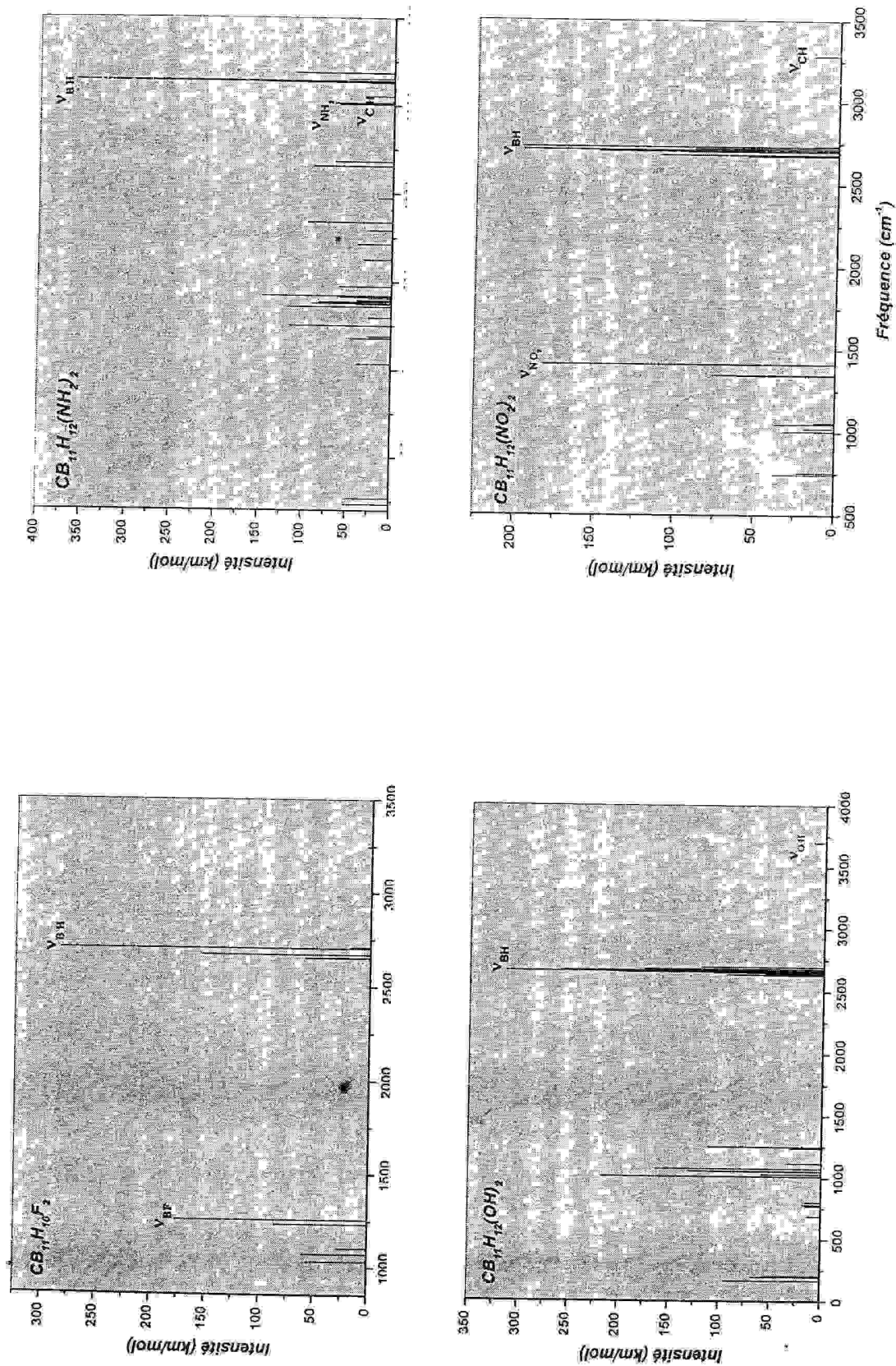
$NO_2^-$	OH	$NH_2^-$	F
1 C -0.656	1 C -0.6401	1 C -0.6085	1 C -0.6720
2 B 0.075	2 B 0.0325	2 B 0.0283	2 B 0.0138
3 B 0.453	3 B 0.3634	3 B 0.4453	3 B 0.3595
4 B 0.070	4 B 0.0527	4 B 0.0499	4 B 0.0496
5 B 0.070	5 B 0.0572	5 B 0.0499	5 B 0.0496
6 B 0.453	6 B 0.3724	6 B 0.4452	6 B 0.3595
7 B 0.049	7 B 0.0629	7 B 0.0667	7 B 0.0375
8 B 0.049	8 B 0.0368	8 B 0.0666	8 B 0.0375
9 B 0.080	9 B 0.0234	9 B 0.0670	9 B 0.0107
10 B 0.080	10 B 0.0475	10 B 0.0671	10 B 0.0107
11 B 0.034	11 B 0.0796	11 B 0.0711	11 B 0.0866
12 B -0.016	12 B 0.0099	12 B -0.0100	12 B 0.0233
13 H 0.220	13 H 0.1582	13 H 0.1415	13 H 0.1709
14 H -0.035	14 H -0.0857	14 H -0.1083	14 H -0.0670
15 N -0.023	15 O -0.6630	15 N -0.8831	15 F -0.3349
16 H -0.048	16 H -0.0968	16 H -0.1077	16 H -0.0773
17 H -0.048	17 H -0.0870	17 H -0.1077	17 H -0.0773
18 N -0.023	18 O -0.6637	18 N -0.8830	18 F -0.3349
19 H -0.071	19 H -0.1220	19 H -0.1395	19 H -0.1051
20 H -0.071	20 H -0.1254	20 H -0.1396	20 H -0.1051
21 H -0.092	21 H -0.1262	21 H -0.1369	21 H -0.1147
22 H -0.074	22 H -0.1197	22 H -0.1367	22 H -0.1024
23 H -0.074	23 H -0.1225	23 H -0.1367	23 H -0.1024
24 H -0.094	24 H -0.1256	24 H -0.1334	24 H -0.1161
25 O -0.334	25 H 0.3404	25 H 0.2579	
26 O -0.318	26 H <sup>*</sup> 0.3408	26 H 0.2584	
27 O -0.334		27 H 0.2579	
28 O -0.318		28 H 0.2584	

Le tableau (7) résume les charges Mulliken qui sont obtenue par des calculs DFT les valeurs relatives différentes dans chaque modèle étudié, cette charge due au transfert d'électron. L'étude de charges nettes par une analyse Mulliken sur le cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  ( $X=H, NO_2^-$ , OH, F,  $NH_2^-$ ), montre que les atomes du bore connectés aux groupement X sont les plus positive comparant avec les autre atomes du bore, ce transfert d'électrons du atomes du bore

ver l'atome de carbone qui à une grande valeur de la charge négative dans tous les modèles. La distribution de la charge négative sur les ligands est plus importante dans tous les modèles sauf le ligand  $X=NO_2^-$  cette charge moins importante de l'ordre de  $-0.023$ , s'explique par le transfert électronique d'atome d'azote vers les atomes d'oxygène car l'électronégativité la plus élevée d'oxygène, elle est bien précisé par la localisation de la densité électronique d'orbitale le plus occupé (HOMO).

#### **b).4 les propriétés Vibrationnelles du cluster $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$**

Les fréquences de vibration du cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  ( $X= F^-, NH_2^-, NO_2^-, OH^-$ ), qui sont substitué sur les atomes du bore ont été calculées à l'aide de méthode de calculs DFT-B3LYP, dans cette partie nous représentons les spectres vibrationnelles, ces spectres sont bien illustré l'élongation du groupe BH avec des intensités importantes qui caractérisé les boranes et les carboranes, le déplacement du groupement BH à 2600 jusqu'à 2800, on observe que l'élongation du groupement BH dans la région (à  $3259- 3372\text{ cm}^{-1}$ ) pour le  $CB_{11}H_{10}(NH_2)_2$ . Les bandes les moins intenses correspondent aux vibration d'élongation du groupement CH qui est bien définit dans la région (à  $3100- 3200\text{ cm}^{-1}$ ).

Figure 3 spectres vibrationnelle obtenue par la méthode B3LYP du cluster  $CB_{11}H_{12-n}X_m^-$

**III classification du cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$** 

L'effet de substituant X est manifesté pour les différent clusters  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$ , avec les différentes méthodes plus stable dans chaque cluster, les structures du cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  sont représentées par les paramètres géométriques, regroupée dans le tableau-8-

Les substituant à paire libre  $OH^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $F^-$  ont des effet sur la variation d'énergie de HO et de LUMO, un groupe donneur d'électron a l'effet d'augmentation du niveau d'énergie HOMO [ 17] ; un effet donneur augmente dans l'ordre de  $NH_2^- < OH^- < F^- < NO_2^-$ , on déduit le fluor faiblement donneur  $\pi$  et fortement attracteur  $\sigma$ [18] se traduit par les résultat de HOMO, le substituant  $NH_2^-$  à un effet donneur plus important.

Tableau-8- longueurs du distances C-B<sub>12</sub> et l'écart énergétique du cluster  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$

X	(C-B <sub>12</sub> ) <sub>BB</sub>	(C-B <sub>12</sub> ) <sub>CB</sub>	(HO) <sub>CB</sub>	(LU) <sub>CB</sub>	(HO/LU) <sub>CB</sub>	(HO/LU) <sub>BB</sub>
OH	3.25	3.24	-3.05	3.61	7.32	7.83
NO <sub>2</sub>	3.25	3.20	-4.16	0.02	4.2	5.12
NH <sub>2</sub>	3.25	3.29	-2.19	4.95	7.1	7
F	3.25	3.22	-3.88	4.63	8.52	8.63
H	3.25	3.25	-3.82	4.98	8.79	

Les substituant à paire libre  $OH^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $F^-$  ont des effet sur la variation d'énergie de HOMO et de LUMO, un groupe donneur d'électron a l'effet d'augmentation du niveau d'énergie HOMO [ 17] ; un effet donneur augmente dans l'ordre de  $NH_2^- < OH^- < F^- < NO_2^-$ , on déduit le fluor faiblement donneur  $\pi$  et fortement attracteur  $\sigma$ [18] se traduit par les résultat de HOMO, le substituant  $NH_2^-$  à un effet donneur plus important.

La distance C-B<sub>12</sub> qui montre la décontraction de la cage dans la stabilité de la position ortho, et contraction dans la position para, par apport au cluster  $CB_{11}H_{12}^-$ , elle décroît dans l'ordre de  $NO_2^- < F^- < OH^- < NH_2^-$ , par contre la substitution sur les atomes du bore ne provoque aucun changement sur la distance C-B<sub>12</sub>, la cage cluster conserve sa forme comparé avec cluster  $CB_{11}H_{12}^-$ . On conclu qu'un effet donneur à une influence sur la cage cluster d'allongement de la distance par contre un effet accepteur diminuer la distance.

On observe que l'écart énergétique augmente dans la substitution par des groupement  $NO_2^-$ ,  $F^-$  et HOMO, diminué dans la substitution du groupement  $NH_2^-$ .

**Références**

- [1] R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, 1989.
- [2] J. Labanowski, J. Andzelm (Eds.), Density Functional Methods in Chemistry, Springer, New York, 1991.
- [3] C.A. Reed, Acc. Chem. Res. 31 (1998) 133.
- [4] A.J. Lupinetti, S.H. Strauss, Chemtracts-Inorg. Chem. 11 (1998) 565.
- [5] R. Dagani, Chem. Eng. News, May 4 (1998) 49.
- [6] S.H. Strauss, Chem. Rev. 93 (1993) 927.
- [7] J. Plesček, Chem. Rev. 92 (1992) 269.
- [8] A.J. Lupinetti, S.V. Ivanov, S.M. Ivanova, S.M. Miller, O.P. Anderson, K.A. Solntsev, S.H. Strauss, manuscript in preparation.
- [9] V. Ivanov, A.J. Lupinetti, S.M. Miller, O.P. Anderson, K.A. Solntsev, S.H. Strauss, Inorg. Chem. 34 (1995) 6419.
- [10] F.L. Ansari, R. Queshi, M. L. Queshi, Electrocyclic Reactions- From Fundamentals to Research (1999) 250. Wiley-VCH
- [11] S.H. Gill, K.M. Harmon, J. Mol. Struct. 252 (2000) 113.
- [12] K.M. Harmon, in: G.A. Olah, P.V.R. Schleyer (Eds.), carbonium Ion Sals, Vol. IV. Wiley, New York. (1973), P. 1578.
- [13] a) J.S. Binkley, J.A. Pople et W.J. Am. Chem. Soc. (1980) 102, 939.  
b) M.S. Gordon, J.A. Pople, W.J. Pietro et W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. (1982) 104, 2797.
- [14] E.G. Kononova, S.S. Bukalov, L.A. Leites, K.A. Lyssenko et V.A. Ol'shevskaya, russ. Chem Bull., Inter. Ed. 52 (2003) 89.
- [15] Ilya Zharov, Anil Saxena, Josef Michl et Robert D. Miller, Inorg. Chem. 36 (1997) 6034.
- [16] K.M. Harmon, T.E. Nelson, B.M. Stachowski, J. Mol. Struct. (2002) in press.
- [17] N. Isaacs., Phys. Org. Chem., Longman (1985).
- [18] Patrick Chaquin (Manuel de chimie théorique), Ed. Ellipses (2000) 87.

*Quatrième chapitre:*

*Etude théorique des clusters substitués de formule*



## Introduction

Les propriétés géométriques et électroniques des closo borane et carborane continuent à attirer l'attention dans le contexte du design et la construction du matériaux moléculaire et supramoléculaire [1]. D'intérêt particulier, l'interaction électronique entre closo carborane et  $\pi$  substitutions, à l'aide d'effet de transmission dans la cage cluster, les closo carborane sont considérés comme une espèce aromatique tridimensionnelle[2], Possédant un ensemble d'orbitales moléculaires de symétrie  $\pi$  [3].

Ont été étudiés les interactions électroniques moléculaires dans le cluster  $CB_{11}H_{12}$  avec la substitution de la triple liaison du groupement ( $Y\equiv Z$ :  $N\equiv N$ ,  $C\equiv N$ ,  $C\equiv C$  et  $C\equiv O$ ); Pour estimée la stabilité de ces isomères on vérifiant Les résultats de l'énergie totale de chaque isomère qui sont regroupée dans le tableau 1.

**Tableau 1** : Energie totale en (eV) et l'énergie relative en k cal/mol des différents isomères des clusters  $CB_{11}H_{10} (Y\equiv Z)_2$

	Ortho	Méta	Para
$CB_{11}H_{10} (N\equiv N)_2^{+1}$	-14595.8 (+25.82)	-14594.51 (+55.57)	-14596.92 (0)
$CB_{11}H_{10} (C\equiv C)_2^{-3}$	-12782.99 (+8.07)	-12783.29 (+1.15)	-12783.34 (0)
$CB_{11}H_{10} (C\equiv N)_2^{-1}$	-13700.39 (+50.27)	-13700.52 (+47.27)	-13702.57 (0)
$CB_{11}H_{10} (C\equiv O)_2^{+1}$	-14804.42 (+23.52)	-14805.23 (+4.84)	-14805.44 (0)

Dans le tableau 1 sont reportées les résultats d'énergie des trois isomères ortho, méta et para au niveau B3LYP/6-31G\* montrent que dans tous les substituant que l'isomère para la plus stable de symétrie  $C_s$ , qui présenté la géométrie de l'énergie minimale[4]

### 1.1 L'optimisation des clusters $CB_{11}H_{10} (Y\equiv Z)_2$

Le tableau 2 regroupe les paramètres géométriques optimisés et les énergie totales obtenues de  $CB_{11}H_{10} (Y\equiv Z)_2$ , lors des calculs de B3LYP à l'aide de base 6-31G\*[5].

La distance C-B optimisée pour les modèles  $CB_{11}H_{10} (Y\equiv Z)_2$ , est caractérisée par une liaison simple, ces distances allongent par rapport à la distances moyenne du cluster  $CB_{11}H_{12}$ , on

voit un allongement des distances  $B_{12}$ -B dans  $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z; C\equiv\overset{-1}{C} \text{ et } C\equiv\overset{-1}{N})$ , d'autre part on observe un raccourcissement dans  $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z; C\equiv O \text{ et } N\equiv N)$ , on peut expliquer que ( $Y\equiv Z; C\equiv\overset{-1}{C}$  et  $C\equiv\overset{-1}{N}$ ) ont un effet donneur qui est le conséquent de l'allongement de la distance, l'influence d'un effet accepteur se traduit dans ( $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z; C\equiv O \text{ et } N\equiv N)$ ) avec des courtes distances; contrairement les distances  $B$ - $B_{\text{intraplan}}$  sont variées: allongement dans ( $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z; C\equiv O \text{ et } N\equiv N)$ ) et raccourcie dans ( $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z; C\equiv\overset{-1}{N}$  et  $C\equiv\overset{-1}{C}$ ), les distances  $B$ - $B_{\text{intraplan}}$  sont allongées dans le modèle  $CB_{11}H_{10}(C\equiv N)_2$ , par contre cette distance diminue dans les modèles substitués par ( $Y\equiv Z; C\equiv O, C\equiv C$  et  $N\equiv N$ ).

L'étude comparative de la distance  $C_1$ - $B_{12}$ ; montre un fort allongement dans le modèle  $CB_{11}H_{10}(C\equiv C)_2$ , cette distance montre l'élongation de la cage dans les modèles  $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z; C\equiv C \text{ et } C\equiv N)$ , et contraction la cage dans les modèles substitués par ( $C\equiv O$  et  $N\equiv N$ ).

**Tableau 2:** principales caractéristiques structurales (Distances en ( $\text{\AA}$ ), énergies en (eV)) des clusters  $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2$  calculées en méthode DFT.

Distance	$CB_{11}H_{12}^-$	$CB_{11}H_{10}(N)_2^{+1}$	$CB_{11}H_{10}(CO)_2^{+1}$	$CB_{11}H_{10}(CN)_2^-$	$CB_{11}H_{10}(C)_2^{-2}$
<i>C-B</i>	1.707	1.731	1.744	1.722	1.744
<i>B<sub>12</sub>-B</i>	1.786	1.765	1.773	1.800	1.834
<i>B-B<sub>intraplan</sub></i>	1.784	1.827	1.831	1.783	1.773
<i>B-B<sub>interplan</sub></i>	1.796	1.764	1.763	1.800	1.779
<i>B-H<sub>SC</sub></i>	1.188	1.182	1.181	1.193	1.198
<i>B-H<sub>SB</sub></i>	1.191	1.184	1.193	1.185	1.203
<i>C-Y</i>	-	1.395	1.545	1.162	1.454
<i>B-Y</i>	-	1.521	1.394	1.555	1.538
<i>Y≡Z<sub>C</sub></i>	-	1.110	1.181	1.443	1.251
<i>Y≡Z<sub>B</sub></i>	-	1.105	1.183	1.164	1.256
<i>C<sub>1</sub>-B<sub>12</sub></i>	3.23	3.078	3.108	3.231	3.4351
<b>Energie</b>		-14596.92	-14805.44	-13702.57	-12783.34

## I. 2 La structure électronique du cluster $CB_{11}H_{10} (Y\equiv Z)_2$

Les diagrammes d'orbitales moléculaires obtenues pour les différents modèles optimisés du cluster  $CB_{11}H_{10} (Y\equiv Z)_2 (Y=Z=C\equiv O, C\equiv N, N\equiv N, C\equiv C)$  sont comparés sur la figure 1.

Dans tout les cas, un large écart énergétique sépare les orbitales moléculaires occupées par des orbitales moléculaires vacantes, on peut noter que l'écart énergétique HOMO/LUMO calculé pour le modèle  $Y=Z : C\equiv C$  et  $C\equiv O$  très proche sont respectivement (5.2, 5.24 eV), dans  $C\equiv N$  présenté un large écart énergétique 7.4 eV, un faible écart énergétique environ de 4.97 eV pour le modèle  $N\equiv N$  la variation d'énergie de HOMO et de LUMO, un groupe donneur d'électron a l'effet d'augmentation du niveau d'énergie HOMO, d'après une analyse LUMO on remarque que  $(Y=Z : C\equiv N)$  situé le plus haute en énergie donc il augmente l'orbitale LUMO, et  $(Y=Z : N\equiv N)$  situé en basse en énergie, diminue l'orbitale LUMO.

On peut classé la donation de ces modèles d'après LUMO on trouve, ils sont augmenté dans l'ordre de  $C\equiv N < C\equiv O < C\equiv C < N\equiv N$

variation de l'énergie électronique totale étant en grande partie dominée par la variation de la HOMO, il est important de connaître les compositions des orbitales les plus occupées. La description du nuage électronique [6] des orbitales HOMO des différents modèles sont représentés sur la figure ; l'analyse du HOMO de  $C\equiv O$  et  $N\equiv N$  montre que la localisation de la densité électronique limité sur la cage, sa nous renseigne que la cage responsable au transfert électronique et la recouvrement des orbitales entre elle [7].

L'orbitale HOMO du modèle  $C\equiv N$  et  $C\equiv C$  sont fortement localisées au substituant qui liée l'atome du bore, la seule différence entre les deux modèles dans le modèle  $C\equiv N$  la localisation sur le ligand et aussi les atomes du bore qui sont entouré ce ligand.

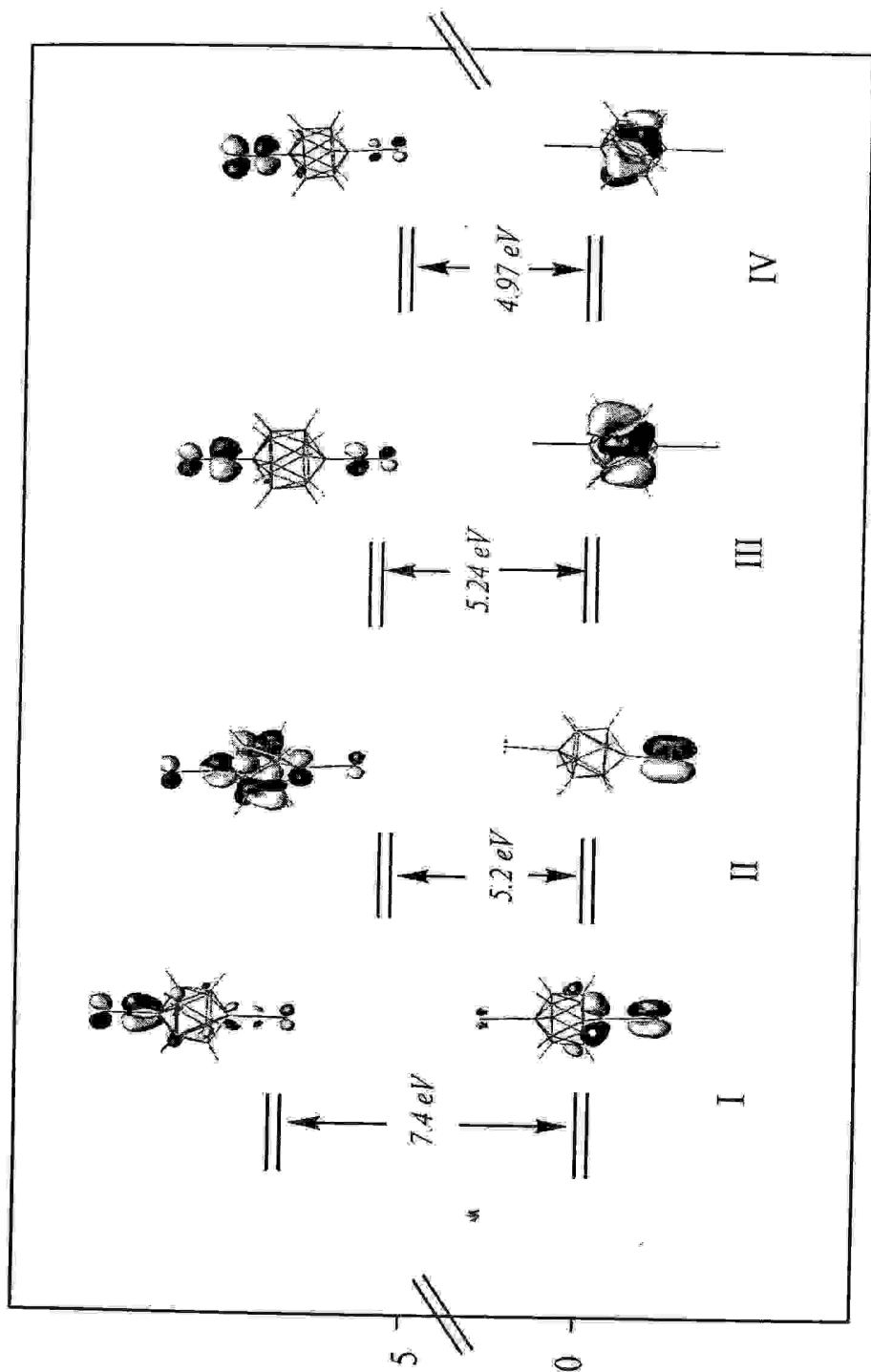


Figure 1 : Diagramme orbitalaire des clusters  $CB_{11}H_{10} (Y \equiv Z)_2$ , ( $Y \equiv Z$  :  $C \equiv N$  (I),  $C \equiv C$  (II),  $C \equiv O$  (III),  $N \equiv N$  (IV) )

### 1.3 Les propriétés vibrationnelles du cluster $CB_{11}H_{12} (Y\equiv Z)_2$

Les propriétés moléculaires sont sensibles au type d'atome qui constitue la molécule.

Pour le monocarbadodecaborane, par suite du changement des deux hydrogènes par des substituants caractérisés par la triple liaison ( $Y\equiv Z$ ), les propriétés dans chaque molécule varient, ces variations plus importantes sont reliées au caractère de la liaison ( $Y\equiv Z$ ), les modes les plus intenses en infrarouge : l'élongation des BH dans les quatre spectres (figure 2), elles sont calculées à  $2642\text{ cm}^{-1}$  ( $148\text{ km/mol}$ ) et  $2567\text{ cm}^{-1}$  ( $131\text{ km/mol}$ ) au niveau B3LYP, et à  $2562\text{ cm}^{-1}$  ( $340\text{ km/mol}$ ),  $2572\text{ cm}^{-1}$  et  $2607\text{ cm}^{-1}$  ( $562\text{ km/mol}$ ) pour le cluster  $CB_{11}H_{10}(C_2)_2^3$ ,

le cluster  $CB_{11}H_{10}(CN)_2^{\bar{2}}$  présente aussi les modes plus intenses à  $2670\text{ cm}^{-1}$  ( $151\text{ km.mol}^{-1}$ ), à  $2676\text{ cm}^{-1}$  ( $146\text{ km.mol}^{-1}$ ) et à  $2700\text{ cm}^{-1}$  ( $255\text{ km.mol}^{-1}$ ), les intensités moyennes sont observées dans le cluster  $CB_{11}H_{10}(CO)_2^{+4}$  et  $CB_{11}H_{10}(N_2)_2^{+4}$ , respectivement  $2740\text{ cm}^{-1}$  ( $36\text{ km.mol}^{-1}$ ),  $2756\text{ cm}^{-1}$  ( $58\text{ km.mol}^{-1}$ ), à  $2762\text{ cm}^{-1}$  ( $57\text{ km.mol}^{-1}$ ) et à  $2739\text{ cm}^{-1}$  ( $37\text{ km.mol}^{-1}$ ), à  $2761\text{ cm}^{-1}$  ( $54$ ), à  $2742\text{ cm}^{-1}$  ( $22\text{ km.mol}^{-1}$ ).

La vibration de déformation angulaire de l'angle BBH du cluster  $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)$ , ( $Y\equiv Z$  C $\equiv$ O, N $\equiv$ N et C $\equiv$ N) se trouve à  $742\text{ cm}^{-1}$ , par contre dans le cas  $Y\equiv Z = C\equiv C^{\bar{2}}$  elle est décalée pour se trouver à  $994\text{ cm}^{-1}$ . Dans le cluster  $CB_{11}H_{10}(C\equiv C)_2^{\bar{3}}$  la simple liaison C-B situé à  $1085\text{ cm}^{-1}$ , C-C à  $1152\text{ cm}^{-1}$ , d'autre part la triple liaison (C $\equiv$ C)<sub>B</sub> situé à  $2030\text{ cm}^{-1}$ , (C $\equiv$ C)<sub>C</sub> situé à  $2065\text{ cm}^{-1}$ , le cluster  $CB_{11}H_{10}(C\equiv O)_2^{+4}$  la simple liaison C-B situé à  $1085\text{ cm}^{-1}$ , C-C à  $1193\text{ cm}^{-1}$ , la triple liaison (C $\equiv$ O)<sub>B</sub> situé à  $2301\text{ cm}^{-1}$ , (C $\equiv$ O)<sub>C</sub> situé à  $2314\text{ cm}^{-1}$ , le cluster  $CB_{11}H_{10}(N\equiv N)_2^{+4}$  la simple liaison C-N situé à  $1087\text{ cm}^{-1}$ , la triple liaison (N $\equiv$ N)<sub>B</sub> situé à  $2397\text{ cm}^{-1}$ , (N $\equiv$ N)<sub>C</sub> situé à  $2438\text{ cm}^{-1}$ ; concernant le cluster  $CB_{11}H_{10}(C\equiv N)_2^{\bar{2}}$  la simple liaison C-C situé à  $1215\text{ cm}^{-1}$ , la triple liaison (C $\equiv$ N)<sub>B</sub> situé à  $2328\text{ cm}^{-1}$ , (C $\equiv$ N)<sub>C</sub> situé à  $2356\text{ cm}^{-1}$ , la déformation (dp) dans le plan moléculaire, déformation (hp) hors plan moléculaire et déformation de la cage sont montrées clairement dans les quatre spectres.

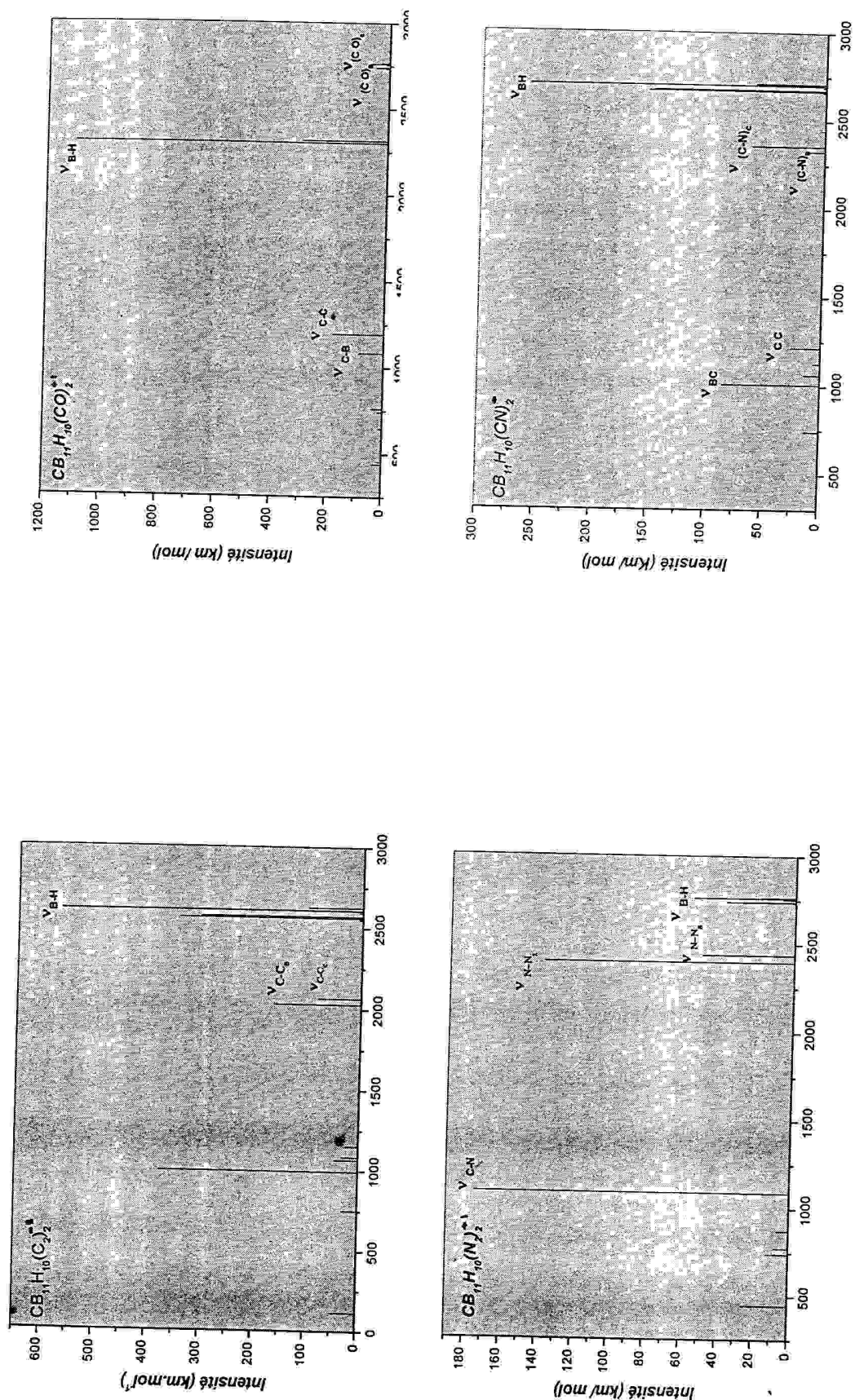


Figure 2 : spectres vibrationnelle obtenue par la méthode B3LYP des clusters  $CB_{11}H_{12}(Y\equiv Z)_2$

### I.4 Les Charges de Mulliken

Une analyse des charges de Mulliken montre qu'il y a un transfert d'électron des atomes du bore vers l'atome du carbone la cage du cluster.

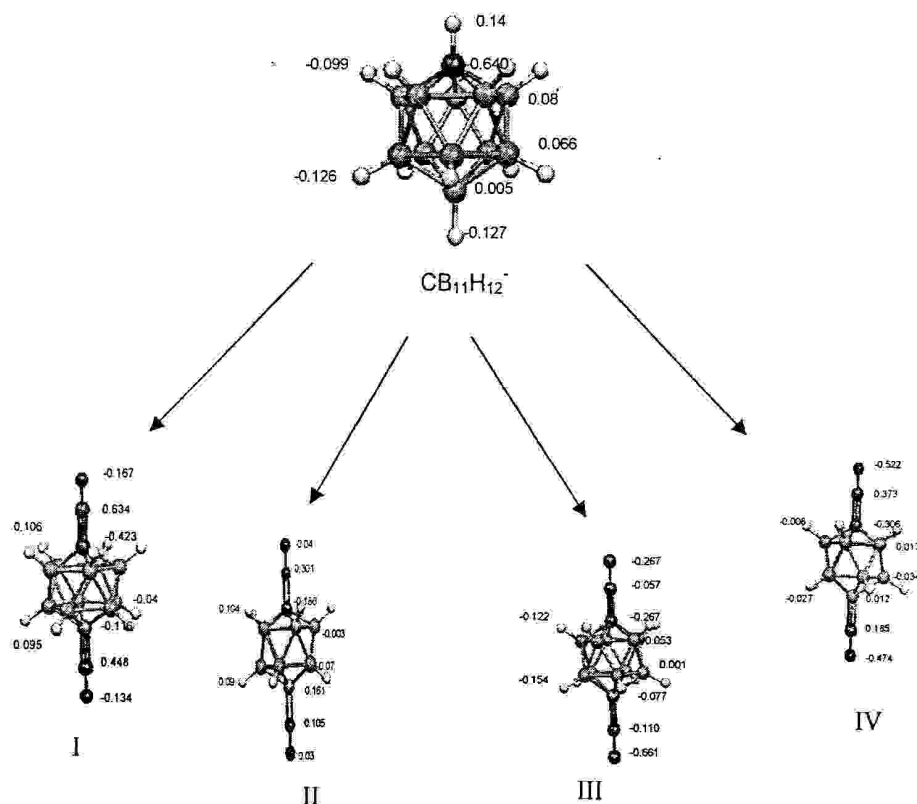


Figure 3 Les charges de Mulliken du cluster  $CB_{11}H_{10} (Y\equiv Z)_2$  ( $Y\equiv Z$  :  $C\equiv O$ (I),  $N\equiv N$ (II),  $C\equiv C$ (III) et  $C\equiv N^-$ (IV)).

Le transfert de charge possède réellement un sens absolu quand on l'utilise pour représenter une transition électronique qui est accompagnée par une migration de la charge d'une molécule à l'autre.

Le calcul de distribution de charge peut nous renseigner sur la direction du transfert d'électrons et sur les propriétés du mode de liaison, la charge portée par l'atome du carbone avant substitution est environ de -0.640, comparé avec la charge des quatre modèles, on trouve qu'il y a effet de rétro donation, l'étude de l'influence de la charge sur la cage du cluster après la substitution montre un gain d'électron au niveau de la cage pour les trois substituants ( $Y\equiv Z$  :  $N\equiv N$ ,  $C\equiv C$  et  $C\equiv O$ ), ceci se traduit par un effet de donation, ( $Y\equiv Z$  :

$C\equiv N$ ), on remarque clairement la rétro donation dans le cycle lié à l'atome du carbone, par contre la donation est enregistrée dans le cycle qui est formé uniquement par les atomes de bore.

La charge positive associée aux atomes d'hydrogène est liée aux atomes du bore, dans les substituants  $(C\equiv N^+)$  et  $(C\equiv C^+)$ , par contre la charge négative localisée sur les atomes d'hydrogène qui lient les atomes du bore, dans  $(N\equiv N)$  et  $(C\equiv O)$  dans ce cas le transfert électronique des atomes du bore vers les atomes d'hydrogène.

## II. la stabilité du cluster $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2$ substitué sur les sites de bore

Les charges Mulliken nous ont permis de prédire les sites d'attaque soit électrophiles ou nucléophiles (d'après le chapitre II, les charges du cluster  $CB_{11}H_{12}$ ) les charges localisées sur les atomes du bore se sont des charges positives, pour cela nous avons effectué des calculs d'optimisations pour estimer la stabilité du cluster  $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2$ , dans ce cas nous avons choisi l'attaque sur les atomes du bore qui portent la plus grande charge positive dans le cluster  $CB_{11}H_{12}$ .

Les résultats d'énergies dans chaque modèle confirment la stabilité du cluster substitué sur l'atome du bore que celui qui est substitué sur le carbone et bore.

**Tableau 3:** principales caractéristiques structurales (Distances en (Å), énergies en (eV))

Distance (Moy)	$CB_{11}H_{12}$	$CB_{11}H_{10}(N)_2^+$	$CB_{11}H_{10}(CO)_2^+$	$CB_{11}H_{10}(CN)_2^-$	$CB_{11}H_{10}(C)_2^3$
<i>C-B</i>	1.707	1.720	1.718	1.711	1.748
<i>B<sub>12</sub>-B</i>	1.786	1.787	1.791	1.785	1.786
<i>B-B<sub>intraplan</sub></i>	1.784	1.784	1.785	1.784	1.805
<i>B-B<sub>interplan</sub></i>	1.796	1.778	1.785	1.776	1.787
<i>B-H<sub>SC</sub></i>	1.188	1.183	1.183	1.188	1.196
<i>B-H<sub>SB</sub></i>	1.191	1.184	1.184	1.191	1.203
<i>B-Y</i>		1.516	1.584	1.551	1.527
<i>Y≡Z</i>		1.106	1.129	1.163	1.255
<i>C<sub>1</sub>-B<sub>12</sub></i>	3.23	3.278	3.27	3.238	3.21
<b>Energie</b>		-14598.30	-14806.09	-13703.24	12783.85

Dans le tableau 3 sont réunis les résultats de l'optimisation de la géométrie en méthode B3LYP avec la base 6-31G\* de cluster  $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2$ , nous remarquons que les distances dans le cluster qui substituée sur les atomes du bore sont plus courtes que les distances qui substituée sur l'atome de carbone et de bore, en comparant après substitution avec celle  $CB_{11}H_{12}^-$ , on remarque un allongement des distances B-C et un raccourcissement des distances B-B<sub>interplan</sub>, par contre les distances B-B<sub>intraplan</sub> et B-B<sub>12</sub> restent invariantes. Ça nous donne une information que les différents substituants provoquent par un allongement de distances B-C, donc ils ont un effet donneurs qui provoque cette allongement.

## II.2 Diagramme orbitalaire

Les diagrammes d'orbitales moléculaires obtenus pour les différents modèles optimisés du cluster  $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2(Y\equiv Z: C\equiv O(III), C\equiv N(I), N\equiv N(IV), C\equiv C(II))$  sont comparés sur la figure 4.

Dans tous les cas, un large écart énergétique sépare les orbitales moléculaires occupées des orbitales moléculaires vacantes, on peut noter que l'écart énergétique HOMO/LUMO dans le modèle substitué  $N\equiv N$  et celui substitué par  $C\equiv O$  diminué respectivement de 0.09 eV et 0.24 eV par rapport à la substitution dans le cas de substitution sur l'atome de carbone et l'atome de bore par contre on voit que l'écart énergétique dans le modèle substitué  $C\equiv N$  et celui substitué par  $C\equiv C$  augmente respectivement de 0.35 eV et 0.18 eV par rapport à la substitution sur l'atome de carbone et l'atome de bore l'énorme stabilité du substituant  $C\equiv N$  et  $C\equiv C$  sur un atome du bore qui porte une grande charge positive dans le cluster  $CB_{11}H_{12}^-$ .

L'analyse du HOMO de  $C\equiv O$  et  $N\equiv N$  montre que la localisation de la densité électronique est limitée sur le demi-cage du cluster ou pas de substitutions, ça nous renseigne que la cage est responsable du transfert électronique et du recouvrement des orbitales entre elles.

L'orbitale HOMO du modèle  $C\equiv C$  est fortement localisée au substituant, pour le modèle substitué  $C\equiv N$ , la localisation est sur la cage du cluster et aussi les deux ligands.

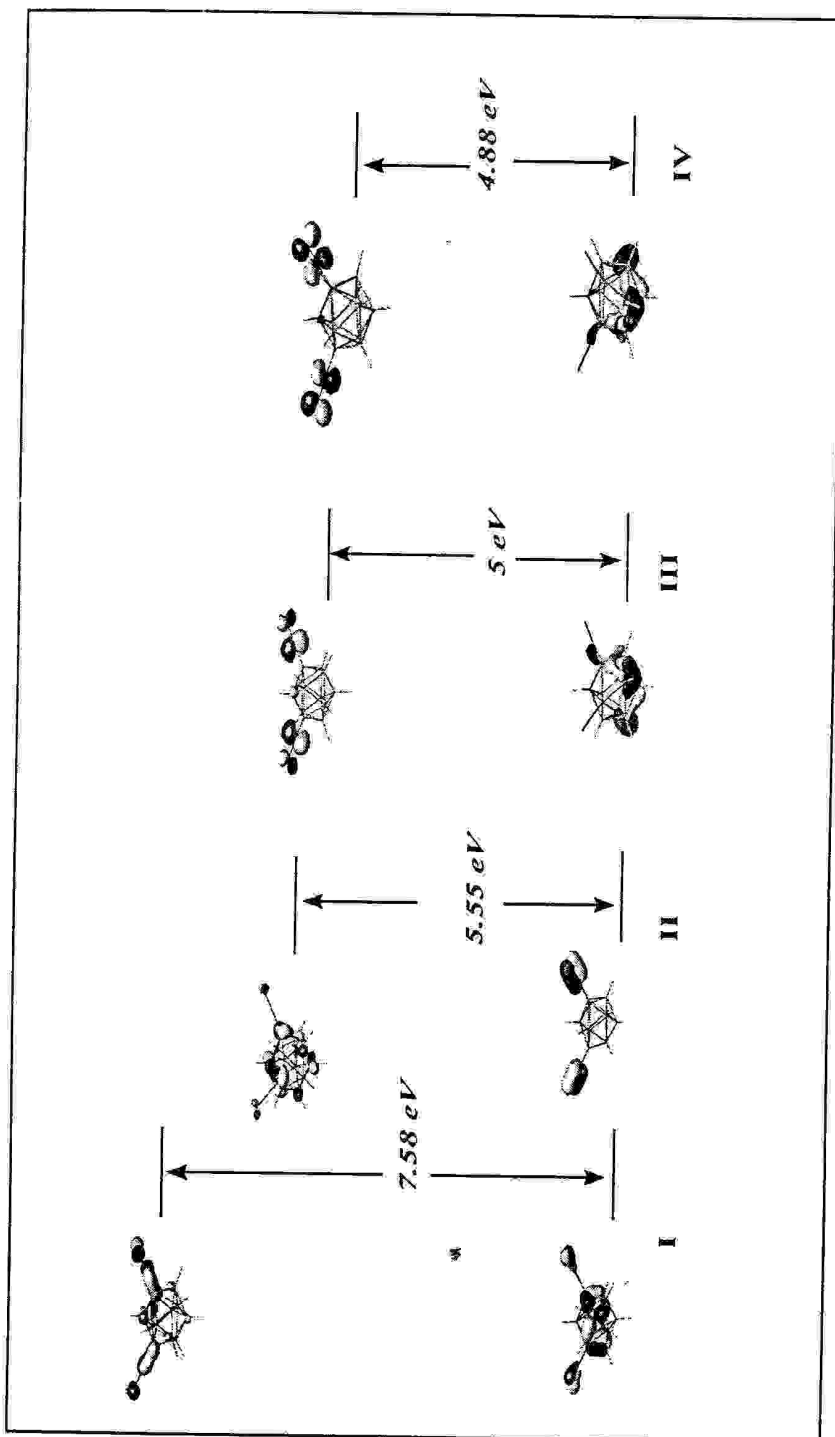
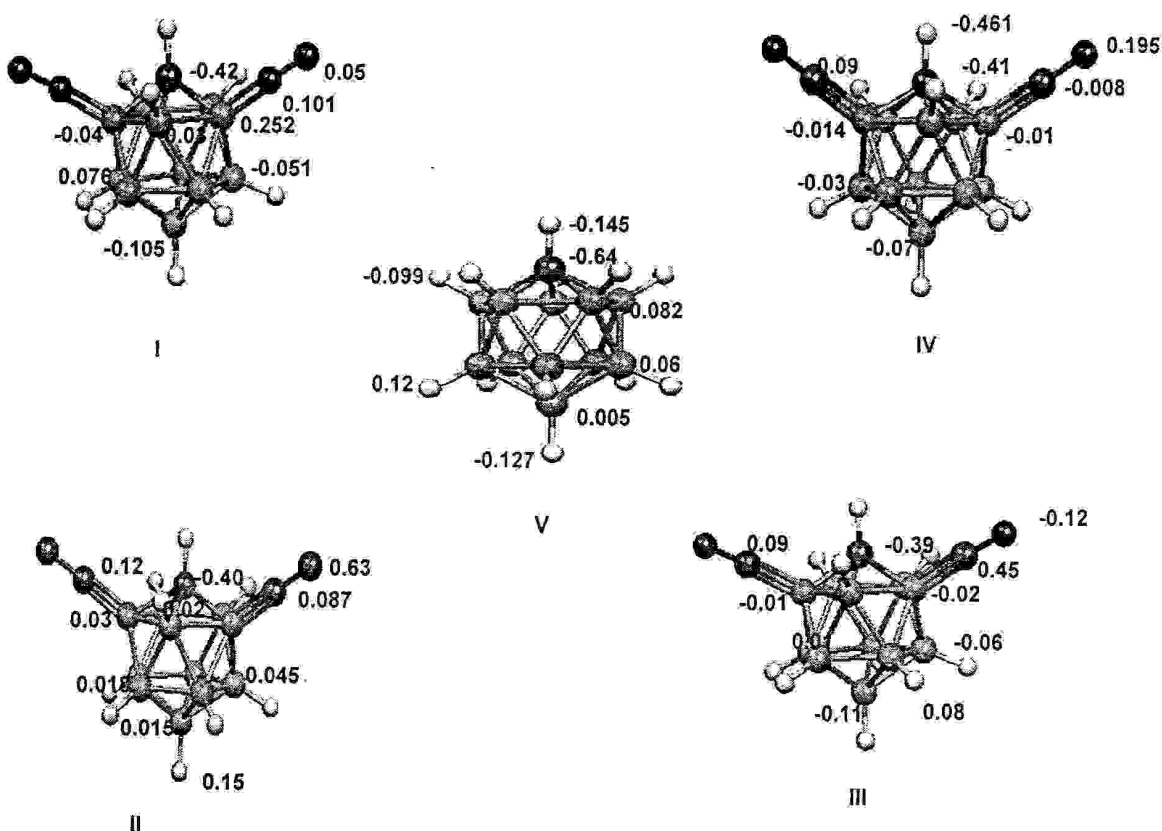


Figure 4: Diagramme orbitalaire des clusters  $CB_{11}H_{10} (Y \equiv Z)_2$  ( $Y \equiv Z$  :  $C \equiv N$  (I),  $C \equiv C$  (II),  $C \equiv O$  (III),  $N \equiv N$  (IV) )

## II.3 Les charges Mulliken



**Figure 5 :** Les charges de Mulliken du cluster  $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2$  ( $Y\equiv Z$  :  $C\equiv O$ (III),  $N\equiv N$ (I),  $C\equiv\overset{-1}{C}$ (II) et  $C\equiv\overset{-1}{N}$ (IV)).

Transfert de charge représente une transition électronique qui est accompagnée par migration de la charge d'une molécule à l'autre, dans ce sens on observe que les atomes du carbone indiquent qui sont riches en électrons, comparé avec l'atome du carbone avant substitution on trouve qu'il y a un effet de rétro donation sur les quatre modèles. Les charges négatives localisées sur les atomes du bore qui liés le ligand de cluster  $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2$  ( $Y\equiv Z$  :  $C\equiv O$ ,  $C\equiv\overset{-1}{C}$ ), s'explique par un effet de donation, les deux autres modèles indiquent un effet de rétro donation.

Les atomes d'hydrogène dans les deux modèles ( $N\equiv N$ ,  $C\equiv O$ ) portés des charges positives, dans les deux autres modèles substitués portés des charges négatives, ceci se traduit par le transfert électronique du atome du bore vers les atomes d'hydrogène .

III. L'influence de triple liaison sur le cluster  $CB_{11}H_{12}^-$ **Tableau 4** : distances et écart énergétique du cluster  $CB_{11}H_{10}(Y\equiv Z)_2$ 

	$CB_{11}H_{12}^-$	$CB_{11}H_{10}(C_2)_2$		$CB_{11}H_{10}(CO)_2$		$CB_{11}H_{10}(N_2)_2$		$CB_{11}H_{10}(CN)_2$	
		1	2	1	2	1	2	1	2
$C_1-B_{12}$	3.23	3.21	3.43	3.27	3.10	3.27	3.07	3.23	3.23
Ecart HO/LU		5.2	5.55	5.24	5	4.97	4.88	7.4	7.4

1 substitution sur carbone/bore

2 substitution sur bore /bore

En supervisant les longueurs des liaisons qui sont regroupés dans le tableau 4. On constate que les distances  $C_1-B_{12}$ , montrent une influence sur la cage du cluster suite a la substitution sur bore / carbone montre que ces distances s'allongent dans le cas où  $Y\equiv Z$  ( $N\equiv N$ ,  $C\equiv O$ ), et se raccourcissent dans  $C\equiv C$ , mais dans le cas de substituant  $C\equiv N$  reste inchangé, par contre dans la substitution bore/ bore on remarque un allongement important de la distance  $C_1-B_{12}$  dans le cas  $C\equiv C$ , un raccourcissement bien illustré dans le cas  $Y\equiv Z$  ( $N\equiv N$ ,  $C\equiv O$ ), et les distances de la cage restent constantes dans le cas de la substitution par  $C\equiv N$ .

**Références**

- [1] Kozłowski, Sławomir, Serhii PAKHOMOV, Victor G. YOUNG, Jr. collect. Czech. Chem. Commun. (Vol. 67) (2002), 1061.
- [2] Schleyer P.V.R., Najafian K., Inorg. Chem. 1998, 37, 3454.
- [3] a) Stone A. J.: Inorg. Chem. 1981, 20, 563; b) Stone A.J., Alderton M. J. Inorg. Chem. 1982, 21, 2297.
- [4] B.M. Ubain, chimie organique, Bréal, Rosny, Paris, 38, 1998.
- [5] P.C. Hariharan et J.A. Pople, Chem. Phys. Lett. (1972) 16, 217.
- [6] M. Mons, I. Dimicic, B. Tardivel, F. Puizzi, V. Brenner, P. Millié, J. Phys. Chem. A, Vol. 103, N° 48, 9958, 1999.
- [7] Neils. Isaacs, Physical organic chemistry, langman, England, 74, 138, 1995.

## ***CONCLUSION GENERALE***

## Conclusion Générale

### CONCLUSION GENERALE

La première partie de cette étude nous a permis, d'une part, par une recherche bibliographique d'introduire les méthodes de calculs la théorie de la fonctionnelle de la densité et leurs théorie basée essentiellement sur la fonctionnelle hybride B3LYP cette fonctionnelle nous donne de bon résultats en comparaison avec les méthodes Hartree fock qui sont bon accord avec les données expérimentaux d'autre part, nous présentons une étude sur les clusters boranes et carboranes dans le but de comprendre les différents modes de liaisons et d'interaction dans chaque géométrie, ainsi que le domaine d'application de la règles PSEP.

Les calculs d'optimisation de la géométrie ont montre que  $B_{12}H_{12}^{2-}$  ( $D_{5d}$ ) et le carborane  $CB_{11}H_{12}^{-}$  ( $C_{5v}$ ) sont stable dans ces symétries.

Nos calculs théoriques utilisant la fonctionnelle B3LYP avec les bases 6-31G, 6-31G\* et cc-PVDZ effectués sur les trois isomères ortho, méta et para des clusters  $CB_{11}H_{12-m}X_m^{-}$  ou X est un substituant basique, cette substitution effectuée en premier lieu l'atome du carbone et l'autre sur un atome du bore a montré qu'un substituant donneur d'électrons oriente en position ortho par contre l'accepteur d'électrons oriente en position para; l'analyse de distance qui sépare les deux sommets de la cage cluster indique une contraction dans le cas où X= NH<sub>2</sub>, OH et la décontraction dans le cas où X= F, NO<sub>2</sub> de la cage cluster. Lors de la seconde étape nous avons étudié la substitution sur deux atomes de bore dans les différents clusters  $CB_{11}H_{12-m}X_m^{-}$ , cette substitution s'est vérifiée la plus stable que la substitution (bore/carbone), cette substitution ne provoque aucun changement sur la cage cluster.

Dans ce mémoire nous avons étudié aussi l'influence de la triple liaisons sur la cage du cluster .nos calculs théoriques montré que l'isomère para est toujours le plus stable dans tout les modèles étudiés dans le cas de la substitution carbone/ bore. Ces résultats sont confirmés par nos calculs au niveau théorique B3LYP/6-31G\*, d'où un important écart énergétique HOMO/LUMO est associée à l'isomère le plus stable, l'étude théorique sur la stabilité du cluster  $CB_{11}H_{10}(Y \equiv Z)_2$  a permis d'expliquer la préférence de la substitution (bore/bore) par rapport à la substitution (bore/carbone) dépend d'abord d'énergie totale.

# *ANNEXE*

## Logiciel utilisé Gaussian 98

Gaussian 98 est la dernière version de programmes d'étude des structures électroniques. Il conçu pour modéliser un grand nombre de systèmes moléculaires dans une variété de condition.

C'est ainsi que les chercheurs en chimie expérimentale peuvent l'utiliser pour étudier des molécules et des réactions, qu'il s'agisse d'espèces chimiques stables ou de composés difficiles à observer expérimentalement ( produits intermédiaires de courte durée de vie, structure de transition, etc.).

Gaussian 98 peut prévoir les énergies , les structure moléculaires, les fréquences des vibrations et quantité d'autres propriétés moléculaires de systèmes en phase gazeuse et en solution et modéliser leur état fondamental et leurs états excités. Les chimistes peuvent appliquer ces résultats fondamentaux à leurs propres recherches en utilisant dans l'étude de phénomènes tels qu'effets de substitution, mécanismes de réaction et transitions électroniques.

**Fichier de données d'un calcul d'optimisation de géométrie en méthode DFT/B3LYP//6-31G\*, au moyen de la chaîne programme Gaussian 98.**

**Exemple de composé : Géométrie du cluster  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$**

```
#P TEST OPT b3lyp/6-31G* GFPRINT POP=FULL #P
```

```
-----  
Gaussian Test Job 09 CB11H12symmetryC5v  
-----
```

```
Charge = -1  Multiplicity = 1  
C      0.8135  1.30459  0.  
B     -0.00827  0.878  1.45175  
B      1.43946 -0.02566  0.89714  
B      1.43946 -0.02566 -0.89714  
B     -0.00827  0.878  -1.45175  
B     -0.9036  1.4356  0.  
B     -0.00827 -0.9069  1.45551  
B     -1.46018 -0.00196  0.89962  
B      0.88845 -1.46608  0.  
B     -1.46018 -0.00196 -0.89962  
B     -0.00827 -0.9069 -1.45551
```

## Annexe

B	-0.90816	-1.45623	0.
H	1.38588	2.2221	0.
H	0.07094	1.58786	2.4008
H	2.46546	0.09381	1.48359
H	2.46546	0.09381	-1.48359
H	0.07094	1.58786	-2.4008
H	-1.40947	2.51031	0.
H	0.00301	-1.5174	2.47832
H	-2.46934	0.02375	1.53195
H	0.00301	-1.5174	-2.47832
H	-2.46934	0.02375	-1.53195
H	1.53014	-2.4697	0.
H	-1.53857	-2.46756	0.

Fichier de résultats d'un calcul d'optimisation de géométrie en méthode DFT/B3LYP//6-31G\*, au moyen de la chaîne programme Gaussian 98.

Exemple de composé : *Géométrie* du cluster  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ 

Condensed to atoms (all electrons):

	1	2	3	4	5	6	
1 C	5.129956	0.218117	0.217982	0.217982	0.218117	0.217902	
2 B	0.218117	3.679967	0.231016	-0.035897	-0.035936	0.231071	
3 B	0.217982	0.231016	3.679630	0.231017	-0.035897	-0.035873	
4 B	0.217982	-0.035897	0.231017	3.679630	0.231016	-0.035873	
5 B	0.218117	-0.035936	-0.035897	0.231016	3.679967	0.231071	
6 B	0.217902	0.231071	-0.035873	-0.035873	0.231071	3.679817	
7 B	-0.022996	0.250901	0.250998	-0.025780	-0.012401	-0.025786	
8 B	-0.023008	0.250760	-0.025778	-0.012405	-0.025761	0.250948	
9 B	-0.023017	-0.025785	0.250940	0.250940	-0.025785	-0.012375	
10 B	-0.023008	-0.025761	-0.012405	-0.025778	0.250760	0.250948	
11 B	-0.022996	-0.012401	-0.025780	0.250998	0.250901	-0.025786	
12 B	-0.017156	-0.020022	-0.020036	-0.020036	-0.020022	-0.019985	
13 H	0.346161	-0.014642	-0.014618	-0.014618	-0.014642	-0.014648	
14 H	-0.014918	0.319963	-0.004050	0.001772	0.001772	-0.004044	
15 H	-0.014920	-0.004060	0.319871	-0.004051	0.001775	0.001773	
16 H	-0.014920	0.001775	-0.004051	0.319871	-0.004060	0.001773	
17 H	-0.014918	0.001772	0.001772	-0.004050	0.319963	-0.004044	
18 H	-0.014922	-0.004052	0.001772	0.001772	-0.004052	0.319918	
19 H	0.001874	-0.008907	-0.008860	0.001947	0.000434	0.001944	
20 H	0.001871	-0.008883	0.001944	0.000435	0.001942	-0.008864	
21 H	0.001874	0.000434	0.001947	-0.008860	-0.008907	0.001944	
22 H	0.001871	0.001942	0.000435	0.001944	-0.008883	-0.008864	
23 H	0.001875	0.001948	-0.008873	-0.008873	0.001948	0.000434	
24 H	-0.000137	0.002418	0.002419	0.002419	0.002418	0.002414	
	7	8	9	10	11	12	
1 C	-0.022996	-0.023008	-0.023017	-0.023008	-0.022996	-0.017156	

## Annexe

2 B	0.250901	0.250760	-0.025785	-0.025761	-0.012401	-0.020022
3 B	0.250998	-0.025778	0.250940	-0.012405	-0.025780	-0.020036
4 B	-0.025780	-0.012405	0.250940	-0.025778	0.250998	-0.020036
5 B	-0.012401	-0.025761	-0.025785	0.250760	0.250901	-0.020022
6 B	-0.025786	0.250948	-0.012375	0.250948	-0.025786	-0.019985
7 B	3.589648	0.243216	0.243174	-0.021433	-0.021415	0.252330
8 B	0.243216	3.589826	-0.021413	0.243098	-0.021433	0.252467
9 B	0.243174	-0.021413	3.589436	-0.021413	0.243174	0.252602
10 B	-0.021433	0.243098	-0.021413	3.589826	0.243216	0.252467
11 B	-0.021415	-0.021433	0.243174	0.243216	3.589648	0.252330
12 B	0.252330	0.252467	0.252602	0.252467	0.252330	3.624751
13 H	0.002120	0.002119	0.002121	0.002119	0.002120	0.000246
14 H	-0.002048	-0.002066	0.001748	0.001744	0.000212	0.001201
15 H	-0.002072	0.001749	-0.002052	0.000212	0.001750	0.001204
16 H	0.001750	0.000212	-0.002052	0.001749	-0.002072	0.001204
17 H	0.000212	0.001744	0.001748	-0.002066	-0.002048	0.001201
18 H	0.001749	-0.002068	0.000213	-0.002068	0.001749	0.001201
19 H	0.310478	-0.003135	-0.003095	0.001821	0.001821	-0.003881
20 H	-0.003112	0.310560	0.001819	-0.003136	0.001820	-0.003881
21 H	0.001821	0.001821	-0.003095	-0.003135	0.310478	-0.003881
22 H	0.001820	-0.003136	0.001819	0.310560	-0.003112	-0.003881
23 H	-0.003137	0.001826	0.310383	0.001826	-0.003137	-0.003887
24 H	-0.005910	-0.005920	-0.005879	-0.005920	-0.005910	0.304008

13 14 15 16 17 18

1 C	0.346161	-0.014918	-0.014920	-0.014920	-0.014918	-0.014922
2 B	-0.014642	0.319963	-0.004060	0.001775	0.001772	-0.004052
3 B	-0.014618	-0.004050	0.319871	-0.004051	0.001772	0.001772
4 B	-0.014618	0.001772	-0.004051	0.319871	-0.004050	0.001772
5 B	-0.014642	0.001772	0.001775	-0.004060	0.319963	-0.004052
6 B	-0.014648	-0.004044	0.001773	0.001773	-0.004044	0.319918
7 B	0.002120	-0.002048	-0.002072	0.001750	0.000212	0.001749
8 B	0.002119	-0.002066	0.001749	0.000212	0.001744	-0.002068
9 B	0.002121	0.001748	-0.002052	-0.002052	0.001748	0.000213
10 B	0.002119	0.001744	0.000212	0.001749	-0.002066	-0.002068
11 B	0.002120	0.000212	0.001750	-0.002072	-0.002048	0.001749
12 B	0.000246	0.001201	0.001204	0.001204	0.001201	0.001201
13 H	0.575925	-0.002424	-0.002421	-0.002421	-0.002424	-0.002420
14 H	-0.002424	0.761835	-0.002601	-0.000035	-0.000035	-0.002603
15 H	-0.002421	-0.002601	0.761962	-0.002607	-0.000035	-0.000035
16 H	-0.002421	-0.000035	-0.002607	0.761962	-0.002601	-0.000035
17 H	-0.002424	-0.000035	-0.000035	-0.002601	0.761835	-0.002603
18 H	-0.002420	-0.002603	-0.000035	-0.000035	-0.002603	0.761984
19 H	-0.000041	-0.000925	-0.000927	-0.000028	0.000004	-0.000028
20 H	-0.000041	-0.000925	-0.000027	0.000004	-0.000027	-0.000927
21 H	-0.000041	0.000004	-0.000028	-0.000927	-0.000925	-0.000028
22 H	-0.000041	-0.000027	0.000004	-0.000027	-0.000925	-0.000927
23 H	-0.000041	-0.000028	-0.000927	-0.000927	-0.000028	0.000004
24 H	0.000007	-0.000029	-0.000029	-0.000029	-0.000029	-0.000029

19 20 21 22 23 24

1 C	0.001874	0.001871	0.001874	0.001871	0.001875	-0.000137
-----	----------	----------	----------	----------	----------	-----------

## Annexe

---

2 B	-0.008907	-0.008883	0.000434	0.001942	0.001948	0.002418
3 B	-0.008860	0.001944	0.001947	0.000435	-0.008873	0.002419
4 B	0.001947	0.000435	-0.008860	0.001944	-0.008873	0.002419
5 B	0.000434	0.001942	-0.008907	-0.008883	0.001948	0.002418
6 B	0.001944	-0.008864	0.001944	-0.008864	0.000434	0.002414
7 B	0.310478	-0.003112	0.001821	0.001820	-0.003137	-0.005910
8 B	-0.003135	0.310560	0.001821	-0.003136	0.001826	-0.005920
9 B	-0.003095	0.001819	-0.003095	0.001819	0.310383	-0.005879
10 B	0.001821	-0.003136	-0.003135	0.310560	0.001826	-0.005920
11 B	0.001821	0.001820	0.310478	-0.003112	-0.003137	-0.005910
12 B	-0.003881	-0.003881	-0.003881	-0.003881	-0.003887	0.304008
13 H	-0.000041	-0.000041	-0.000041	-0.000041	-0.000041	0.000007
14 H	-0.000925	-0.000925	0.000004	-0.000027	-0.000028	-0.000029
15 H	-0.000927	-0.000027	-0.000028	0.000004	-0.000927	-0.000029
16 H	-0.000028	0.000004	-0.000927	-0.000027	-0.000927	-0.000029
17 H	0.000004	-0.000027	-0.000925	-0.000925	-0.000028	-0.000029
18 H	-0.000028	-0.000927	-0.000028	-0.000927	0.000004	-0.000029
19 H	0.789623	-0.001616	-0.000031	-0.000031	-0.001619	-0.001488
20 H	-0.001616	0.789551	-0.000031	-0.001616	-0.000031	-0.001487
21 H	-0.000031	-0.000031	0.789623	-0.001616	-0.001619	-0.001488
22 H	-0.000031	-0.001616	-0.001616	0.789551	-0.000031	-0.001487
23 H	-0.001619	-0.000031	-0.001619	-0.000031	0.789811	-0.001496
24 H	-0.001488	-0.001487	-0.001488	-0.001487	-0.001496	0.800996

Total atomic charges:

I

1 C	-0.368666
2 B	0.004259
3 B	0.004478
4 B	0.004478
5 B	0.004259
6 B	0.004189
7 B	-0.004126
8 B	-0.004223
9 B	-0.004153
10 B	-0.004223
11 B	-0.004126
12 B	-0.060545
13 H	0.152545
14 H	-0.053492
15 H	-0.053506
16 H	-0.053506
17 H	-0.053492
18 H	-0.053567
19 H	-0.075334
20 H	-0.075342
21 H	-0.075334
22 H	-0.075342
23 H	-0.075402
24 H	-0.079830

Sum of Mulliken charges= -1.00000

## Annexe

---

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

1

1 C -0.216120  
2 B -0.049233  
3 B -0.049028  
4 B -0.049028  
5 B -0.049233  
6 B -0.049378  
7 B -0.079460  
8 B -0.079565  
9 B -0.079555  
10 B -0.079565  
11 B -0.079460  
12 B -0.140375  
13 H 0.000000  
14 H 0.000000  
15 H 0.000000  
16 H 0.000000  
17 H 0.000000  
18 H 0.000000  
19 H 0.000000  
20 H 0.000000  
21 H 0.000000  
22 H 0.000000  
23 H 0.000000  
24 H 0.000000

Sum of Mulliken charges= -1.00000

Electronic spatial extent (au):  $\langle R^{**2} \rangle = 1170.7648$

Charge= -1.0000 electrons

Dipole moment (Debye):

X= 1.4498 Y= 2.3276 Z= 0.0000 Tot= 2.7422

Quadrupole moment (Debye-Ang):

XX= -91.9669 YY= -89.3376 ZZ= -93.6364

XY= 2.6830 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000

Octapole moment (Debye-Ang\*\*2):

XXX= 8.4146 YYY= 20.4239 ZZZ= 0.0000 XYY= 8.9502

XXY= 7.4317 XXZ= 0.0000 XZZ= 1.8912 YZZ= 3.0336

YYZ= 0.0000 XYZ= 0.0000

Hexadecapole moment (Debye-Ang\*\*3):

XXXX= -746.7031 YYYY= -710.3800 ZZZZ= -757.2025 XXXY= 12.2942

XXXZ= 0.0000 YYYYX= 24.7001 YYYZ= 0.0000 ZZZX= 0.0000

ZZZY= 0.0000 XXYY= -236.4534 XXZZ= -251.4697 YYZZ= -250.0151

XXYZ= 0.0000 YYXZ= 0.0000 ZZXY= 1.4713

N-N= 5.472227995149D+02 E-N= -1.837124509782D+03 KE= 3.158878375439D+02

Symmetry A' KE= 2.128915046411D+02

Symmetry A'' KE= 1.029963329028D+02

## Résumé

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour but de prédire théoriquement l'optimisation de la géométrie d'une molécule par l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité en employant la fonctionnelle hybride B3LYP. Pour cela nous avons utilisé le programme Gaussian 98.

Dans la première partie de ce manuscrit nous avons présenté les calculs effectués sur les clusters  $B_{12}H_{12}^{2-}$  et  $CB_{11}H_{12}^-$ . Les résultats d'optimisation que nous avons obtenus ont montré que le cluster borane  $B_{12}H_{12}^{2-}$  est plus stable avec symétrie  $D_{5d}$  que la symétrie  $D_{5h}$ . Pour le cluster carborane  $CB_{11}H_{12}^-$ , la symétrie  $C_{3v}$  est plus stable que la symétrie  $C_1$ .

Dans la deuxième partie de notre étude nous avons effectué des calculs par le remplacement de deux atomes hydrogènes dans le cluster  $CB_{11}H_{12}^-$  par des substituants basiques, ceci a conduit à des composés de formule  $CB_{11}H_{12-m}X_m^-$  ( $m = 1, 2$  et  $X = OH^-, NH_2^-, NO_2^-$  et  $F^-$ ). Nos calculs ont montré que l'isomère *ortho* est le plus stable dans le cas où  $X$  est un  $OH^-$  et  $NH_2^-$ . Dans le cas où  $X$  est un  $NO_2^-$  ou un  $F^-$ , l'isomère la plus stable est la forme *para*. L'analyse de la distance  $C_1 - B_{12}$  montre que l'isomère *para* a subi une contraction de la cage cluster alors que l'isomère *ortho* a subi une décontraction de la cage cluster.

Finalement nous avons étudié l'optimisation de la géométrie des clusters  $CB_{11}H_{10}(Y \equiv Z)_2$  ( $C \equiv O, N \equiv N, C \equiv N, C \equiv C$ ). Nos calculs ont montré que la forme *para* est la plus stable.

**Mots clés** : optimisation de la géométrie, la théorie de la fonctionnelle de la densité, B3LYP, borane, carborane.

## Abstract

The main of study reported in this manuscript is theoretical prediction of the geometry optimization of a molecule by the use of **DFT** (density functional theories) and using the functional **B3lyp** hybrid. For that end, we have used the Gaussian 98 program.

In the first part of this manuscript we present calculations carried out on the clusters  $B_{12}H_{12}^{2-}$  and the carborane  $CB_{11}H_{12}^-$ . The results of optimization obtained show that the  $B_{12}H_{12}^{2-}$  borane cluster is more stable in  $D_{5d}$  symmetry than  $D_{3h}$  symmetry. For  $CB_{11}H_{12}^-$  carborane cluster,  $C_{5v}$  symmetry is more stable than  $C_1$  symmetry.

In the second part of our study we replaced two hydrogen atoms in the  $CB_{11}H_{12}^-$  cluster by basic substituents, this produced a compound of formula  $CB_{11}H_{12-m}X_m^*$  ( $m = 1, 2$  et  $X = OH^-, NH_2^-, NO_2^-, F^-$ ). Our calculations show that the most stable isomer is *ortho* in the case where X, OH or  $NH_2^-$ . In the case where X is  $NO_2^-$  or  $F^-$  the most stable isomer form is *para*. The analysis of the distance  $C_1 - B_{12}$  shows that the *para* isomer induces a contraction of the cluster cage whereas the *ortho* isomer has an effect of relaxation of the cluster cage.

Finally we studied the geometry optimize of the cluster.

$CB_{11}H_{10}(Y \equiv Z)_2$  ( $C \equiv O, N \equiv N, C \equiv N, C \equiv C$ ). Our calculations showed that the *para* form is the most stable one.

**Key words:** Geometry optimization, Density functional theory; B3LYP, borane, carborane.

## ملخص

العمل المعروض بالمذكرة التي تهدف إلى الدراسة النظرية حول تحسين هندسة المركبات باستعمال النظرية الخاصة بدالة الكثافة عن طريق النظرية المهجنة ، لهذا الغرض استعملنا البرنامج غوصيان 98.

في الجزء الأول من الدراسة المذكورة سألنا قمتنا بالحسابات المنجزة على الجزئ العنقودي للبوران  $B_{12}H_{12}^{2-}$  و الجزئ

العنقودي للكريوران  $CB_{11}H_{12}$  ، النتائج التي تحصلنا عليها في تحسين هندسة المركبات بينت لنا استقرار الجزئ

العنقودي  $B_{12}H_{12}^{2-}$  في تناظر  $D_{5h}$  أكثر استقرارا منه في التناظر  $D_{3h}$ . أما بالنسبة للجزئ العنقودي  $CB_{11}H_{12}^-$  التناظر

$C_{5v}$  أكثر استقرارا من التناظر  $C_1$ .

في الجزء الثاني من الدراسة استبدلنا درتي هيدروجين في الجزئ العنقودي بمستبدلات قاعدية

مما أدى إلى استنتاج صيغة أخرى  $CB_{11}H_{12-m}X_m^*$  حيث  $(X = OH^-, NH_2, NO_2 \text{ et } F^-)$  و  $m = 1, 2$

الحسابات التجريبية بينت أن المماكب أرتو يكون أكثر استقرارا في حالة X هو  $NH_2$  أو  $OH$ .

في حالة X يكون  $F$  أو  $NO_2$  يكون المماكب بارا الأكثر استقرارا. بالتحليل المسافة الفاصلة في هيكل الجزئ

العنقودي  $CB_{11}H_{12-m}X_m^*$  بنت أن الهيكل الجزئ العنقودي  $C_1 - B_{12}$  يتمدد عند المماكب أرتو و تفصله في المماكب

بارا.

وأخيرا قمتنا بدراسة تحسين هندسة الجزئ العنقودي بعد استبدال درتي الهيدروجين بمستبدلات تتميز بالرابطة الثلاثية

للجزئ العنقودي دو صيغة  $CB_{11}H_{10}(Y \equiv Z)_2$   $CB_{11}H_{10}(Y \equiv Z)_2$   $(C \equiv O, N \equiv N, C \equiv N, C \equiv C)$ . الدراسة

النظرية لهذا الجزئ العنقودي أعطى استقرارا في المماكب بارا.

الكلمات المفتاحية : تحسين هندسة المركبات, النظرية الخاصة بدالة الكثافة, النظرية المهجنة, كريوران, بوران.