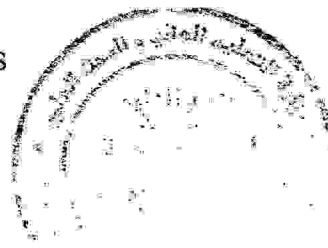


MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI D'OUM-EL-BOUAGHI

Institut des sciences exactes
Département de chimie



MEMBRE DE MAGISTER



OPTION : CHIMIE INORGANIQUE ET DE L'ETAT SOLIDE

Présenté

08-05
CH

Par: KORICHI HANENE

1^{er} exp: CH-146. 150

**ETUDE DES EFFETS DE SUBSTITUTION DANS LES
CLUSTERS CLOSO
(ORTHO, META ET PARA) DODECABORANES ET CLOSO-
DICARBA DODECARBORANES**

Soutenu le /09 /2005 devant la commission d'examen

S. E. Bouaoud	Professeur	U. Mentouri-Constantine	Président
A. Ferhati	Maître de conférences	U. Batna	Examineur
M. Bouhenguel	Maître de conférences	C. U Oum-El-Bouaghi	Examineur
B. Zouchoune	Maître de conférences	C. U Oum-El-Bouaghi	Rapporteur

06/A 13

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

REMERCIEMENTS

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

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

Je remercie infiniment le Professeur S.E.Bouaoud qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce mémoire et de présider le jury.

Je tiens à exprimer également Mr A. Ferhati Maître de conférences à l'université de Batna, Mr M. Bouhenguel maître de conférences au centre Universitaire d'Oum El Bouaghi d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciement vont également à ma famille, mes camarades du laboratoire, et tous mes amis, et tous les gens qui mont encouragé par leur réconfort.

Sommaire

Introduction Générale.....	2
Références.....	4
Chapitre I : Partie (A) : Méthodes de calcul quantiques	
I. Introduction.....	6
II. Les méthodes de calcul quantique.....	8
II.1. Base de la chimie quantique ab-initio.....	8
II.1.1. Equation de schrödinger.....	8
II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	10
II.1.3. Méthode Hartree-Fock.....	12
II.1.4. Méthode post-Hartree-Fock.....	13
II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	15
II.2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	15
II.2.2. Les équations de Kohn-Sham.....	17
II.2.3. Expression du terme d'échange et de corrélation Exc.....	19
II.2.4. Résolution pratique: procédé autocohérent.....	21
Références.....	22
Partie (B) : Introduction à la chimie des clusters	
I. Introduction.....	23
II.1. Types de composés clusters.....	24
II.2. Les différentes géométries du clusters.....	25
II.2.1. Les clusters closo $B_nH_n^{2-}$	26
II.2.2. Les clusters nido B_nH_{n+4}	26
II.2.3. Les clusters arachno B_nH_{n+6}	27
II.2.4. Les clusters hypho B_nH_{n+8}	28
II.3. Les composés Boranes.....	28
II.3.1. Types de liaisons dans les clusters boranes.....	29
II.4. Les composés Carboranes.....	31
II.5. Application des clusters boranes et carboranes.....	33
II.6. Règles de comptage électronique des modèles délocalisés.....	33
II.6.1. Théorie des paires électronique du squelette polyédrique (PSEP).....	34

II.6.2. Extension de cette théorie aux clusters mixtes et organométalliques.....	37
II.6.3. Limites de la théorie PSEP	40
Références.....	41
Chapitre II : Structure et stabilité des clusters $B_{12}H_{12}^{2-}$ et $C_2B_{10}H_{12}$	
I. Introduction.....	44
II. Etude de la stabilité du cluster-closo- dodecaborane ($B_{12}H_{12}^{2-}$)	45
II.1. Choix et description des modèles	45
II. 2. Analyse qualitative	46
II. 2 .1. Diagramme de corrélation.....	46
II. 2. 2. Diagramme de Walsh	48
II. 3. Structures et propriétés vibrationnelles.....	49
II. 3. 1. Optimisation des géométries.....	49
II. 3. 2. Longueurs de liaisons	50
II. 3. 3. Charges nettes de Mulliken.....	52
II. 3. 4. moments dipolaires et quadripolaires	52
II. 3. 5. Population de recouvrement.....	53
II. 3. 6. Caractéristiques spectroscopiques.....	53
III. Etude de la stabilité du cluster dicarba-closo-dodecaborane ($C_2B_{10}H_{12}$)	55
III.1. Choix et description des modèles	55
III.2. Optimisation des géométries	56
III. 3. Structures et propriétés vibrationnelles	57
III. 3. 1. Longueurs de liaisons	57
III. 3. 2. Charges nettes de Mulliken	60
III. 3. 3. Moments dipolaires et quadripolaires	61
III. 3. 4. Population de recouvrement	62
III. 3. 5. Caractéristiques spectroscopiques	63
IV. Conclusion.....	67
Références.....	68
Chapitre III : Effet des bases fortes sur la cage des carboranes	
I. Introduction	71
II. Etude de la stabilité des isomères substituées..	72
II. 1. Etude de la stabilité des isomères du cluster 1.2- $C_2B_{10}H_{10}X_2$	72
II. 2. Structures et propriétés électroniques.....	75

II. 2. 1. Longueurs de liaisons.....	75
II. 2. 2. Charges nettes de Mulliken, moments polaires et composition électronique...	77
III. 1. Etude de la stabilité des isomères du cluster 1.7- $C_2B_{10}H_{10}X_2$	78
III. 2. Structures et propriétés électroniques.....	81
III. 2. 1. Longueurs de liaisons	81
III.2. 2.Charges nettes de Mulliken, moments polaires et composition électronique...	84
IV. 1. Etude de la stabilité des isomères du cluster 1.12- $C_2B_{10}H_{10}X_2$	87
IV. 2. Structures et propriétés électroniques	89
IV. 2. 1. Longueurs de liaisons	89
IV. 2. 2 Charges nettes de Mulliken, moments polaires et composition électronique..	92
V. Etude récapitulative des isomères des clusters $C_2B_{10}H_{10}(X)_2$	95
VI. Propriétés vibrationnelles des espèces stables de formule $C_2B_{10}H_{10}(X)_2$	95
VII. Conclusion.....	99
Références.....	100

Chapitre IV : Effet des bases faibles sur la cage des carboranes

I.Introduction.....	102
II.1. Etude de la stabilité des isomères du cluster 1.2- $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$	103
II. 2. Structures et propriétés électroniques.....	104
II. 2. 1. Longueurs de liaisons	104
II. 2. 2. Charges nettes de Mulliken, moments polaires et composition électronique.	107
III. 1. Etude de la stabilité des isomères du cluster 1.7- $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$	110
III. 2. Structures et propriétés électroniques.....	111
III. 2. 2. Longueurs de liaisons.....	112
III.2. 3.Charges nettes de Mulliken, moments polaires et composition électronique.	114
IV. 1. Etude de la stabilité des isomères du cluster 1.12- $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$	116
IV. 2. Structures et propriétés électroniques	118
IV. 2. 2. Longueurs de liaisons.....	118
IV.2. 3.Charges nettes de Mulliken, moments polaires et composition électronique	120
V. Etude récapitulative des isomères des clusters $C_2B_{10}H_{10}(X)_2$	122
VI.propriétés vibrationnelles des espèces stables de formule $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$	123
VII.Conclusion.....	127
Référence.....	128

Conclusion générale

ABREVIATIONS

HOMO : Haute Orbitale Moléculaire Occupé (de l'anglais height occupied molecular orbital).

LUMO : Basse Orbitale Moléculaire Vacante (de l'anglais low unoccupied molecular orbital).

PSEP : Paire Electronique du Squelette Polyédrique (en anglais Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory).

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (de l'anglais Density Functional Theory).

EHT : Théorie de Hückel étendue (de l'anglais Extended Hückel Theory).

ZPVE : énergie vibrationnelle du point Zéro (de l'anglais Zero Point Vibrational energy).

PES : Paires d'électrons de Squelette.

EVC : Electrons de Valence de Cluster.

OM : Orbitale Moléculaire.

OA : Orbitale Atomique.

o- : ortho.

m- : méta.

p- : para.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La chimie des boranes (hydrures de bore) a été initiée par les recherches de A. Stock durant la période 1912-1936^[1]. Bien que le bore soit à côté de carbone dans le tableau périodique, ses hydrures ont des propriétés complètement différentes de ceux d'hydrocarbures. Les structures des hydrures de bore en particulier étaient inattendues et pourraient être expliquées seulement par un nouveau concept dans la liaison chimique. C'est W. N. Lipscomb qui est le premier reçu le prix Nobel en 1976^[2], Pour sa contribution dans le domaine de la chimie inorganique étendue aux hydrures de bore, qui par son formalisme a pu décrire les liaisons dans les composés déficitaires en électrons. Puis, un autre prix Nobel (1979) H. C. Brown^[3] a développé une réaction très utile dans la synthèse organique appelée hydroboration.

En raison des nombreuses difficultés en relation avec les points d'ébullition des boranes, aussi bien que leur activité, toxicité, et sensibilité à l'air, Stock a développé une nouvelle méthode expérimentale pour manipuler ces composés sous vide. Il a réussi à préparer six composés boranes B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , et $B_{10}H_{14}$, et déterminé leurs compositions. Cependant, la recherche additionnelle était nécessaire pour déterminer leurs structures.

Actuellement, Les composés du bore interviennent dans de nombreux domaines technologiques comme la radiothérapie (traitement du cancer)^[4]. Récemment, le développement de combustibles hyper-énergétiques pour fusée à base de dérivés de bore a également suscité un vif intérêt de la communauté scientifique^[5].

Le présent mémoire est constitué de quatre chapitres :

L'objectif de ce travail, consiste en l'étude théorique de la structure électronique de ces composés, les effets électroniques engendrés par des substitutions basiques, ainsi qu'une étude spectrale IR.

Le premier chapitre est divisé en deux parties. La première consiste à une description des différentes méthodes de calculs quantiques, en l'occurrence le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans la deuxième nous représentons introduction à la chimie des clusters, nous décrivons en particulier les clusters borane, et carborane, et les règles de comptage électroniques qui permettent d'expliquer la relation entre l'arrangement structurale et leurs comptes d'électrons.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la stabilité du cluster borane $B_{12}H_{12}^{2-}$ et carborane $C_2B_{10}H_{12}$ avec ces trois isomères (ortho, méta, et para), ainsi les différents propriétés électroniques et vibrationnelles de ces cluster.

Le troisième chapitre consiste à l'étude de la stabilité des différents isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12- $C_2B_{10}H_{10}X_2$ ($X=F^-$, OH^- , NH_2^- , NO_2^-), en faisant varier les positions des substituants afin de déterminer les positions d'attaques favorables. Une fois les positions favorables sont déterminées on passe à l'étude des effets de ces substituants sur la cage cluster, en examinant les différentes propriétés structurales et électroniques tels que les longueurs de liaisons, les charges nettes de Mulliken, moment dipolaires et quadripolaires, le diagramme orbitalaire, et en fin les propriétés vibrationnelles.

Le quatrième chapitre présente l'effet des bases faibles sur la cage cluster, précédé par une étude de la stabilité des différents espèces 1.2-, 1.7-, 1.12- $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$ ($X\equiv Y$: C_2^{2-} , CN^- , CO , N_2), et traite aussi les différentes propriétés structurales et vibrationnelles de ces espèces.

Références

- [1]. A. Stock, *Hydride of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1933).
- [2]. W.N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin, New York (1963).
- [3]. H.C. Brown, *Angew. Chem.* 92, 675, (1980).
- [4]. R.R. Kane, K. Drechsel, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8853, (1993); M. Miura, P.L. Micca, D.L. Slatkin, *Br. J. Radiol.* 71, 773, (1998); M.F. Hawthorne, A. Maderna, *Chem. Rev.* 99, 3421, (1999).
- [5]. M. Page, *J. Phys. Chem.* 93, 3639, (1989) ; J.D. Presilla-Márquez, C.W. Larson, P.G. Carrick, C.M.L. Rittby, *J. Phys. Chem.* 105, 3398, (1996); P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, *J. Phys. Chem. A* 103, 1419, (1999).

Chapitre I

Partie (A) : Méthodes de calcul quantiques
Partie (B) : Introduction à la chimie des clusters

I. Introduction :

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

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

- les méthodes semi-empiriques où un traitement quantique est effectué, mais un Hamiltonien approché est utilisé, qui est paramétré de façon à reproduire des données expérimentales ou des résultats théoriques. Alors que les méthodes quantiques conduisent à une description quantitative de la chimie des systèmes étudiés, les méthodes semi-empiriques fournissent une approche de caractère plus qualitatif.

- les méthodes de mécanique moléculaire, qui décrivent les atomes comme des particules classiques (sans expliciter les électrons) et qui utilisent des champs de force paramétrisés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions.

Les techniques basées sur les méthodes quantiques décrites sont choisies pour des systèmes complexes où une information relative à la structure électronique est nécessaire. En particulier, les méthodes basées sur la DFT offrent un très bon rapport performance des résultats / ressources informatiques comparé à la plupart des méthodes basées sur les fonctions d'onde.

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

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

Dans le cadre de ce travail la méthode DFT et son exploitation sous le formalisme KS ont été choisis.

II. METHODES DE CALCUL QUANTIQUE

II.1. BASE DE LA CHIMIE QUANTIQUE ab-initio

II.1.1. Equation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde qui se propage dans l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie.

a) L'équation de Schrödinger

En 1926, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système.

L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N$, décrit par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, t)$, est déterminée par l'équation suivante:

$$\text{Equation II.1.1} \quad \hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, t)}{\partial t}$$

qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système.

Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ($\vec{F} = m\vec{a}$) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné.

Pour un atome, ou une molécule, isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, t)$ peuvent s'écrire:

$$\text{Equation II.1.1} \quad \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, t) e^{-iE t/\hbar}$$

Où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\text{Equation II.1.3} \quad \hat{H}\Psi = E\Psi$$

Résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien H .

Les fonctions Ψ_j solutions de l'Equation I.3 sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_j . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse est appelé état fondamental du système.

A l'Equation I.3 de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles:

Equation II.1.4

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2}_1 - \underbrace{\sum_k \sum_\nu \frac{Z_\nu e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{k\nu}}}_2 + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}}}_3 - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_\nu \frac{1}{M_\nu} \nabla_\nu^2}_4 + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_\nu \sum_\mu \frac{Z_\nu Z_\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\mu\nu}}}_5$$

$$= T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn}$$

ou ∇_k^2 est le Laplacien du k ième électron:

$$\text{Equation II.1.5} \quad \nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$$

le même formalisme est appliqué à ∇_ν^2

$h = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Js où h est la constante de Planck;

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1.11265 \cdot 10^{-10} \text{ j}^{-1} \text{ c}^2 \text{ m}^{-1}$; m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron;

M_ν est la masse du noyau ν ;

$r_{k\nu}$ est la distance séparant le k ième électron du ν ième noyau;

r_{kl} Est la distance séparant le k ième électron du l ième;

$R_{\mu\nu}$ Est la distance séparant les noyaux μ et ν dont les charges sont respectivement Z_μ et Z_ν .

Les cinq termes ci-avant peuvent être interprétés comme suit:

1. énergie cinétique des électrons,
2. énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux,
3. énergie de répulsion électrostatique entre électrons,
4. énergie cinétique des noyaux,
5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

Par la suite les unités atomiques seront utilisées; l'unité de longueur est le Bohr $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$, l'unité des charges est relative à l'électron, e, l'unité de masse est la masse de l'électron m_e ; on obtient alors $m_e=1, e=1, \hbar=1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$

II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

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

$$\text{Equation II.1.6} \quad \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R})$$

Qu $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux; $\Psi_R(\vec{r})$ est la fonction d'onde correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre; $\phi(\vec{R})$ est

la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux; r et R symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement (excluant les effets Jahn-Teller).

La fonction d'onde électronique $\Psi_R(\vec{r})$ ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

Equation II.1.7

$$H\Psi_k(\vec{r})\phi(\vec{R}) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \phi(\vec{R}) + V_{ne} \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) + V_{ee} \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) - \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \frac{\partial^2 \phi(\vec{R})}{\partial \vec{R}^2} \Psi_R(\vec{r}) \\ - \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \left(2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}} \frac{\partial \phi(\vec{R})}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2} \phi(\vec{R}) \right) + V_{nn} \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R})$$

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace $\Psi(r, R)$ par $\Psi_R(r)\phi(R)$ dans l'équation de Schrödinger (Equation II.A.3 p.6), on obtient:

Equation

II.1.8

$$H\Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) = (T + V_{ne} + V_{ee})\Psi_R(\vec{r}) + (T_{nn} + V_{nn})\phi(\vec{R}) = (E^e + T_{nn} + V_{nn})\phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R})$$

et moyennant certaines approximations:

$$\text{Equation II.1.9} \quad H^e \Psi_R(\vec{r}) = E_R^e \Psi_R(\vec{r})$$

avec

$$\text{Equation II.1.10} \quad H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^N \frac{Z_v}{r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{1}{r_{kl}}$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron. Cet hamiltonien ne prend donc pas en

considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système (par exemple la résonance paramagnétique électronique RPE) ou entre les électrons et les spins nucléaires (visibles par exemple en résonance magnétique nucléaire RMN).

La résolution de l'équation de Schrödinger pour cet hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

II.1.3. Méthode Hartree-Fock

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

$$\text{Equation II.1.11} \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(1) & \dots & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique (E^e). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. La méthode Hartree-Fock est l'application du principe variationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater (ϕ).

Les équations de Hartree-Fock (HF) peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

$$\text{Equation II.1.12} \quad H^{HF} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

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

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

II.1.4. Méthode post-Hartree-Fock

Les méthodes les plus importantes [1], dans l'utilisation courante, pour introduire la corrélation électronique sont d'une part les méthodes appelées post-HF avec l'interaction de configuration (CI), les méthodes de "coupled cluster" (CC) et les "many-body perturbation theory" (MP2, MP4, ...) et, d'autre part, les méthodes qui dérivent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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

La fonction d'onde de la méthode CI est une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental et des configurations excitées. Ces dernières correspondent à l'excitation d'un, de deux ou plus électrons d'une orbitale occupée à une virtuelle. Les coefficients de cette combinaison linéaire sont déterminés selon le principe variationnel; l'énergie qui en découle est donc une limite supérieure à l'énergie exacte. L'IC totale ("Full CI") est la

limite que l'on peut atteindre dans une base donnée, c'est à dire qu'elle comprend toutes les excitations possibles des n électrons. Cependant l'IC totale accroît énormément les calculs avec le nombre d'électrons et la dimension des bases utilisées. Pour ces raisons de tels calculs servent habituellement de référence pour des systèmes comprenant un petit nombre d'électrons ($n \leq 20$). La méthode CI limitée à un nombre d'excitation inférieure à la totalité des possibilités ("truncated CI") n'est pas "size consistent" (c'est à dire, par exemple, que l'énergie d'un dimère placé à distance infinie n'est pas égale à deux fois l'énergie du monomère). Cette propriété importante est garantie par des méthodes non variationnelles comme "many-body perturbation theory" ou "coupled cluster methods".

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

Les méthodes "coupled cluster" (CC) sont actuellement les plus puissantes des méthodes ab initio. La théorie CC commence par un postulat sur la fonction d'onde à n électrons à savoir que cette fonction d'onde est multipliée par une exponentielle naturelle d'une somme d'opérateurs d'excitation d'électrons (T); T2 implique une double substitution. CCSDT comprend jusqu'à un opérateur de triple excitation.

L'étude des ruptures de liaisons homolytiques et les états électroniques excités requiert l'utilisation de fonctions d'ondes de référence plus compliquées qui sont habituellement obtenues par des procédures autocohérentes multi-configurationnelles (MCSCF pour "multiconfiguration self-consistent field"). Cette méthode prend en compte correctement la partie d'énergie de corrélation qui provient des effets de quasi dégénérescence entre deux, ou plus, configurations électroniques (corrélacion non dynamique). Assez souvent "l'espace actif complet" (CAS pour "complete active space") est employé dans lequel toutes les fonctions de configuration d'état (CSFs pour "configuration state functions") sont incluses.

II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années.

Dans cette approche l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle. L'application du principe variationnel donne les équations appelées équations de Kohn-Sham qui sont similaires aux équations de Hartree-Fock. En principe, il suffit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock par un potentiel d'échange et de corrélation qui correspond à la dérivation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité. Le point crucial en DFT est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de façon exacte. Néanmoins les formules approchées pour cette énergie donnent des résultats qui sont comparables ou meilleurs que ceux donnés par MP2 à un moindre coût de ressource informatique.

Les premières approximations de la DFT sont similaires à celles appliquées aux méthodes HF. L'équation de Schrödinger est non-dépendante du temps et non-relativiste. A partir de l'approximation de Born-Oppenheimer le formalisme et les approximations divergent.

II.2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans un système électronique le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelé la densité électronique pour cet état^[2]. Cette quantité est désignée par $\rho(\vec{r})$ et sa formule, en terme de ψ pour l'électron 1, est:

$$\text{Equation II.2.1} \quad \rho(\vec{r}_1) = \int \dots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_N)|^2 ds_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n$$

Avec s_1 comme coordonnée de spin.

Cela correspond à une simple fonction à trois variables x, y, et z intégrant sur le nombre total d'électrons. La densité électronique possède la propriété suivante:

$$\text{Equation II.2.2} \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n$$

Hohenberg et Kohn ont prouvé ^[3] que l'énergie moléculaire fondamentale E_0 , la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} du volume moléculaire. E_0 est une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$ et est représentée par $E_0[\rho]$ avec $\rho = \rho(\vec{r})$.

En d'autres termes, les propriétés de l'état fondamental sont totalement déterminées par le nombre n et le potentiel externe dû au champ des noyaux $v(\vec{r})$.

a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn

La densité électronique $\rho(\vec{r})$, pour l'état fondamental non dégénéré d'un système à n électrons, détermine $v(\vec{r})$. Autrement dit, $\rho(\vec{r})$ détermine de manière unique la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ et de là toutes les autres propriétés du système avec l'Equation II.2.1.

$$\text{Equation II.2.3} \quad E[\rho] = \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle$$

Pour démontrer le premier théorème de Hohenberg et Kohn, la densité d'électrons est suffisante pour déterminer le potentiel $v(\vec{r})$ à une constante additive près, seul le principe variationnel (minimum d'énergie) pour l'état fondamental [3, 4] est employé.

Donc ρ détermine n et v et de là toutes les propriétés de l'état fondamental.

b) Second théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème de Hohenberg-Kohn [3, 4] découle du premier théorème et reconsidère le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il dit que pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(r)$, tel que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(r) dr = n$,

$$\text{Equation II.B.4} \quad E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] = \left\langle \tilde{\Psi} \left| \hat{H} \right| \tilde{\Psi} \right\rangle$$

Où $E_v[\tilde{\rho}]$ est la fonctionnelle d'énergie de où $E_v[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{ne}[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}]$.

Cependant les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne nous disent pas comment calculer E_0 à partir de ρ , ou comment trouver ρ sans trouver Ψ en premier.

Ainsi, il n'y a pas à présent de procédure rigoureuse pour tirer précisément E_0 de ρ et une approximation doit être faite.

L'avantage de travailler avec ρ , bien que des expressions approchées pour $E_0(\rho)$ doivent être utilisées, réside dans la résolution plus facile, pour un niveau comparable de précision, des équations de la théorie de la fonctionnelle de la densité amenant à ρ par rapport aux méthodes ab initio correspondantes. De plus, les théorèmes de Hohenberg et Kohn fournissent les fondements théoriques pour l'obtention de méthodes de calcul toujours plus précises.

II.2.2. Les équations de Kohn-Sham

L'absence d'une expression analytique pour l'hamiltonien (Equation II.1.10) a amené Kohn et Sham à reformuler le problème en introduisant des orbitales moléculaires ϕ_i et en scindant l'hamiltonien en terme classique et résiduel.

L'énergie électronique totale d'un système à n -électrons peut-être écrite sans approximation comme ^[5, 3] :

Equation

II.2.5

$$E^e = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i(\vec{r}_1) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}$$

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

Le premier terme représente l'énergie cinétique de n électrons non-interagissant ^[6, 7, 8] avec la même densité $\rho(\vec{r}_1) = \sum_i \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1)$ que le système actuel d'électrons interagissant. Le second terme tient compte de l'attraction électron-noyau, soit du potentiel externe, et le troisième terme de l'interaction Coulombienne $J[\rho]$ entre les deux distributions de charge $\rho(\vec{r}_1)$ et $\rho(\vec{r}_2)$. Le dernier terme (l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$) contient la différence entre l'énergie cinétique

du système non-interagissant ($T_s[\rho]$) par rapport au système interagissant ($T[\rho]$), et le terme non classique du potentiel d'interaction électron électron, soit:

$$\text{Equation II.2.6} \quad E_{xc} = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee} - J[\rho]$$

En appliquant le principe variationnel (Equation II.2.4, p. 12) et en tenant compte de la contrainte (Equation II.2.2, p. 11) grâce au multiplicateur de Lagrange, les orbitales $\{\phi_i(\vec{r}_i); i = 1, \dots, n\}$ de l'Equation II.2.5 sont des solutions du système d'équations à un électron de Kohn-Sham:

Equation

II.2.7

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

Où le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est défini comme la dérivée fonctionnelle de E_{xc} en fonction de la densité électronique:

$$\text{Equation II.2.8} \quad V_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

Ce terme n'est pas connu de manière exacte et quelques approximations seront développées plus loin.

Ainsi des applications pratiques de la DFT deviennent possibles avec les travaux de Kohn-Sham (KS) [9] qui donnent en 1965 un ensemble d'équations monoélectroniques (Equation II.2.5, p. 13) à partir desquelles on peut, en principe, obtenir la densité électronique, et ensuite l'énergie totale.

Les orbitales de Kohn-Sham ϕ_i n'ont pas de signification physique mais permettent de calculer la densité électronique $\rho(\vec{r})$

$$\text{Equation II.2.9} \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\vec{r})|^2$$

Le problème pour trouver $\rho(\vec{r})$ est toujours présent avec les équations de Kohn-Sham: la fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$ exacte n'est pas connue, notamment la partie dite d'échange et de corrélation. Cela signifie qu'une fonctionnelle approchée doit être utilisée dans les calculs moléculaires, comme celle décrite par Dirac^[10] pour un gaz homogène d'électrons.

II.2.3. Expression du terme d'échange et de corrélation Exc

La dépendance explicite de la forme analytique de la fonctionnelle d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique (Equation II.2.8) n'est pas connue. Toutes les expressions analytiques de la littérature sont des approximations plus ou moins sophistiquées.

a) Approximation de la densité locale (LDA)

L'expression la plus simple de l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est celle provenant de l'approximation LDA (approximation de la densité locale) dans laquelle un gaz homogène d'électrons est pris en compte. La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut se scinder en une somme sur l'énergie d'échange et sur l'énergie de corrélation. Pour une densité électronique constante, l'énergie d'échange est définie de manière exacte par la fonctionnelle de Dirac^[10].

Cependant des versions simplifiées de la LDA étaient connues longtemps avant le développement formel de la théorie de la fonctionnelle de la densité. La méthode de Hartree-Fock-Slater, ou x_α avec $\alpha = 2/3$ retient seulement la partie d'échange de l'expression E_{xc} . Les équations relatives à cette méthode du calcul de l'énergie d'échange peuvent être trouvées dans la publication de Slater^[11] ou Dirac^[10].

D'autres études consacrées à la détermination de l'expression pour l'approximation de densité locale de qualité toujours croissante ont suivi. Une fonctionnelle très populaire a été développée par Vosko, Wilk et Nusair^[12] (VWN) pour l'expression de la corrélation.

b) Extensions non-locales pour l'approximation de la densité locale (GGA)

Dans l'utilisation de la densité électronique homogène pour des atomes ou des molécules, le terme énergétique d'échange est sous-estimé, tandis que le terme de corrélation est quand à lui surestimé. Afin de tenir compte des inhomogénéités existant dans des systèmes moléculaires de dimension finie, des améliorations peuvent être apportées à la fonctionnelle locale.

Stoll et col. Ont estimé que l'erreur principale provenait de la corrélation entre électrons de même spin, qui dans un système fini est beaucoup plus faible que dans le gaz homogène d'électrons, ils ont suggéré une nouvelle expression de l'énergie de corrélation dans leur publication [13].

La corrélation entre les électrons de même spin a été complètement éliminée, de telle sorte que la contribution, à l'énergie d'échange et de corrélation, des électrons de même spin est donnée uniquement par la partie d'échange.

L'expression pour l'énergie d'échange proposée par Becke et col. [5] est obtenue en ajoutant un terme dit non local (NL) au terme local utilisé jusqu'à présent:

$$\text{Equation II.2.10} \quad E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + E_{xc}^{NL}$$

Ainsi une correction dite non-locale (ou correction par gradient) peut être apportée à l'approximation de densité locale; différentes formules ont été proposées telles que Stoll [5], BP [14,15] PW91 [16].

c) Fonction de connexion adiabatique, fonctionnelle hybride

Le chemin suivi jusqu'ici définit l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} comme la différence entre l'énergie cinétique de particule interagissante et non-interagissante plus la différence entre l'énergie d'interaction $V_{ee}[\rho]$ et l'interaction coulombienne classique $J[\rho]$ (Equation II.2.6).

Avec la connexion adiabatique, $E_{xc}[\rho]$ est exprimée comme une intégrale bornée par le système d'électrons non-interagissants de Kohn-Sham et le système physique d'électrons totalement interagissant:

$$\text{Equation II.2.11} \quad E_{xc} = (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) + (T[\rho] - \hat{T}_s[\rho]) = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | T + \lambda V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda - J[\rho]$$

$$= \int_0^1 \frac{\partial \langle \Psi_\lambda | T + \lambda V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle}{\partial \lambda} d\lambda - J[\rho] = \int_0^1 \frac{\partial (T + \lambda V_{ee})}{\partial \lambda} d\lambda - J[\rho]$$

Où λ est un paramètre de couplage électronique, avec $\lambda=0$ lorsque le système est non interagissant, et $\lambda=1$ lorsque le système est "complètement" interagissant; ces deux valeurs limitent un système partiellement interagissant ($0 \leq \lambda \leq 1$).

$$\text{Equation II.2.12} \quad E_{xc,\lambda=0} = E_x^{HF} \quad E_{xc,\lambda=1} = E_{xc}^{LDA}$$

En introduisant des paramètres empiriques, pour coupler les fonctionnelles d'échange-corrélation GGA à E_x^{HF} on obtient les fonctionnelles hybrides telles B3LYP [17, 18, 19] ou G96LYP [20, 21, 18, 19]. Par exemple avec B3LYP, l'intégrale de Equation II.2.11 est remplacée par une combinaison linéaire sur les termes d'échange-corrélation local (αE_{xc}^{LDA}) et non local (βE_{xc}^{NL}) et sur le terme d'échange Hartree-Fock (δE_x^{HF}). Une recherche sur un ensemble de molécules est faite afin d'obtenir les meilleurs paramètres α , β et δ

$$\text{Equation II.2.13} \quad E_{xc}^{B3LYP} = \alpha E_{xc}^{LDA} + \beta E_{xc}^{NL} + \delta E_x^{HF}$$

II.2.4. Résolution pratique: procédé autocohérent

Le procédé utilisé pour trouver les solutions aux équations de Kohn-Sham (Equation II.2.5, p. 13) est un processus itératif, sur la variable (k), successif autocohérent (abrégé SCF pour "self consistent field"). Une densité initiale $\rho_{k=1}(r)$ permet de déterminer $V_{eff(k=1)}$ avec:

$$\text{Equation II.2.14} \quad V_{eff} = \frac{\delta V_{ne}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta J_{ee}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}$$

Et permet de définir une nouvelle densité $\rho_{(k+1)}(r)$ en résolvant les n équations à un électron:

$$\text{Equation II.2.15} \quad \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

Le processus est repris jusqu'à convergence de la densité, et de l'énergie ε_i , c'est à dire que les fonctions propres ϕ_i et les valeurs propres ε_i soient pratiquement inchangées par rapport au cycle précédent ($k-1$).

Références

- [1] P. Botschwina, S. Schmatz, "The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions", 1996, John Wiley and Sons Ltd, Edited by T. Baer, C.Y. Ng and I. Powis.
- [2] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, J. Chem. Phys. 68, 381, 1978.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, 864. , 1964
- [4] R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, 1989, Oxford university press New-York.
- [5] T. Ziegler, Chem. Rev. 91, 651, 1991.
- [6] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 88, 1053, 1988.
- [7] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542, 1927.
- [8] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei, , 6, 602, 1927.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133, 1965.
- [10] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 376, 1930.
- [11] J.C. Slater, Phys. Rev. 385, 1951.
- [12] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys, , 58, 1200, 1980.
- [13] H. Stoll, E.G. Golta, H. Preuss, Theor. Chim. Acta, 49, 143, 1978.
- [14] A.D. Becke, Phys. Rev. , A 38, 3098, 1988.
- [15] J.P. Perdew, Phys. Rev. B 33(12), 8822, 1986.
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang, in Electronic Structure of Solids '91, ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academie Verlag, Berlin, p.11, 1991.
- [17] A.D. Becke, J. Chem. Phys, 98, 5648, 1993.
- [18] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785, 1988.
- [19] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett. 157, 200, 1989.
- [20] C. Adamo, V. Barone, J. Comput. Chem. 19, 419, 1998.
- [21] P.M.W. Gill, Mol. Phys. 89, 433, 1996.

I. Introduction

Le terme cluster a été proposé pour la première fois par F. Cotton en 1966,^[1] pour désigner des complexes métalliques polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes métal-métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux, forme un arrangement polygonal ou polyédrique auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme ligand signifie d'une manière générale un substituant quelconque, lié aux atomes constituant la cage polyédrique et 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 qui sont constitués d'éléments de groupe principal, en particulier les boranes, les carboranes et les métalloboranes.^[2,3]

Jusqu'à 1960, peu de clusters étaient connus par manque de moyens de techniques de synthèse et de caractérisation sophistiquées. Ce n'est qu'après 1960 que la synthèse et la caractérisation de clusters ont été développées par des techniques physico-chimiques modernes, en particulier grâce aux travaux de cristallographes tel que Dahl.^[2]

Dans ce chapitre nous décrivons d'une manière simple les différents types des clusters, et nous intéressons en particulier aux clusters boranes, carboranes, et les règles de comptage électroniques (la théorie PSEP).

II.1. Types de composés clusters

Les composés clusters se divisent naturellement en quatre types principaux (a) les composés du groupe principal (Figure 1) ceux-ci incluent les boranes, ^[4] les carboranes et les

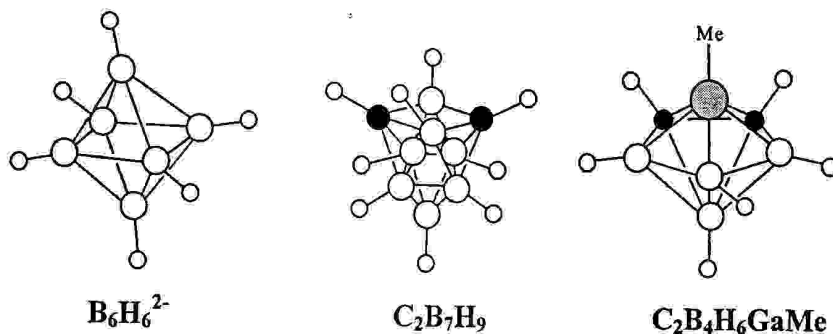


Figure : 1 Composés du groupe principal type (a).

Composés polyédriques avec d'autres atomes du groupe principal. (b) composés clusters de métaux de transition (Figure 2). ^[5] ceux-ci ont invariablement le cyclopentadienyl ou des groupes

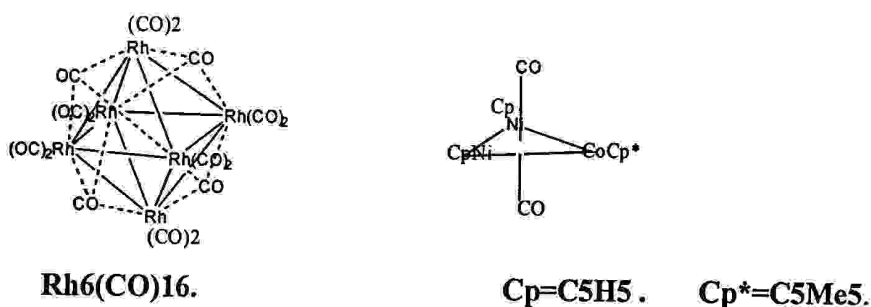


Figure : 2 Composés de métaux de transition type (b).

carbonyles liées au métal du cluster. Dans plusieurs de ces composés les groupes carbonyles sont souvent ponteurs et se déplacent sur la surface du métal du cluster. Clusters de métaux de transition ont comme les boranes et les carboranes, de basses voies d'énergie associées au mouvement d'atome d'hydrogène. (c) métallacarboranes ^[6] (Figure 3).

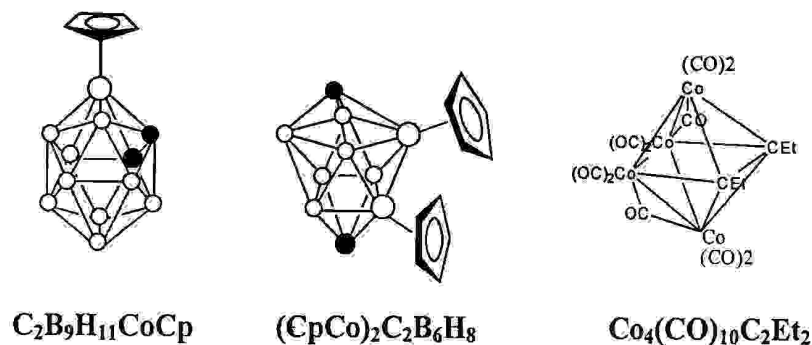


Figure : 3 Composés metallocarborane de type (c).

(d) composés qui contiennent un petit atome à l'intérieur du polyèdre (Figure 4). Notons ici que le carbone central dans cet exemple est lié aux six atomes Ru.

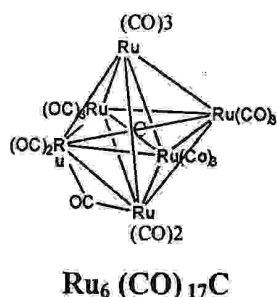


Figure : 4 Composés de type (d).

Il existe également des exemples des cluster où un atome d'hydrogène est lié avec trois voir six atomes du métal. Nous nous intéressons lors de ce travaille au premier type (a) de clusters ; clusters boranes et carboranes.

II.2. les différentes géométries du clusters [7]

Pour décrire les différentes géométries des clusters, nous allons prendre l'exemple des clusters du bore, les clusters boranes.

Ces clusters se divisent en quatre catégories principales appelées : closo, nido, arachno, hypo. Mais ces quatre catégories présentent une caractéristique commune : elles s'inscrivent dans des polyèdres convexes dont toutes les faces sont triangulaires, appelées deltaèdres. Nous donnons par la suite une définition avec des exemples pour chaque catégorie du cluster.

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

La série la plus simple des boranes est celle des clusters closo de formule $B_nH_n^{2-}$ 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 (Figure 5).

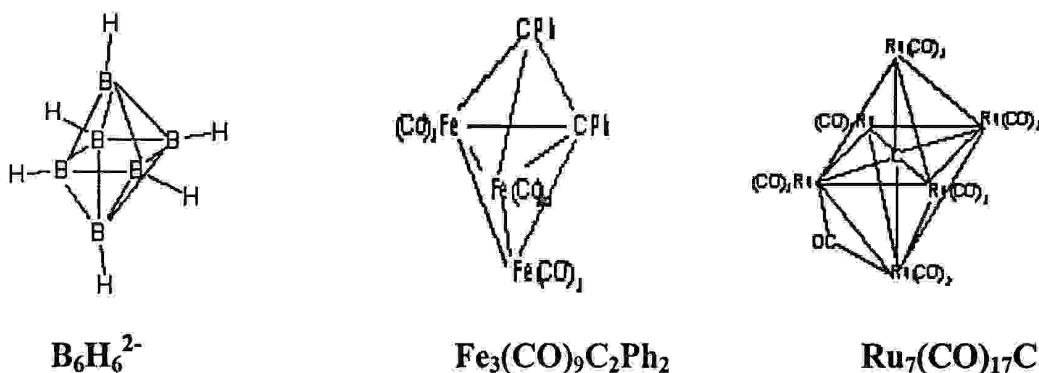


Figure : 5 Clusters de géométrie closo.

II.2.2 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 considéré en première approximation comme des protons. La formule "déprotonée" des boranes nido est donc $B_nH_n^{4-}$ (Figure 6).

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.

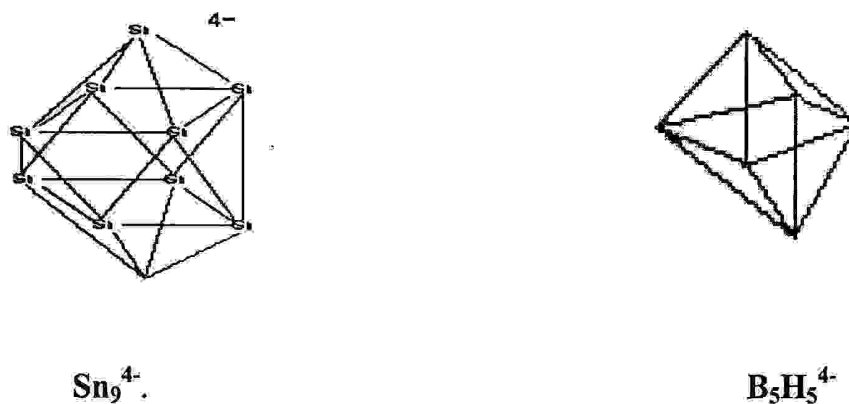


Figure : 6 Clusters de géométrie nido.

II.2.3 Les clusters arachno B_nH_{n+6}

Une généralisation similaire qu'avec les clusters nido peut être faite sur les clusters boranes dits arachno B_nH_{n+6} ($\text{B}_n\text{H}_n^{6-}$ sous sa forme déprotonée) qui adoptent une forme d'araignée. Le polyèdre correspondant présente deux sommets vacants (Figure 7).

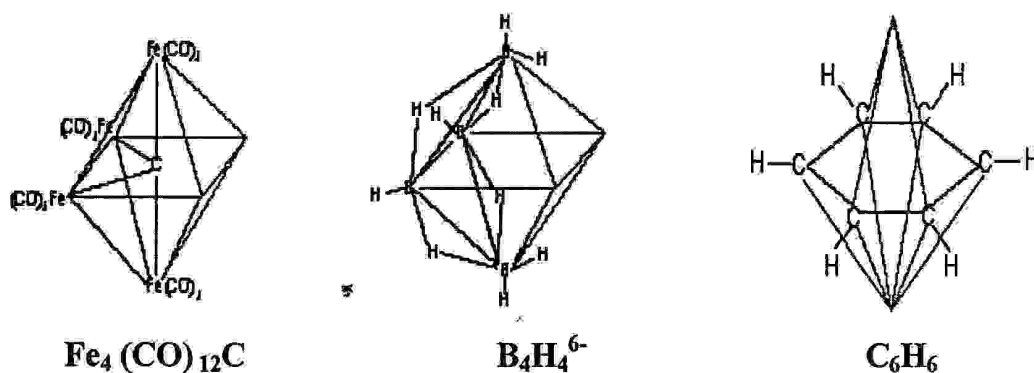


Figure : 7 Clusters de géométrie arachno.

II.2.4. Les clusters hypho B_nH_{n+8}

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

Remarque générale : le choix d'un ou des sites vacants dans les géométries ouvertes (nido, arachno, hypo, ...) peut conduire à plusieurs isomères. L'isomère observé est généralement le plus compact.

II.3. Les composés Boranes :

Depuis 1909 Alfred Stock a commencé à travailler sur les composés boranes. [8] Son premier papier sur les hydrides de bore est apparu en 1912 d'où il a édité 16 articles sur les boranes et leurs dérivés. Et il a réussi à synthétiser et caractériser sept composés boranes : B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} et $B_{10}H_{14}$ et un de composition incertain, probablement B_6H_{12} . Puis il a classé ces composés dans deux classes : les boranes B_nH_{n+4} et les hydroboranes B_nH_{n+6} . [9] connus récemment sous les noms boranes nido et arachno respectivement.

Le carbone est le seul élément près du bore qui a une capacité d'enchaîner et de former des complexes moléculaires. [10] le bore, qui se situe dans le groupe 13 du tableau périodique, possède trois électrons de valence, peut constituer avec l'hydrogène ce qu'on appelle les composés boranes, Ces composés binaires ont posés des problèmes sérieux dans ce qu'on appelle leurs structures dès le début. Mais la chimie d'hydrocarbure a pourvu de l'aide pour la compréhension de ce dernier. L'hydride de bore le plus simple est le diborane B_2H_6 qui a une stœchiométrie identique de celle de l'éthane C_2H_6 mais avec un manque de deux électrons.

Les composés boranes ont des structures tout à fait différentes de ceux des composés organiques. Au lieu des chaînes et les cycles, ils forment des cages et des clusters. Ceux-ci peuvent être tout à fait petits, comme dans le tetraborane composé gazeux, B_4H_{10} (Figure 8), qui a quatre atomes du bore, mais peuvent également devenir beaucoup plus grands.



Figure : 8 Structure des clusters B_4H_{10} , $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Un exemple des molécules avec une taille plus grande à celle de l'anion $B_{12}H_{12}^{2-}$ avec douze atomes du bore s'inscrit dans un icosaèdre régulier. La cage icosaédrique B_{12} est peut être le cluster le plus stable en chimie, qui est stereochimiquement rigide.

Ces deux molécules illustrent un dispositif important de l'architecture du skullete d'hydrure de bore qui se compose des unités triangulaires jointives ensemble à leurs bords (Figure10), la géométrie résultante s'appelle les polyèdres triangulaires ou deltaèdres.

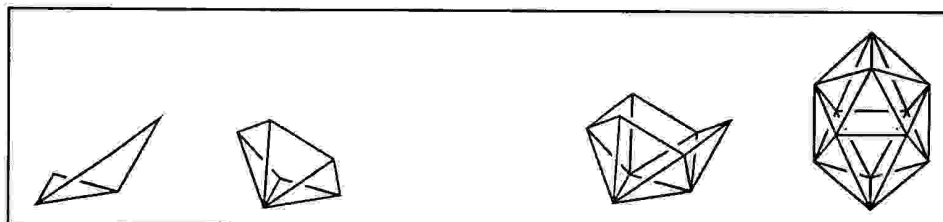


Figure : 10 l'architecture du skullete d'hydrure de bore.

II.3.1. Types de liaisons dans les clusters boranes

En 1954 Lipscomb et leurs collaborateurs^[11] ont présenté l'idée de la liaison trois-centre deux-électron (3c-2e); alors qu'une paire d'électron peut lier trois atomes entre eux dans une forme triangulaire. Par conséquent les boranes sont décrits comme des espèces déficitaires en électrons. En 1976 lipscomb à reçu le prix Nobel en chimie pour ces études sur la structure des boranes et il à inciter des problèmes légers dans la structure des boranes.^[12] Selon le traitement de la liaison présenté par Lipscomb^[13], il existe trois types de liens dans les boranes .les liens 2c-2è peuvent être établit entre une atome de bore et une atome d'hydrogène ou deux atomes de

bore; liens 3c-2è qui peuvent être ouverts ou fermés. B-H-B et B-B-B liens 3c-2è ouverts, et lien 3c-2è fermé par B-B-B. Les concepts de base de la structure des boranes peuvent être notamment appliqué sur les carboranes. Le carbone dans les carboranes se comporte pareillement au bore. La seule différence est que le carbone a 4 électrons de valence, et ceci doit être pris en compte en traitant les carboranes.

Dans l'icosaèdre $B_{12}H_{12}^{2-}$ les douze atomes de bore sont liés entre eux par des liaisons à plusieurs centres ; selon la théorie des orbitales moléculaire, les 13 liaisons doivent être occupées par 26 électrons. L'ion $B_{12}H_{12}^{2-}$ possède 14 électrons additionnels (12 électrons proviennent des atomes d'hydrogène et les 2 restant de la charge ionique), qui s'élève à un totale de 24 électrons ou de 12 paires électroniques ; ceux-ci sont utilisés pour les 12 liaisons de covalence de liaisons B-H qui sont orientés à l'extérieurs de l'icosaèdre. L'élément de bore dans la cage icosaédrique peut faire des liaisons avec d'autres atomes de bore d'autres cages (figure 11), mais pour les 12 liaisons seulement 10 électrons de valence sont disponibles. Par conséquent pas tous les atomes peuvent établir des liaisons normaux de deux-centre deux-électron. c'est le cas de la structure rhomboédrique $\alpha-B_{12}$ arrangé comme un (as in cubic closest-packing of spheres), dans lequel chaque icosaèdre est entouré par six autres icosaèdres liés entre eux par des liaisons à deux électrons trois centres.

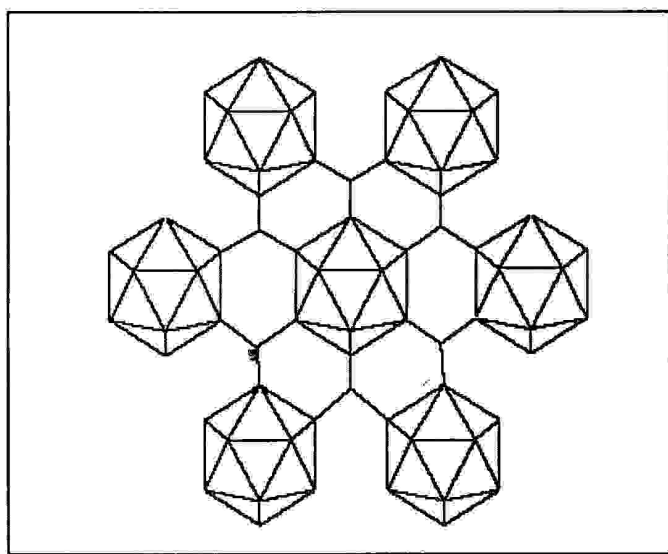


Figure : 11 Structure rhomboédrique $\alpha-B_{12}$

II.4. Les composés Carboranes :

Une grande partie de la recherche s'intéresse à la déficience d'électrons d'atomes du bore dans la cage borane et en particulier dans les carboranes. Ces composés ont connus depuis les années 60, ils constituent une classe des clusters boranes, dans la quelle un ou plusieurs atomes de bore sont remplacés par le carbone. ^[14] la chimie du carboranes est une des plus complète dans Le champ des boranes et des heteroboranes. ^[15] Et le premier monocarborane à été synthétisés en ancienne Tchécoslovaquie dans les années 80. ^[16] C'est l'anion $CB_{11}H_{12}^-$.

Le terme carborane inclure : les polyèdres fermés et les cages de structure ouvert. Les carboranes polyédrique de formule générale $C_2B_{n-2}H_n$ sont caractérisés de $n=2$ à $n=12$. Les premiers carboranes découverts étaient $C_2B_3H_5$, $C_2B_4H_6$, et $C_2B_5H_7$ ^[10].

En 1963 un nouveau carborane $C_2B_{10}H_{12}$ (dicarba-closo-dodecaborane) a été synthétisé par deux groupes de chercheurs en Etat-Unis et l'USSR. ^[17] le carborane icosaédrique (dicarba-closo-dodecaborane) est caractérisé par des propriétés inaccoutumées tel que le contenance élevée de bore, la stabilité thermique est chimique remarquable, ainsi la surface hydrophobique et la géométrie sphérique qui lui permet une large application notamment en chimie médicale .

Le cluster dicarba-closo-dodecaboranes existe sous trois formes isomériques. 1.2- $C_2B_{10}H_{12}$, 1.7- $C_2B_{10}H_{12}$, 1.12- $C_2B_{10}H_{12}$. Ou son nom acronymes ortho, méta, et para respectivement, Qui diffèrent dans la position relative des atomes de carbone dans le cluster. La structure des trois isomères et la numération d'UPAC par ortho carborane sont montrées ci-dessous (Figure12. Ces clusters ont presque une géométrie icosaédrique (l'icosaèdre est un polyèdre avec 20 faces et 12 sommets) dans laquelle tous les atomes du carbone, et de bore sont hexacoordinés.

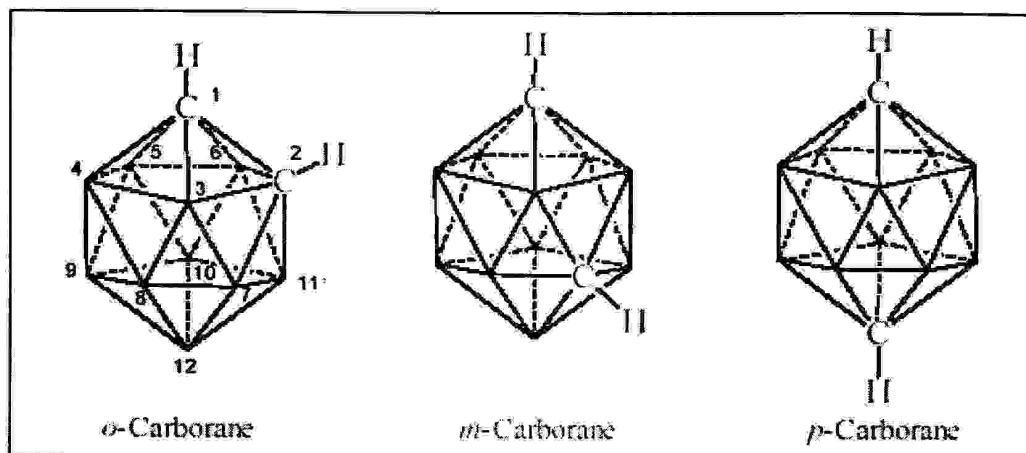
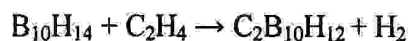


Figure : 12 Les trois isomères du cluster dicarba-closo-dodecaborane et la numération de la cage en (ortho). Les atomes d'hydrogène et les sommets de bore sont exclus pour de la clarté.

La majorité des méthodes préparatoires pour la synthèse du carborane $C_2B_{10}H_{12}$ impliquent l'interaction du décaborane et l'acétylène selon la réaction suivante :



À une température inférieure de $400^\circ C$ le dodécaborane est attaqué par des bases de Lewis telles que l'alkylamines, alkylsulfides ou acetonitriles, formant les dérivés de bis (ligand) de formule générale $B_{10}H_{12}L_2$, qui réagissent à leur tour avec de l'acétylène pour donner l'ortho-carborane 1.2- $C_2B_{10}H_{12}$ avec un rendement élevé. ^[18] au dessous de cette température l'ortho-carborane est stable et résiste à la chaleur. Mais au dessus de cette dernière d'environ 465 et $500^\circ C$ et dans une atmosphère inerte l'ortho carborane réarrange pour donner l'isomère méta 1.7- $C_2B_{10}H_{12}$. Et réarrange au para-carborane 1.12- $C_2B_{10}H_{12}$ à $615^\circ C$. ^[19] en effet l'isomère le moins stable réarrange pour donner finalement l'isomère le plus stable, parce que les deux atomes de carbone dans la cage préfèrent d'être loin, au plus grande distance possible, l'un par rapport à l'autre. ^[20] le réarrangement du carborane et peut être expliquer par un processus appelé DSD (en anglais Diamond-Square-Diamond). ^[21a] qui implique le passage de l'icosaèdre par un état de transition de cuboctaèdre pour donner un autre icosaèdre comme le montre la Figure 13

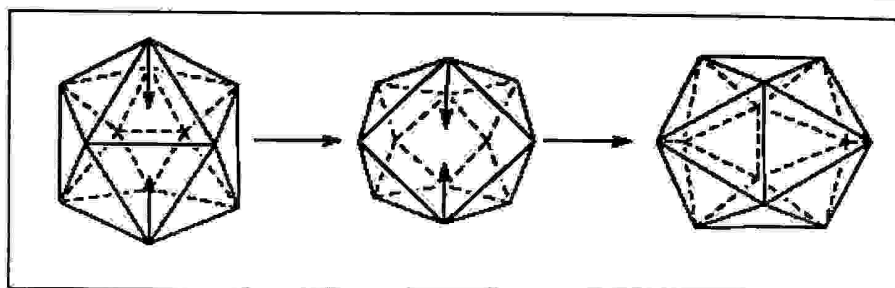


Figure : 13 Processus DSD de la réarrangement de icosaèdre carboranes.

Ce mécanisme a rationalisé seulement la réarrangement de l'isomère 1.2 à 1.7 mais il n'a pu expliquer la transformation du l'isomère 1.7 au 1.12. En effet, des mécanismes plus complexes ont été faits pour rationaliser les deux réarrangements. [22]

II.5. Application des clusters boranes et carboranes :

En réalité la première utilisation des hydrures de bore ainsi les carboranes étaient au milieu de la guerre froide des années 50. [23] Des chercheurs de l'Etat-unis (US) et l'ancienne union-Soviétique ont cherché de nouveaux carburants de grande énergie, pour leur bombardiers intercontinentaux et missiles balistiques. Bien qu'ils donnent une grande énergie lors de combustion, mais ils présentent l'inconvénient de la corrosion des moteurs effectuée par les produits de la combustion tel que les oxydes, et les carbides de bore. A la fin le projet a été abandonné. Toute fois ces dernières années des recherches intensives liées aux hydrures de bore résultant a découverte d'un grand nombre du clusters boranes, et carboranes (figure 12) qui ont eux un intérêt particulier. L'application de ces derniers inclue leurs utilisations en chimie médicinale, [24] dans le champ du traitement des cellules tumeurs -BNCT (en anglais boron neutron capture therapy). Et leur application optique et électrochimique ainsi leur importance considérable dans la chimie organique, organométallique et inorganique.

II.6. Règles de comptage électronique des modèles délocalisés : [25]

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 couches fermées. 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. La théorie topologique de comptage électronique est une méthode plus récemment, Teo a développé une théorie topologique basée sur la théorie d'Euler. 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. Assumant qu'un cluster est formé d'atome de métaux de transition, tous satisfont la règle des 18 électrons, le nombre d'électrons de valence métallique (EVM) est donné par $EVM=(18 \times V) - (2 \times E)$. En combinant cette équation avec la relation d'Euler on obtient $EVM/2=(8 \times V)F + 2$. Pour les clusters qui ne satisfont pas la règle des 18 électrons, Teo a proposé d'introduire un paramètre d'ajustement X dans l'équation Finale suivante : $EVM/2=(8 \times V)F + 2 + X$. 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 antiliantes manquants par rapport à un système localisé. En d'autres termes $X=E-A$, où A est le nombre d'OM antiliantes du squelette. Cette théorie a été étendue par la suite aux clusters mixtes des éléments du groupe principal et des métaux de transition et aux clusters bi-dimensionnels qui, obéissent tous à 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 topologiques, il est lié au nombre PES (B) (paires d'électrons de squelette) par la relation $T=(3 \times V_e) + (6 \times V_m) + B$.

II.6.1. Théorie des paires électroniques du squelette polyédrique (PSEP) : [25]

La théorie la plus récente et la plus complète qui propose des règles de comptage électronique est la théorie PSEP. Cette théorie a connu ses débuts avec en particulier les travaux de William, Wade et Rudolph. Les règles de la théorie PSEP (en anglais Polyhedral Squeletal Electron Paire) corrélient la géométrie de la cage du cluster au nombre de paires d'électrons squelette (PES) qui sont des électrons localisés majoritairement sur la cage du cluster et donc

responsable de sa cohésion. Le succès des règles de comptage de la théorie PSEP est en grande partie due à sa combinaison avec le concept de l'analogie isolobale. En effet, ces règles ont été d'abord appliquées initialement de façon plus au moins empirique pour les boranes $(B_nH_n)^x$ et carboranes $(B_mC_nH_{m+n})^x$.

Pour énoncer les principales règles de cette théorie, nous Prenant l'exemple des clusters boranes. Chaque fragment B-H possède trois orbitales frontières (figure 14).

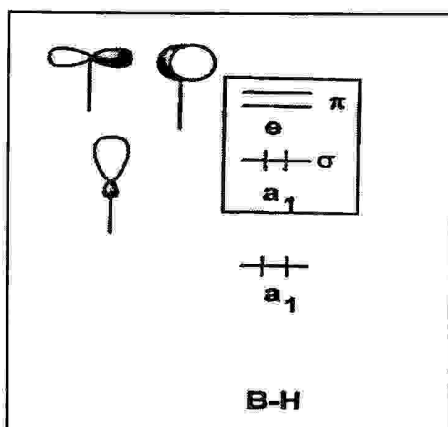


Figure : 14 Orbitales moléculaires frontières d'un fragment B-H.

Pour un cluster donné, le nombre d'orbitales moléculaire de squelette sera donc égal 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 antiliantes d'une part et les orbitales occupées liantes et non liantes d'autre part (figure 15).

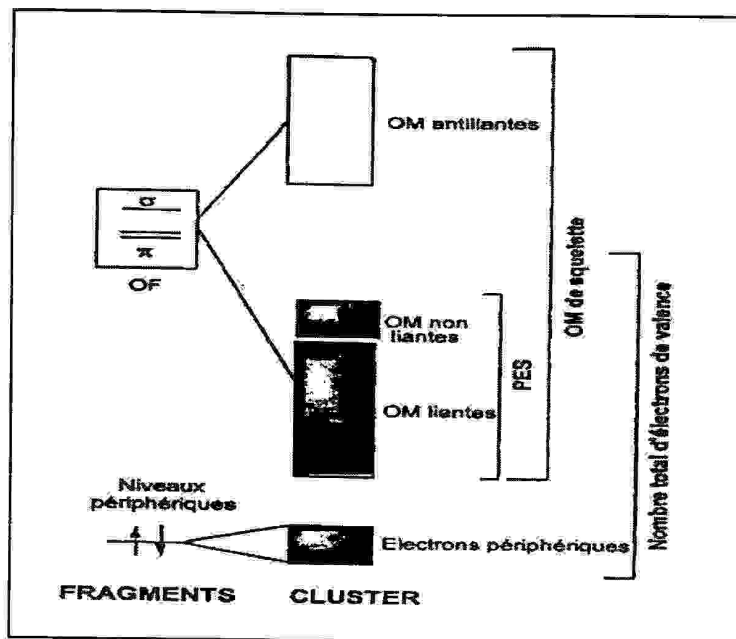


Figure 15 : Diagramme orbitalaire d'un cluster.

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 électroniques 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. Pour l'icosaèdre $B_{12}H_{12}^{2-}$ possède $12+1=13$ paires électroniques.

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 carrée possède 7 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, possédant 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 électroniques de squelette	Exemple
clos	0	$n+1$	$B_6H_6^{2-}$
nido	1	$n+2$	B_5H_9
arachno	2	$n+3$	B_4H_{10}
hypo	3	$n+4$	

Pour obtenir le nombre total d'électrons de valence de cluster (EVC), il faut ajouter au nombre d'électrons de squelette celui des électrons périphériques, c'est à dire les électrons associés aux liaisons B-H terminales dans les espèces déprotonées B_nH_n . ces électrons localisés à l'extérieur immédiat de la cage du cluster seront qualifiés de périphériques par la suite (voir Figure 15)

II.6.2. 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 présentant 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.

En 1971 R.E. Williams a observé que les sommets des clusters carboranes $(C_xB_{n-x}H_n)^{x-c}$ comme les boranes $(B_nH_n)^c$ s'inscrivent dans trois séries stoechiométriques géométriquement distincts closo ($c=2$), nido ($c=4$) et arachno ($c=6$).^[26] Les boranes closo sont des polyèdres ayant seulement des faces triangulaires. Les boranes-nido se forment par l'élévation du sommet le plus fortement relié du deltaédre closo. Et les boranes-arachno sont obtenus par la suppression du sommet le plus fortement relié de la face ouverte du cluster nido. Les règles de Wade, comme indiqué auparavant, impliquent pour un cluster de n sommets du squelette adoptent une structure closo est liée par $(n+1)$ PES. Et par $(n+2)$ PES pour la structure nido, $(n+3)$ PES pour la structure arachno. La (Figure 16) présente le modèle structural classique de William/Wade/Rudolph. Le mouvement horizontal implique le passage de la structure closo vers nido et de ce dernier vers la structure arachno ceci est possible si les deux paires électroniques sont ajoutées au cluster.^[27] il existe également des structures hypo qui sont assurées par $(n+4)$ PES. Et la structure caldo avec $(n+5)$ paires électroniques du squelette.

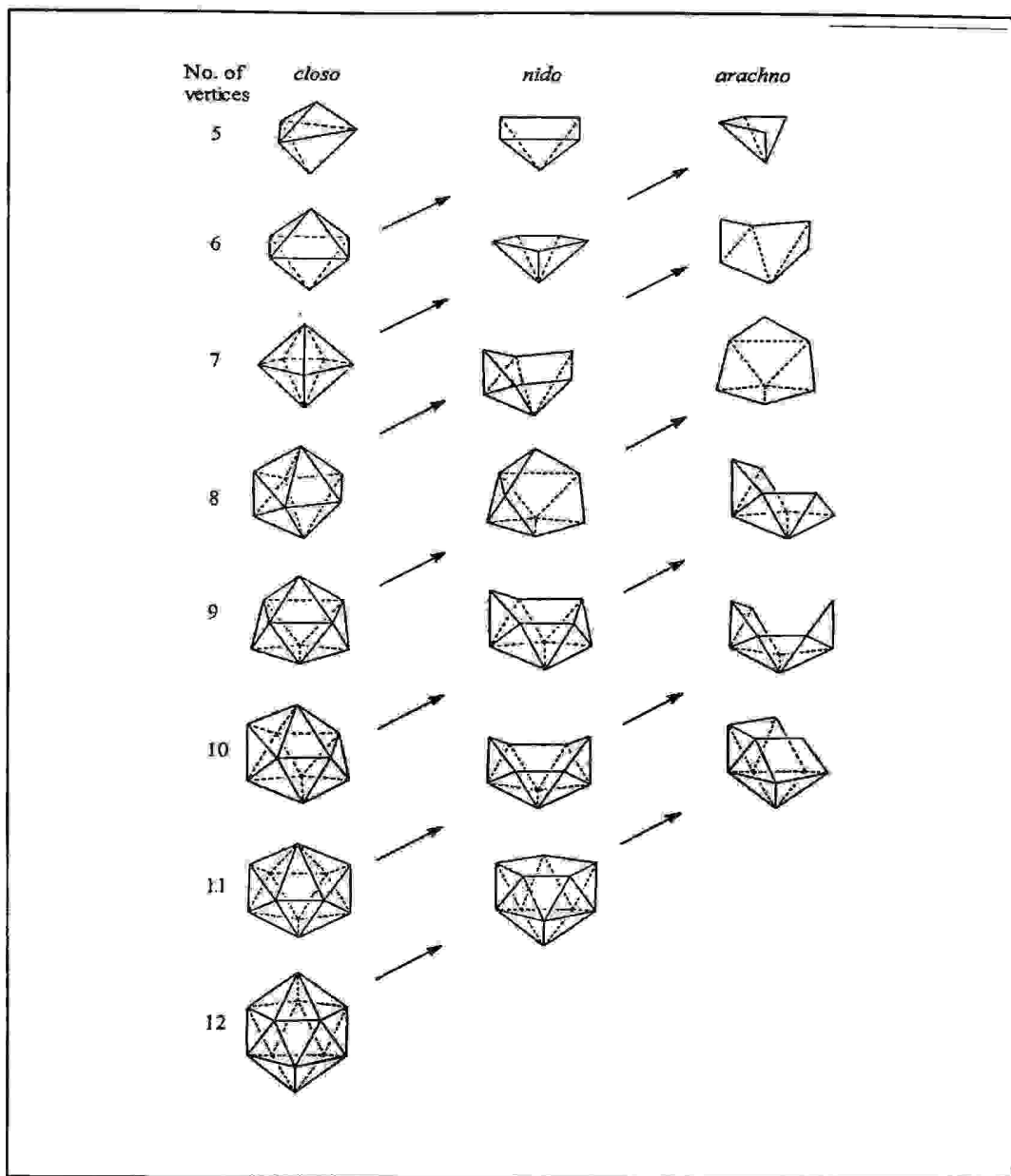


Figure : 16 Le modèle structural classique de William/Wade/Rudolph.

Comme dans le dicarba-closo-dodecaborane $C_2B_{10}H_{12}$ adopte une géométrie icosaédrique possède $12+1=13$ paires électroniques du squelette. C'est-à-dire $(13 \times 2)=26$ électrons pour assurer la cohésion de la cage cluster. Tenant compte des électrons périphériques sachant que chaque unité B-H est assurée par 2 électrons ($12 \times 2=24$ électrons périphériques). Le nombre totale des électrons de valence sera donc égale à $(24+26)=50$ EVC. En peut également calculer le nombre totale des électrons de valence d'une autre manière (sachant que le nombre des électrons de valence pour le carbone, le bore, l'hydrogène sont respectivement 4, 3, 1 carbone) Pour $C_2B_{10}H_{12}$ ($2 \times 4 + 10 \times 3 + 12 \times 1$) = 50 EVC.

II.6.3. Limites de la théorie PSEP

Le champ d'application de toute cette théorie, aussi générale soit-elle, n'est pas illimité. La théorie PSEP 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. 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. Notons enfin que la théorie PSEP ne permet pas l'évaluation de la stabilité entre différents arrangements. En effet, lorsque plusieurs isomères de squelette respectent les règles PSEP et sont donc attendus comme stables, rien dans ces règles ne permet de prédire leur stabilité relative. ^[28]

Références

- [1]. F. A. Cotton; Wilkinson, G. *Advanced inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1988; 5^{ème} Edition, p. 1052.
- [2]. E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1202, 1963.
- [3]. F.A. Cotton, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 20, 389, 1966.
- [4]. E. L. Muetterties, editor, *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York 1975.
- [5]. E. F. G. Johnson, editor, *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1979.
- [6]. R. N. Grimes, *Acct. Chem. Res.* 11, 420, 1978.
- [7]. <http://banzai.Inc-rouen.fr/projcfi3/inorg/struct/differentes geometries.html>.
- [8]. N. N. Greenwood, *Chem. Soc. Rev.* 21, 49-57, 1992.
- [9]. A. Stock, *Suomen Kemistilehti* 16A, 75-77, 1943.
- [10]. R. B. King, *Chem. Rev.* 101, 1119-1152, 2001.
- [11]. W. H. Eberhardt, B. Crawford, Jr., W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 22, 989-1001, 1954.
- [12]. <http://nobelprizes.com/nobel/chemistry/chemistry.html>.
- [13]. W.N. Lipscomb, "Boron Hydrides", Benjamin: New York, 1963.
- [14]. B. Štíbr, *Chem. Rev.* 92, 225-250, 1992.
- [15]. For an extensive review of carboranes other than $C_2B_{10}H_{12}$, see ref. 14.
- [16]. J. Plešek, T. Jelínek, B. Štíbr, S. Hermánek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 348-349, 1988.
- [17]. V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* 92, 209-223, 1992.
- [18]. M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayers, N. N. Schwartz, M. S. Cohen, *Inorg. Chem.* 2, 1111, 1963.
- [19]. a) D. Grafstein, J. Dvorak, *Inorg. Chem.* 2, 1128-1133, 1963. b) S. Papetti, T. L. Heying, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2295, 1964.
- [20]. T. Onak in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, vol. 1, Pergamon, Oxford, p. 431-432, 1982.
- [21]. a) W. N. Lipscomb, *Science*, 153, 373-378, 1966. b) L. Pauling, S. Weinbaum, *Z. Kristallogr.* 87, 181-182. 1934.
- [22]. S. M. Owen & A. T. Brooker. *Guide to modern inorganic chemistry*. p. 272, 1997

- [23]. K. J. Winberg, Thesis of doctor of philosophy, university of Uppsala, **2003**.
- [24]. E. Yasuyuki, I.Toru, Y.Yuko, F. Hiroshi, M.Chisato, I. Masaki, K. Asako, I.Akiko, J. Chem. Bio. 8, 341-355, **2000**.
- [25]. Zouchoune, B. Bouaoud, S.E. Notion de chimie de l'atome aux complexes métalliques. , p.195-196, **2002**.
- [26]. R. E. Williams, Inorg. Chem. 10, 210-214, **1971**.
- [27]. J. D. Kennedy in The Borane, Carborane, Carbocation Continuum, Ed. J. Casanova, John Wiley, New York, p. 85-116, **1998**.
- [28]. K. Costuas, These de doctorat. Université de Rennes 1, **2000**.

I. Introduction :

La chimie des boranes (hydrures de bore) a été initiée par les recherches de A. Stock entre 1912-1936. [1] Ces composés binaires de formule générale $B_nH_n^{2-}$, ont des structures tout à fait différentes de celles de composés organiques, ils forment des cages polyédriques. [2] La synthèse, l'étude géométrique et les propriétés électroniques des boranes et leurs différents dérivés continuent d'attirer plus d'attention tant sur le plan fondamental que pratique.

Les carboranes qui représentent une classe de dérivés boranes, sont connus depuis les années 60, où un ou plusieurs atomes de bore sont remplacés par des atomes de carbone, [3] ces composés de formule générale $C_2B_{n-2}H_n$ pour $n=2-12$, s'inscrivent généralement dans des polyèdres à faces triangulaires (deltaèdres), possédant des propriétés très intéressantes. Vers la fin de l'année 1963, un nouveau carborane $C_2B_{10}H_{12}$ a été synthétisé, [4, 5] avec ses trois isomères ortho, méta, et para, possédant un grand potentiel, constituant ainsi des systèmes supramoléculaires avec un intérêt particulier à cause de leurs propriétés inhabituelles en chimie.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons en particulier à l'étude de la stabilité des clusters closo-dodecaborane $B_{12}H_{12}^{2-}$, et dicarba-closo-dodecarborane $C_2B_{10}H_{12}$, ainsi qu'à leurs structures et propriétés vibrationnelles, en utilisant la méthode de Hückel étendue (EHT), [6] et la méthode DFT [7] en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP avec différents bases 6-31G, 6-31G*, cc-pvDZ [8, 9, 10].

II. Etude de la stabilité du cluster-closo- dodecaborane ($B_{12}H_{12}^{2-}$)

II.1. Choix et description des modèles

Le modèle A du cluster dodecaborane $B_{12}H_{12}^{2-}$ présenté dans la figure (1), constitué de douze atomes de bore, s'inscrit dans un icosaèdre régulier ^[6] (l'icosaèdre est un polyèdre possédant 12 faces et 20 sommets), sa structure illustre un dispositif d'un squelette d'hydrure de bore qui se compose d'unités triangulaires (deltaèdres), liées ensemble à leurs sommets formant le polyèdre. Les atomes de bore occupent les sommets de ce dernier, et constituent avec les atomes d'hydrogène des liaisons situées à l'extérieure immédiat de la cage cluster, ce qu'on appelle les liaisons périphériques. Notons que dans ce modèle A, tous les atomes de bore sont hexacoordinés. Comme mentionné dans le chapitre précédent, les clusters boranes sont des espèces déficitaires en électrons. La cohésion de la cage cluster est assurée par $12 + 1 = 13$ paires d'électrons de squelette (PES), soit $13 \times 2 = 26$ électrons de squelette. Tenant compte des électrons périphériques, sachant que chaque unité B-H apporte 2 électrons, le nombre total des électrons de valence (EVC), sera donc $26 + 12 \times 2 = 50$ EVC.

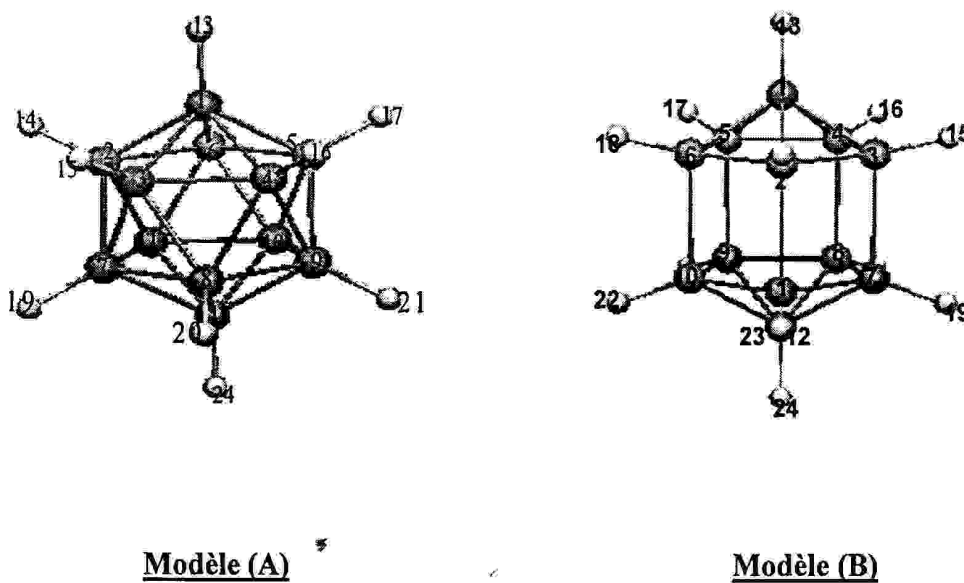


Figure 1 Modèles du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$, (A) de symétrie D_{5d} et (B) de symétrie D_{5h}

Le modèle A de la Figure (1), montre que l'icosaèdre $B_{12}H_{12}^{2-}$ de symétrie D_{5d} est constitué de deux plans, décalés l'un par rapport à l'autre de 36° . Nous faisons varier cet angle jusqu'à ce que les deux plans soient superposables, aboutissant ainsi au modèle B de symétrie D_{5h} représenté sur la figure (1). Notons que dans le modèle B, tous les atomes de bore sont

pentacordinées, à l'exception des atomes de bores occupant les sommets qui restent hexacordinées.

Lors de la première étape de notre étude, nous essaierons de déterminer la géométrie la plus appropriée en accord avec la symétrie et le nombre d'électrons, afin de dégager la géométrie la plus stable.

II. 2. Analyse qualitative

Des calculs en méthodes de Hückel Etendue ont été effectués sur les deux modèles idéalisés du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$ l'une de symétrie D_{5d} pour le modèle A, l'autre de symétrie D_{5h} du modèle B.

II. 2 .1. Diagramme de corrélation

Le diagramme de corrélation des deux modèles A et B représenté au niveau de la Figure (2), montre que le diagramme des OM du modèle A présente un grand écart énergétique HOMO/LUMO de 8.28 eV qui sépare les niveaux occupés des niveaux vacants, notons ici que les OM occupées de symétrie $2e_{1g}$ dégénérées sont situées à -9.85 eV, et les OM vacantes de symétrie $3e_{1g}$ dégénérée sont situées à -1.57 eV. Cet écart énergétique important confère une bonne stabilité à la molécule, cependant on remarque que pour le modèle B et comme montré sur la Figure (2) les OM occupées de symétrie $2e_2''$ dégénérée sont situées à -7.30 eV, les OM dégénérées vacantes de symétrie $3e_2'$ sont situées aux environs de -5.59 eV, il en résulte alors un écart énergétique de 1.70 eV. Cette situation confère une certaine instabilité relative du modèle B par rapport au modèle A, sachant qu'une molécule est d'autant plus stable que l'écart énergétique HOMO/LUMO est grand. [11]

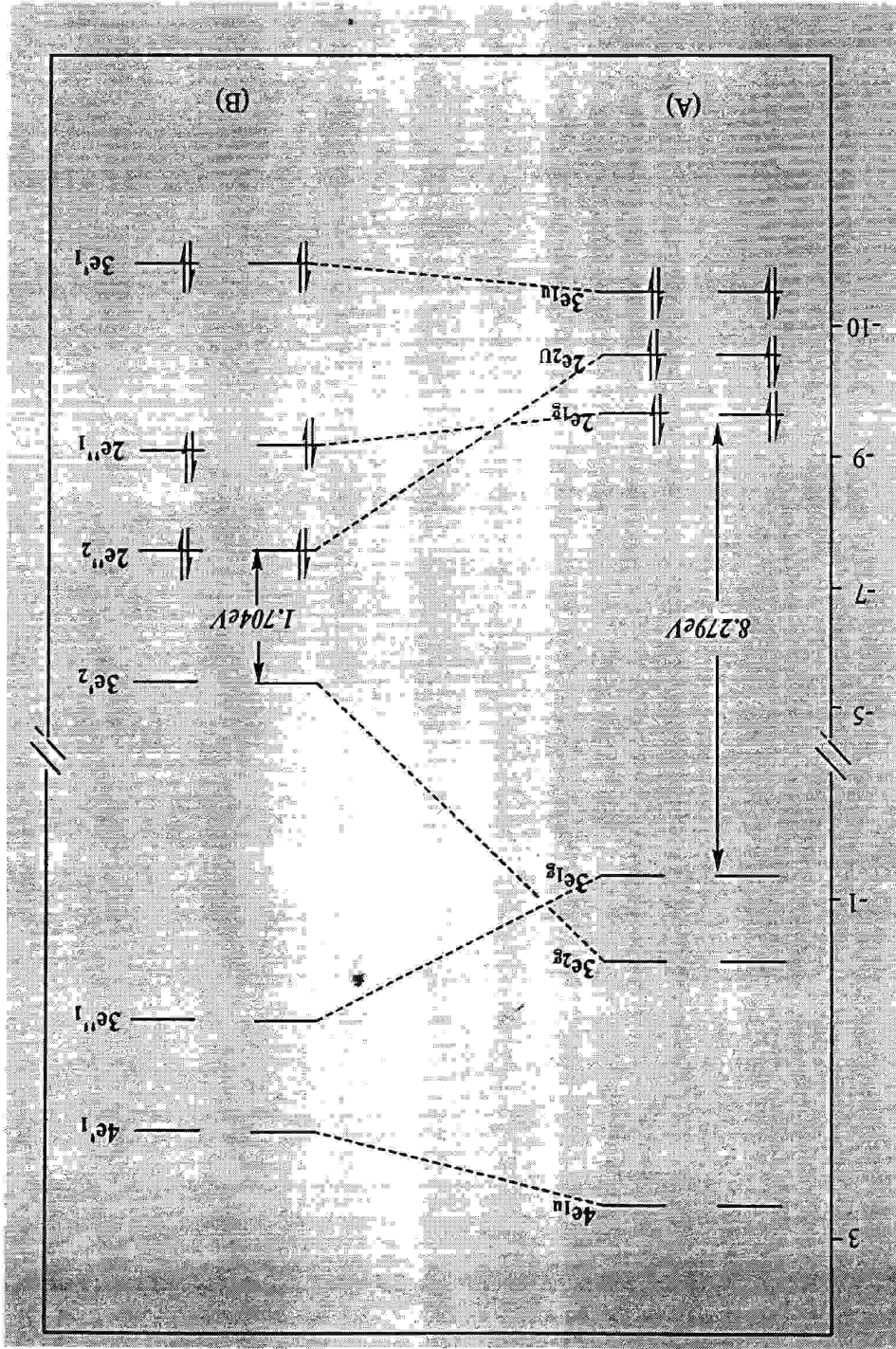


Figure 2 : Diagramme de corrélation obtenu en méthode EHT du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$ de symétrie D_{5d} modèle (A) et de symétrie D_{5h} modèle (B).

II. 2. 2. Diagramme de Walsh

D'après le diagramme de Walsh représenté sur la figure (3) qui montre l'évolution des niveaux d'énergie des OMs avec l'angle dièdre, partant du modèle A vers le modèle B on constate quelques différences, à savoir la diminution de l'écart énergétique HOMO/LUMO qui passe de 8.279 eV à 1.704 eV. Ainsi la variation des positions des niveaux d'énergie.

On constate une très importante stabilisation des OM vacantes $7e_1$, $5e_2$, et une déstabilisation des OMs occupées de symétrie $4e_2$, vacantes de symétrie ($6e_1$). Les autres OMs restent in affectées et les énergies restent invariantes. Mais ce qui est important, c'est la stabilisation remarquable de l'OM $5e_2$ pratiquement dégénérée qui passe de 1eV à -5eV est la déstabilisation de l'OM occupée $4e_2$ qui passe d'environ de -10eV a -7eV, aussi la déstabilisation de l'OM $6e_1$ qui perd d'environ deux électrons. En effet, cette variation conduit à la réduction de l'écart énergétique HOMO/LUMO du modèle B.

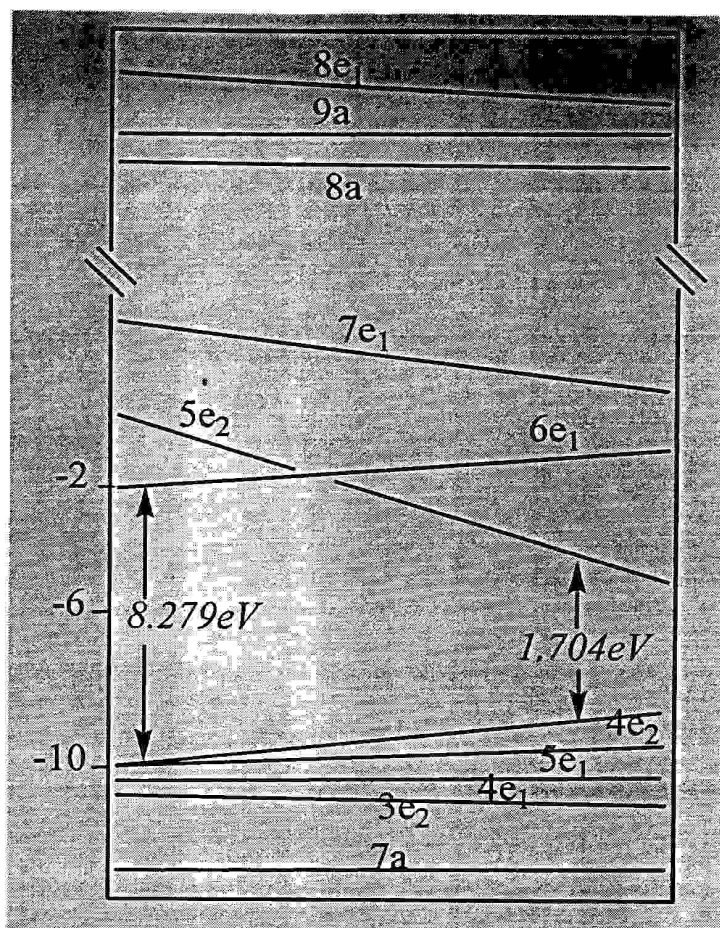


Figure 3 Diagramme de Walsh des deux modèles du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$ à gauche modèle A à droite le modèle B.

D'après cette analyse qualitative on peut conclure que le passage du modèle A au modèle B est réellement accompagné d'un gain de deux niveaux d'énergie vacantes $5e_2$ qui se trouvent à une plus basse énergie, en diminuant l'écart énergétique HOMO/LUMO de ce dernier. Donc une géométrie de symétrie D_{5h} pourrait être plus stable avec un compte supplémentaire de 4 électrons. Par conséquent le cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$ est favorisé en symétrie D_{5d} .

II. 3. Structures et propriétés vibrationnelles

II. 3. 1. Optimisation des géométries

L'optimisation des deux géométries du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$, de symétrie (D_{5d}) pour le modèle A, et de symétrie (D_{5h}) pour le modèle B, mène aux résultats d'énergies totales, énergies relatives et écarts énergétiques portés dans le tableaux (1).

Tableau 1 : Energies totales (E_T) en eV, énergies relatives en kcal.mol⁻¹, et écarts énergétiques (ΔE), obtenues en méthode DFT/B3LYP, et différentes bases des deux modèles A et B.

méthode	Modèle A		Modèle B	
	E_T	ΔE	E_T	ΔE
B3LYP/6-31G	-8316.569 (0) ^a	9.054	-8309.660 (159.56)	4.366
B3LYP/6-31G*	-8319.052 (0)	8.999	-8312.088 (160.59)	4.305
B3LYP/cc-pvDZ	-8319.038 (0)	8.499	-8311.022 (184.86)	4.200

^avaleurs des énergies relatives données en kcal.mol⁻¹.

En supervisant les énergies totales des deux modèles A et B, on constate, que le modèle A est constamment plus stable que celui du modèle B quelle que soit la base utilisée. Notons, que les résultats du niveau théorique B3LYP/cc-pVDZ, ainsi que l'ajout des fonctions de polarisation a la base 6-31G, conduit à une minimisation de l'énergie totale du système étudiée, d'où une minimisation optimale est atteinte pour la base 6-31G*, dans laquelle le modèle A est plus stable que celui du modèle B de 160.59 kcal.mol⁻¹. Aussi l'écart énergétique calculé pour le modèle A est le double de l'écart énergétique que celui calculé pour le modèle B.

Par conséquent, ces résultats confirment une fois de plus l'approche qualitative discutée dans le paragraphe précédent, est que le cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$ favorise la géométrie D_{5d} . De ce fait, nous représentons dans le tableau ci-dessous les résultats d'optimisation de géométrie effectués sur le modèle A.

II. 3. 2. Longueurs de liaisons

En supervisant les valeurs des longueurs de liaisons regroupées dans le Tableau 2 du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$ en symétrie (D_{5d}), on remarque une variation de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} Å dans l'ordre croissant suivant en rapport avec la base utilisée ; 6-31G* → cc-pvDZ → 6-31G. Toutefois, les résultats donnés à ce niveau, correspondent à la base 6-31G. En raison de la

symétrie, toutes les distances B-B s'avèrent identiques et sont de l'ordre de 1.797 Å. Les distances B-H sont toutes équivalentes et égales à 1.203 Å.

Tableau 2 : Distances interatomiques en Å du cluster closododecaborane $B_{12}H_{12}^{2-}$ obtenues avec le niveau théorique B3LYP et différentes bases.

Distance Å	B3LYP		
	6-31G	6-31G*	cc-pVDZ
B_1-B_{P1}	1.797	1.786	1.795
$B_{12}-B_{P2}$	1.797	1.786	1.795
$B_{P1}-B_{P2}$	1.797	1.787	1.795
$(B-B)_{P1}, (B-B)_{P2}$	1.798	1.787	1.796
B-H (équivalent)	1.203	1.208	1.214

B_{P1} : atomes de bore du plan 1.

B_{P2} : atomes de bore du plan 2.

$(B-B)_{P1}, (B-B)_{P2}$: distance entre les atomes de bores du plan 1, plan 2 respectivement.

Cette tendance permet alors de se rapprocher des valeurs approximatives. Comme nous l'avons noté auparavant, ce cluster s'inscrit dans un icosaèdre régulier^[12], d'où l'angle externe est égal à 121.7° (l'angle situé entre la liaison B-H et la liaison B-B) observé expérimentalement est comparable aux valeurs calculés en utilisant le niveau théorique B3LYP/6-31G.

Tableau 3 : Angles dièdres calculés par la méthode B3LYP/6-31G.

atomes	B3LYP/6-31G
$H_{13}-B_1-B_2$	121.67
$H_{14}-B_2-B_1$	121.68
$H_{14}-B_2-B_3$	121.69
$H_{14}-B_2-B_{11}$	121.78
$H_{23}-B_{11}-B_{12}$	121.70
$H_{24}-B_{12}-B_7$	121.66
$B_2-B_3-B_4$	107.99
$B_2-B_1-B_3$	60.04

II. 3. 3. Charges nettes de Mulliken

L'analyse des charges nettes de Mulliken calculées pour le cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$ en utilisant le niveau théorique B3LYP/6-31G et B3LYP/ 6-31G*, montre que les charges obtenues avec la base 6-31G* sont très faibles que celles obtenues avec la base 6-31G, ceci provient essentiellement de la polarisation des orbitales de bore dans la base 6-31G*

Mais on peut conclure, que tous les atomes de bore sont associés à des faibles charges positives évaluées de 0.055 dans la base 6-31 G, traduisant sa faible déficience en électrons. D'autre part, des charges négatives sont enregistrées sur les atomes d'hydrogène, mettant en évidence un transfert d'électrons des atomes de bore vers les orbitales vacantes de l'hydrogène.

Tableau 4 : Charges nettes de Mulliken de l'anion $B_{12}H_{12}^{2-}$, obtenues par les niveaux théoriques B3LYP/ 6-31G et 6-31G*.

Centre	Charge	
	B3lyp/ 6-31G	B3lyp/ 6-31G*
B ₁ , B ₁₂	0.055	0.007
B (Plan)	0.055	0.007
H	-0.222	-0.174

A partir de ces charges nettes de Mulliken qui sont identiques, la règle de stabilité topologique ne prévoit aucune position privilégiée quant à la substitution de l'atome de bore par un atome de carbone.

II. 3. 4. Moments dipolaires et quadripolaires

Les moments dipolaires et quadripolaires obtenus par les calculs aux niveaux B3LYP/6-31G et B3LYP/6-31G* sont consignés dans le Tableau 6 ci-dessous. Nous constatons un moment dipolaire nul qui traduit un caractère lipophile de la molécule. Ainsi nous pouvons expliquer la contraction ou la décontraction de la cage cluster par l'étude des moments quadripolaires, qui s'avèrent dans ce cas identiques suivant les trois composants xx, yy, et zz évalués par -108.6 DÅ. Où aucun contraction ou décontraction n'est observé. Cela peut aussi être confirme par l'égalité des distances intra et interplans (voir tableau 3)

Tableau 5 : Moments dipolaires totale μ_{TOT}/D , composantes d'axes principales des moments quadripolaires, $Q_{ii}/D\text{\AA}$ du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$. Obtenus par les niveaux théoriques B3LYP/6-31G et 6-31G*.

Propriété	B3LYP	
	6-31G	6-31G*
μ_{TOT}	0	0
Q_{xx}	-108.6468	-107.8649
Q_{yy}	-108.6558	-107.8748
Q_{zz}	-108.6402	-107.8597

II. 3. 5. Population de recouvrement

La population de recouvrement appelée aussi population totale de la liaison, est une représentation très intéressante de la densité électronique répartie entre les atomes, cette propriété caractérise la force de la liaison reliant deux atomes.

A partir du tableau ci-dessous, on constate une répartition identique des populations de recouvrement sur toutes les liaisons B-B, indiquant des forces identiques de toutes les liaisons de la cage de l'anion $B_{12}H_{12}^{2-}$ celle-ci est en accord avec les explications discutés plus tôt a partir des longueurs de liaisons et également des composantes des moments quadripolaires.

Tableau 6 : population de recouvrement du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Liaisons	Population de recouvrement
B_1-B_{P1}	0.205
$B_{12}-B_{P2}$	0.205
$(B-B)_{P1}$	0.205
$(B-B)_{P2}$	0.205
$B_{P1}-B_{P2}$	0.205

II. 3. 6. Caractéristiques spectroscopiques

Le spectre vibrationnelle de l'anion icosaédrique $B_{12}H_{12}^{2-}$ a été obtenu pour la première fois par Muetterties et al en 1962. ^[13] L'analyse du spectre de vibration de l'anion $B_{12}H_{12}^{2-}$ a été utilisé au départ pour expliquer ceux des carboranes qui présentent des

similarités. Il existe deux modes de vibration ; une relative à la décontraction de la cage, (participation prédominante des liaisons B – B) et l'autre à l'élongation des liaisons B – H. [14], [15]

De ce fait, nous avons effectués des calculs de fréquences de vibration sur l'anion $B_{12}H_{12}^{2-}$ en utilisant le niveau théorique B3LYP/6-31G*, les résultats de ces calculs sont répertoriés dans le Tableau 8, qui représente les fréquences, les intensités et leurs symétries correspondantes. Il faut noter que, ces calculs ont été obtenus par un facteur multiplicatif (correctif) approprié de 0.96 [16] qui permet une évaluation rigoureuse des fréquences de vibration en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G*.

En outre, on distingue trois bandes caractéristiques dans les spectres des fréquences de l'anion borane. La première composée de trois pics se trouvant aux environs de 697.9 (B_u), 695.8 (A_u), et 695.7 cm^{-1} (A_u), avec des intensités respectives de 6.8, 6.9 et 6.9 $km.mol^{-1}$, expérimentalement ceci est observée à 745 cm^{-1} , qui correspondent au mode de dilatation ou déformation de la cage. La deuxième bande significative apparaît à 1076.9 cm^{-1} est, aussi attribuée au mode de déformation de la cage borane. En fin la troisième bande caractéristique du cluster borane est constituée de trois pics plus attenant observée dans l'intervalle 2563.8-2600 cm^{-1} avec une intensité maximale de 1140 $km.mol^{-1}$ est due au mode d'élongation des liaisons B-H, expérimentalement observée à 2480 cm^{-1} .

Tableau 7 : Modes normaux de vibrations et intensités en IR du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$, calculées en méthode DFT/B3LYP//6-311G*.

509.6 (A_u , 0), 695.72 (B_u , 6.8), 695.83 (A_u , 6.9), 697.87 (B_u , 6.9), 1075.92 (A_u , 64), 1075.96 (B_u , 64), 1076.9 (B_u , 64), 2563.8 (B_u , 1137.3), 2563.97 (A_u , 1137.3), 2564.08 (B_u , 1140), 2600.1 (A_g , 0).

Zero-point vibrational energy = 104.431 $kcal.mol^{-1}$.

Par conséquent, l'absence de modes de vibration de basses fréquences. Notons que la plus basse bande observée se trouve près de 509 cm^{-1} , attribuée au mode de déformation mettant en évidence la rigidité de la cage, [17], [18] elle est caractérisée aussi par la valeur importante de l'énergie vibrationnelle du point zéro évaluée par 104.431 $kcal.mol^{-1}$.

similarités. Il existe deux modes de vibration ; une relative à la décontraction de la cage, (participation prédominante des liaisons B – B) et l'autre à l'élongation des liaisons B – H. ^{[14], [15]}

De ce fait, nous avons effectués des calculs de fréquences de vibration sur l'anion $B_{12}H_{12}^{2-}$ en utilisant le niveau théorique B3LYP/6-31G*, les résultats de ces calculs sont répertoriés dans le Tableau 8, qui représente les fréquences, les intensités et leurs symétries correspondantes. Il faut noter que, ces calculs ont été obtenus par un facteur multiplicatif (correctif) approprié de 0.96 ^[16] qui permet une évaluation rigoureuse des fréquences de vibration en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G*.

En outre, on distingue trois bandes caractéristiques dans les spectres des fréquences de l'anion borane. La première composée de trois pics se trouvant aux environs de 697.9 (B_u), 695.8 (A_u), et 695.7 cm^{-1} (A_u), avec des intensités respectives de 6.8, 6.9 et 6.9 $km.mol^{-1}$, expérimentalement ceci est observée à 745 cm^{-1} , qui correspondent au mode de dilatation ou déformation de la cage. La deuxième bande significative apparaît à 1076.9 cm^{-1} est, aussi attribuée au mode de déformation de la cage borane. En fin la troisième bande caractéristique du cluster borane est constituée de trois pics plus attenants observée dans l'intervalle 2563.8-2600 cm^{-1} avec une intensité maximale de 1140 $km.mol^{-1}$ est due au mode d'élongation des liaisons B-H, expérimentalement observée à 2480 cm^{-1} .

Tableau 7 : Modes normaux de vibrations et intensités en IR du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$, calculées en méthode DFT/B3LYP//6-311G*.

509.6 (A_u , 0), 695.72 (B_u , 6.8), 695.83 (A_u , 6.9), 697.87 (B_u , 6.9), 1075.92 (A_u , 64), 1075.96 (B_u , 64), 1076.9 (B_u , 64), 2563.8 (B_u , 1137.3), 2563.97 (A_u , 1137.3), 2564.08 (B_u , 1140), 2600.1 (A_g , 0).

Zero-point vibrational energy = 104.431 $kcal.mol^{-1}$.

Par conséquent, l'absence de modes de vibration de basses fréquences. Notons que la plus basse bande observée se trouve près de 509 cm^{-1} , attribuée au mode de déformation mettant en évidence la rigidité de la cage, ^{[17], [18]} elle est caractérisée aussi par la valeur importante de l'énergie vibrationnelle du point zéro évaluée par 104.431 $kcal.mol^{-1}$.

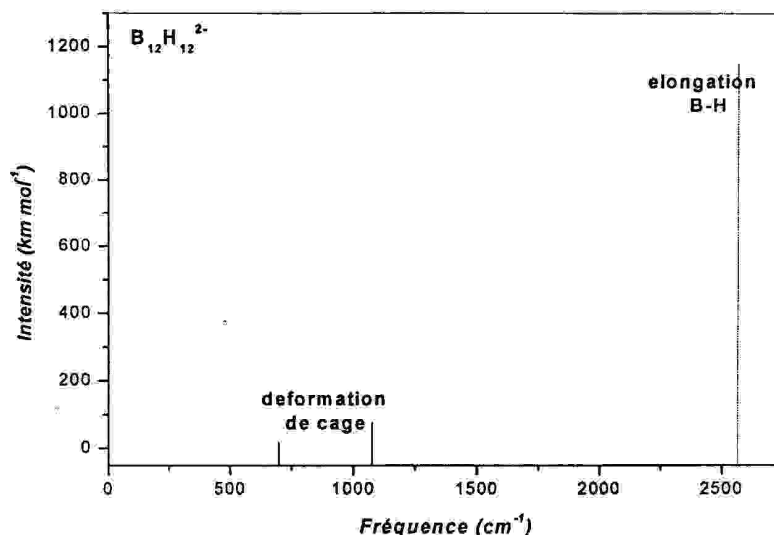


Figure 4 : Spectre théorique vibrationnelle du cluster $B_{12}H_{12}^{2-}$, obtenue en méthode DFT/B3LYP//6-31G*.

III. Etude de la stabilité du cluster dicarba-closo-dodecaborane ($C_2B_{10}H_{12}$)

III.1. Choix et description des modèles

Le cluster dicarba-closo-dodecaborane synthétisé pour la première fois en 1963, est constitué de deux atomes de carbone et dix atomes de bore s'inscrivant ainsi dans un polyèdre à faces triangulaires (un icosaèdre légèrement distordu). Les composés boranes sont des espèces déficitaires en électrons, il est évident que les atomes de carbone participent dans la délocalisation de la liaison. Par conséquent, les règles usuelles empiriques de valence et de coordination de chimie organique ne sont plus valables dans ces structures, où chaque atome de bore et de carbone est hexavalents. Pour expliquer l'existence des molécules déficitaires en électrons stables tels que les boranes et les carboranes, une délocalisation des électrons au delà de la liaison à 2-centres/ 2-électrons à été postulé par le formalisme de Lipscomb. Le mode de liaison dans ces espèces est décrit par une délocalisation des électrons. Ainsi la cohésion de ce cluster est assurée par $12 + 1 = 13$ PES, soit 26 électrons de squelette. Il en résulte un compte de $26 + 24 = 50$ EVC (électrons de valence du cluster). Autrement dit par $(2 \times 4 + 10 \times 3 + 12 \times 1) = 50$ EVC.

Ce cluster existe sous trois formes isomériques 1.2-,1.7-,1.12-dicarba-closo-dodecaborane (12), ou simplement sous le nom ortho-, méta-, para-carborane respectivement. Leurs structures sont représentées sur la Figure 5.

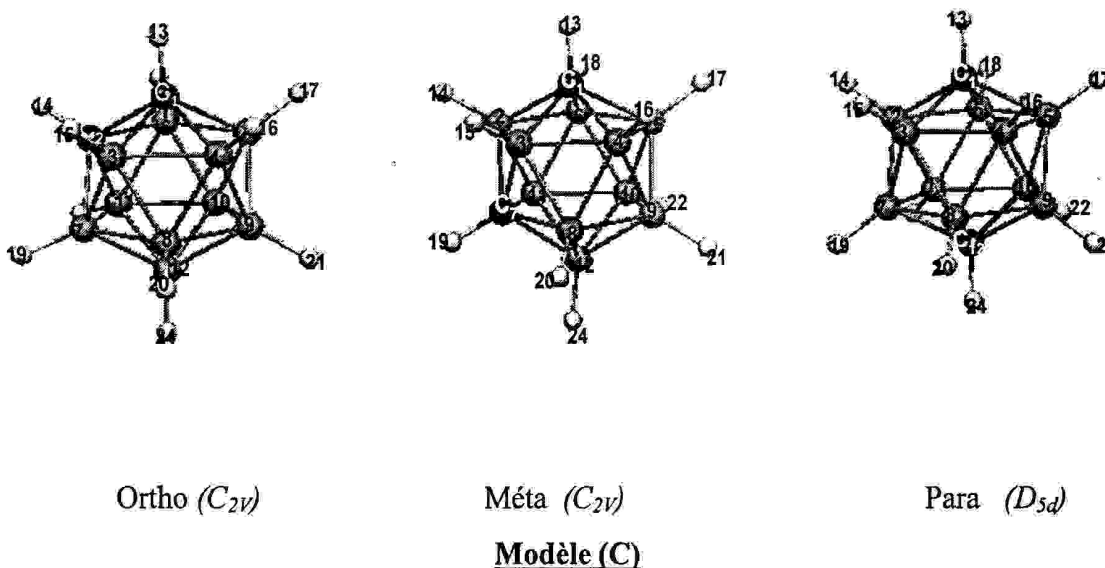


Figure 5 : Les trois formes isomériques du cluster dicarba-closo-dodecaborane.

La disposition des atomes de carbone dans la cage cluster provoque un changement de symétrie de la molécule, et influe par conséquent sur les propriétés structurales et électroniques, nous nous sommes intéressés alors à l'étude de la stabilité de chaque isomère, ainsi qu'à l'étude de leurs différentes propriétés électroniques et vibrationnelles.

De ce fait, des calculs ont été effectués en utilisant, la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT)^[7] et la fonctionnelle hybride B3LYP avec différentes bases : 6-31G, 6-31G*, cc-pvDZ^[8, 9, 10].

III.2. Optimisation des géométries

L'optimisation de géométries des trois isomères en utilisant la méthode DFT avec les trois bases 6-31G, 6-31G*, cc-pVDZ nous a permis d'avoir l'énergie totale, l'écart énergétique HOMO/LUMO, et les longueurs de liaisons optimisées de chaque isomère.

Tableau 8 : Energies totales, écarts énergétiques HOMO/LUMO en eV, et énergies relatives en (kcal.mol^{-1}) des trois isomères du carborane.

méthode	o-carborane		m-carborane		p-carborane	
	E_T	ΔE	E_T	ΔE	E_T	ΔE
B3LYP/6-31G	-9033.46	8.30	-9034.20	8.51	-9034.33	8.59
	(20.06) ^a		(2.99)		(0)	
B3LYP/6-31G*	-9036.56	8.34	-9037.27	8.52	-9037.38	8.59
	(19.05)		(2.72)		(0)	
B3LYP/cc-pVDZ	-9036.29	8.25	-9036.99	8.45	-9037.11	8.52
	(18.91)		(0)		(0)	

^a Valeur de l'énergie relative.

D'après les résultats du Tableau 9, nous pouvons conclure que, le para-carborane est constamment l'isomère le plus stable que le méta et ortho-carborane respectivement de 2.72 kcal.mol^{-1} et 19.05 kcal.mol^{-1} qui sont comparables aux énergies trouvées par Salam et al [24]. L'isomère ortho s'est révélé le moins stable dans toutes les bases utilisées. Cela s'explique par le fait, que les deux atomes électronégatifs de carbone préfèrent être éloigné l'un de l'autre en accord avec la règle de stabilisation de charge topologique [25-27].

III. 3. Structures et propriétés vibrationnelles

III. 3. 1. Longueurs de liaisons :

En supervisant les valeurs des longueurs de liaisons regroupées dans le Tableau 10 pour les trois isomères du cluster $C_2B_{10}H_{12}$, on remarque des variations qui ne dépassent pas 10^{-2} Å.

Pour l'ortho-carborane la valeur de la distance C-B augmente quand l'atome de bore est au voisinage immédiat des deux atomes de carbone, ceci est bien clair pour les liaisons C_2-B_3 et C_2-B_6 évaluées à 1.743 Å. Tandis que, les valeurs des liaisons B-B augmentent quand les atomes de bore sont en position la plus loin possible de ceux des atomes de carbone, c'est le cas des liaisons $B_9-B_{(8)10}$, $B_{12}-B_{8(10)}$ estimées à 1.805 Å.

En revanche, pour le meta-carborane la liaison C-B se raccourcit quand l'atome de bore est soumis à l'effet des deux atomes de carbone, ce qui conduit à un affaiblissement de ces

liaisons qui sont de l'ordre de 1.709 Å. Cependant, la liaison B_2-B_3 se trouve très longue est estimé à 1.811 Å.

Enfin, pour le para-carborane qui adopte la plus haute symétrie (D_{5d}), toutes les distances C-B s'avèrent identiques et sont de l'ordre de 1.724 Å, voir les distances B-B inter-plan qui sont de l'ordre de 1.775 Å, sont inférieures à celles calculées pour les distances intra-plan qui sont égales à 1.802 Å. Les longueurs de liaisons C-H et B-H s'avèrent identiques dans les trois modèles avec de très faibles variations.

Tableau 9 : Distances interatomiques en Å dans les trois isomères o-,m-,p-carborane. Obtenues en méthode B3LYP avec différentes bases.

Espèce	B3LYP			Exp ^[22]
	6-31G	6-31G*	cc-pVDZ	
o-carborane (C_{2v})				
C ₁ -C ₂	1.647	1.626	1.628	1.676
C ₁ -B ₄ ,C ₁ -B ₅	1.714	1.699	1.701	1.708
C ₂ -B ₃ ,C ₂ -B ₆	1.743	1.720	1.724	
B ₃ -B ₈ ,B ₆ -B ₁₀	1.773	1.764	1.771	1.800
B ₄ -B ₅ ,B ₁₁ -B ₇	1.801	1.786	1.791	1.800
B ₄ -B ₈ ,B ₅ -B ₁₀ ,	1.792	1.781	1.787	1.787
B ₇ -B ₈ ,B ₁₀ -B ₁₁				
B ₁₂ -B ₉	1.794	1.783	1.790	1.810
B ₈ -B ₉ ,B ₉ -B ₁₀ ,	1.805	1.793	1.799	
B ₁₂ -B ₈ , B ₁₂ -B ₁₀				
C-H	1.080	1.083	1.082	
B-H	1.181	1.185	1.193	
m-carborane (C_{2v})				
C ₁ -B ₂ ,C ₁ -B ₃	1.709	1.694	1.697	1.719
C ₇ -B ₈ ,C ₇ -B ₁₁	1.732	1.716	1.718	
C ₁ -B ₄ ,C ₁ -B ₅ ,	1.732	1.715	1.717	
C ₁ -B ₆ ,C ₇ -B ₁₂				
B ₂ -B ₁₁ ,B ₃ -B ₈	1.782	1.768	1.773	
B ₄ -B ₈ ,B ₅ -B ₁₁	1.780	1.771	1.778	1.777
B ₄ -B ₉ ,B ₆ -B ₁₀	1.791	1.780	1.787	
B ₂ -B ₃	1.811	1.791	1.793	1.828
B ₉ -B ₁₀	1.804	1.793	1.799	1.798
C-H	1.080	1.084	1.088	
B-H	1.180	1.184	1.192	
p-carborane (C_{2v})				
C ₁ -B ₂ ,C ₁₂ -B ₇	1.724	1.709	1.711	1.703
B ₂ -B ₇	1.775	1.767	1.773	1.772
B-B (restant)	1.802	1.786	1.791	1.792
C-H	1.081	1.084	1.089	
B-H	1.180	1.184	1.191	1.216

III. 3. 2. Charges nettes de Mulliken

L'analyse des charges nettes de Mulliken des trois isomères du cluster $C_2B_{10}H_{12}$ obtenu au niveau théorique B3LYP/6-31G, montre des charges négatives associées aux atomes de carbone, qui deviennent importantes dans le para que le méta et l'ortho respectivement. Des charges positives considérables sont enregistrées pour les atomes d'hydrogènes liée aux atomes de carbones et d'une manière plus faible de ceux liés aux atomes de bore qui sont dans le voisinage immédiat des deux atomes de carbone, montrant un transfert de charge des atomes de bore 3/6 (ortho), 2/3 (méta) vers les orbitales vacantes du carbone, cela est due à la différence de l'électronégativité. Tandis qu'en position para carborane tous les atomes de bore possèdent une charge positive identique, en revanche pour les deux isomères ortho, et méta on enregistre des faibles charges positives sur les atomes de bore 9/12, et 5/12 respectivement. Par conséquent, ces résultats permettent de prévoir les sites d'attaque électrophile qui auront lieu notamment sur les atomes de carbone, et d'attaque nucléophile qui peuvent avoir soit sur les atomes ayant des charges positives plus grandes 3/6 en ortho, 2/3 en méta soit sur les atomes avec des faibles charges positives 9/12 en ortho, 5/12 en méta.

Tableau 10 : Charges nettes de Mulliken des trois isomères o-, m-, p-carborane. Obtenues avec le niveau théorique B3LYP/6-31G (6-31G*).

ortho-carborane (C_{2v})		méta-carborane (C_{2v})		para-carborane (D_{5d})	
Centre	charge	centre	charge	centre	charge
C1, C2	-0.541 (-0.331)	C1, C7	-0.637 (-0.390)	C1,C12	-0.658 (-0.424)
B3, B6	0.123 (0.016)	B2, B3	0.153 (0.037)	B	0.100 (0.004)
B4, B5,	0.087 (0.002)	B4, B6,	0.101 (0.003)	H13, H24	0.208 (0.216)
B7, B11		B8, B11		H	0.010 (0.037)
B8, B10	0.079 (-0.011)	B5-B12	0.050 (-0.035)		
B9, B12	0.027 (-0.060)	B9-B10	0.077 (-0.015)		
H13, H14	0.219 (0.227)	H13-H19	0.208 (0.216)		
H21, H24	-0.034 (0.014)	H14-H15	0.013 (0.056)		
H15, H18	0.060 (0.049)	H16-H18,	-0.011 (0.035)		
H20, H22	-0.032 (0.018)	H20, H23			
H16, H17,	-0.011 (0.035)	H17-H24	-0.012 (0.032)		
H19, H23		H21, H22	-0.033 (0.019)		

III. 3. 3. Moments dipolaires et quadripolaires

Du tableau 12 il est évident que les moments électriques moléculaires dipolaires évalués par le niveau B3LYP/6-31G, et 6-31G* soient raisonnablement conformés.

Tableau 11 : Moments dipolaires totale μ_{TOT}/D , composantes d'axes principales des moments quadripolaires, $Q_{ii}/D\text{\AA}$ des trois isomères du cluster $C_2B_{10}H_{12}$. Obtenues par le niveau théorique B3LYP/6-31G, 6-31G*.

propriété	o-carborane		m-carborane		p-carborane	
	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*
μ_{TOT}	4.29	4.28	2.69	2.69	0	0
Q_{xx}	-80.98	-80.26	-80.89	-80.14	-80.88	-80.09
Q_{yy}	-78.37	-77.61	-73.14	-72.37	-69.93	-69.13
Q_{zz}	-73.07	-72.24	-77.80	-77.01	-80.88	-80.08

tandis que pour les composants diagonaux des moments quadripolaires, toutes les valeurs calculées par la méthode B3LYP/6-31G sont légèrement plus grandes que celles calculées par la méthode B3LYP/6-31G*. En revanche l'isomère ortho a le plus grand moment dipolaire suivi par le méta. Tandis qu'en isomère-para, le moment dipolaire disparaît clairement en raison de la symétrie. Ces résultats sont confirmés par d'autres résultats trouvés dans la littérature concernant le caractère lipophile de ces espèces,^[5] qui dépend de la position de l'atome de carbone dans lequel le sens croissant de ce caractère est le suivant ortho→méta→para. En ce qui concerne le moment quadripolaire, les composants xx et zz du moment électrique quadripolaire de l'isomère-para sont identiques (-80.8 DÅ en utilisant le niveau théorique B3LYP/6-31G est égale à -80.1 DÅ avec B3LYP/6-31G*) indiquant une contraction le long des deux axes xx et zz, et une décontraction de la cage le long de la direction yy. Nos résultats sont comparables avec ceux trouvés par A. Salam et al ^[23], utilisant les deux niveaux théoriques HF/cc-pVDZ, et B3LYP/cc-pVDZ, pour l'interprétation de la contraction et la décontraction de la cage.

Ces résultats fournissent un support additionnel pour les conclusions discutées précédemment concernant la structure de isomère-para, et peuvent être aussi confirmés par les valeurs des populations de recouvrement pour les trois isomères.

III. 3. 4. Population de recouvrement

Pour évaluer la force des différentes liaisons, nous avons examiné les valeurs des populations de recouvrement réparties entre les atomes. Dans le Tableau 13 suivant sont répertoriées les valeurs les plus importantes des populations de recouvrement obtenues par la méthode B3LYP/6-31G :

Tableau 12 : Populations de recouvrement des trois isomères o-,m- p-carborane obtenues au niveau théorique B3LYP/6-31G.

Ortho-carborane (C_{2v})		Méta-carborane (C_{2v})		Para-Carborane (D_{3d})	
Liaison	Valeur	Liaison	Valeur	Liaison	valeur
C_1-C_2	-0.018	$C1-B2, C1-B3,$	0.102	$C1-B2$	0.111
$C_1-B_3, C_1-B_6,$	0.029	$C1-B2, C2-B3$		$C12-B7$	0.111
C_2-B_3, C_2-B_6		$C1-B4, C1B6,$	0.047	$B2-B3$	0.119
$C_1-B_4, C_1-B_5,$	0.043	$C7-B8, C7-B11$		$B7-B8$	0.119
C_2-B_{11}, C_2-B_7		$C1-B5, C7-B12$	0.084	$B2-B7$	0.221
$B_{12}-B_9$	0.245	$B12-B8, B12-$	0.181		
$B_{12}-B_{10}, B_{12}-B_8,$	0.202	$B11, B5-B6$			
B_8-B_9, B_9-B_{10}		$B2-B3$	0.075		
$B_{12}-B_7, B_{12}-B_{11}, B_4-$	0.203	$B3-B4, B6-B2$	0.149		
B_9, B_5-B_9		$B8-B9, B10-B11,$	0.175		
$B_3-B_4, B_4-B_5, B_5-B_6,$	0.152	$B4-B9, B6-B10$			
B_3-B_7, B_6-B_{11}		$B2-B11, B3-B8$	0.149		
$B_7-B_8, B_{10}-B_{11}$	0.157	$B4-B8, B6-B11$	0.189		
$B3-B8, B_6-B_{10}$	0.169	$B12-B9, B12-$	0.229		
$B4-B8, B5-B_{10}$	0.175	$B10, B5-B9, B5-B10$			

*

On constate que pour l'isomère para de très fortes populations de recouvrement calculées entre les atomes de bore inter-plan d'une valeur de 0.221, et d'une valeur de 0.119 pour les liaisons B-B intra-plan, indiquant de forte interaction, cela est en accord avec la contraction enregistrée par l'analyse des moment quadripolaire selon l'axe principal Z.

En revanche, pour l'isomère ortho une faible interaction est enregistrée entre les atomes de carbone. Cette interaction traduite par la valeur de la population de recouvrement de -0.018 qui correspond à un allongement de cette liaison (voir tableau5) suite à une répulsion. Ainsi une assez importante interaction est établie entre les atomes de carbone et de bore quand ces

derniers occupent des positions les plus loin possible des atomes de carbone, ces interactions sont évaluées par une valeur de population de recouvrement égal à 0.043. Les liaisons B-B sont considérées comme fortes en accord avec la population de recouvrement évaluée à 0.245.

Enfin, pour l'isomère méta la liaison C-B est d'autant plus forte quand les atomes de ce dernier sont attachés de ceux deux atomes de carbone c'est le cas des liaisons C_1-B_2 ; C_1-B_3 qui ont la valeur de 0.102. Tandis, qu'une interaction très forte que ce dernier est enregistrée entre les atomes de bore qui sont toujours loin de ceux des atomes du carbone témoignés par la valeur de 0.229.

III. 3. 5. Caractéristiques spectroscopiques

La spectroscopie vibratoire à son niveau actuel inclue non seulement les spectres infrarouges (IR) mais également le spectre de Raman et tient compte non seulement des bandes fréquences mais aussi des intensités, et des états de polarisation. En combinaison avec des considérations théoriques, c'est un outil puissant dans l'élucidation des structures moléculaires et peut fournir des informations valables sur les interactions intra- et intermoléculaires. Les spectres IR des carboranes icosaédriques ont été donnés (dans une région 700-3200-cm⁻¹ limitée) simplement comme un ensemble de valeurs de fréquence dans les premières publications, consacré à la découverte des carboranes en 1963-1964,^[19, 20]

De ce fait nous avons effectué Des calculs de fréquence de vibration sur les trois isomères du carborane $C_2B_{10}H_{12}$, en utilisant le niveau théorique B3LYP/6-31G*, les résultats de ces calculs sont répertoriés dans le tableau (14) qui représente les fréquences, les intensités et leurs symétries correspondantes. Il faut à noter ici, que ces calculs ont été mesurés par un facteur multiplicatif approprié de (0.96)^[16] qui permet une évaluation rigoureuse des fréquences de vibration.

Ces spectres restent peu compliqués, mais peuvent être facilement rationalisés par des déductions faites à partir du spectre du dianion $B_{12}H_{12}^{2-}$ un icosaèdre parfaitement régulier.

En supervisant les valeurs du tableau ci-dessous, on constate que toutes les fréquences sont réelles, suggérant que chacune de ces espèces représente un état stationnaire.

Tableau 13 : Modes normaux de vibrations et intensités en IR des trois isomères du carborane.

1.2- $C_2B_{10}H_{12}$ (C_{2v})	452.6 ($A_2, 0$)	587.8 ($B_2, 0.5$)	716.13 ($A_1, 10.8$)	725.2 ($B_1, 11.7$)	729.1 ($B_2, 11.3$)
	1013.8 ($B_1, 10.6$)	1044.74 ($B_2, 15.8$)	1071.3 ($A_1, 21.3$)	1177.8 ($A_1, 8.4$)	2681.6 ($B_2, 28.3$)
	2682.6 ($A_1, 13.3$)	2687.6 ($B_1, 73.4$)	2692.6 ($A_1, 130.2$)	2707.3 ($B_1, 64.7$)	2713.5 ($B_2, 211.1$)
	2714.8 ($A_1, 14$)	2731.8 ($B_1, 123.1$)	2734.2 ($A_1, 36.7$)	3213.6 ($B_2, 1.3$)	3217.9 ($A_1, 3.3$)
	475.7 ($B_2, 0$)	685.7 ($B_1, 0.2$)	730.7 ($A_1, 11$)	732.7 ($B_2, 12$)	734.4 ($B_1, 8.7$)
1.7- $C_2B_{10}H_{12}$ (C_{2v})	1026 ($B_1, 13.9$)	1060.7 ($A_1, 24$)	1103.8 ($B_2, 37.9$)	1201.7 ($B_1, 5$)	2659.1 ($B_1, 22.5$)
	2662.9 ($A_1, 61$)	2675.5 ($B_2, 12$)	2677.1 ($A_1, 41$)	2684 ($B_2, 189$)	2685.9 ($B_1, 167$)
	2691.4 ($A_1, 46$)	2704.8 ($B_1, 65.8$)	2713.3 ($A_1, 75$)	3189.95 ($A_1, 0.5$)	3189.9 ($B_2, 2.3$)
	460.1 ($B_U, 0$)	726 ($B_U, 9.6$)	730.8 ($B_U, 4.7$)	734.3 ($A_U, 11.4$)	735.8 ($B_U, 9$)
1.12- $C_2B_{10}H_{12}$ (D_{3d})	758.4 ($B_U, 2.8$)	758.4 ($A_U, 2.7$)	844.5 ($B_U, 2.6$)	924.7 ($A_U, 2.5$)	925.7 ($B_U, 2.5$)
	1011.6 ($B_U, 7.6$)	1012.2 ($A_U, 7.5$)	1116.1 ($B_U, 39.3$)	1206.1 ($B_U, 3.3$)	1206.6 ($A_U, 3.3$)
	2716.4 ($B_U, 155.1$)	2721.7 ($A_U, 248.8$)	2721.8 ($B_U, 248.6$)	3200.7 ($B_U, 1.4$)	3201.3 ($A_G, 0$)

En examinant les spectres théoriques des trois isomères ortho, méta, et para représenté dans la figure 6 en distingue trois régions caractéristiques des carboranes.

1. La région située entre $450-1200\text{ cm}^{-1}$

La plupart des vibrations ayant des fréquences situées dans la région de 450 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} sont d'origine complexe. Elles correspondent au mode de "décontraction" de l'icosaèdre, ou en d'autres termes à la "pulsation" de la cage. Le pic le plus intense est fortement le plus polarisé avec des fréquences de 791.2 cm^{-1} , 790.9 cm^{-1} et 758.4 cm^{-1} respectivement pour o-, m-, et p-carborane avec des intensités respectives de 2.7 kmmol^{-1} , 2.4 kmmol^{-1} et 2.7 kmmol^{-1} , ayant des symétries correspondantes B_1 , B_1 , et B_U . Expérimentalement celle-ci est observée à 750 cm^{-1} . D'autres pics peut également attribués à la décontraction de la cage sont observés à (o- 1071.3 , m- 1103.8 , p- 1116.1 cm^{-1}) respectivement pour les isomères p-, m- et para ayant des intensités respectives de 21.3

$K\text{mmol}^{-1}$, $37.9 K\text{mmol}^{-1}$ et $39.3 K\text{mmol}^{-1}$, les symétries correspondantes sont A_1 , B_2 et B_U . Dans le cas du p-carborane, cette bande correspond au mouvement d'espèce, dans lequel la moitié du polyèdre se contracte tandis que la seconde se détend.

2. Mode d'élongation des liaisons C-H :

Une des bandes caractéristique dans les spectres du carborane sont celles due aux liaisons 'carbone-hydrogène', ces vibrations étant bien localisées. Leur manifestation spectrale est plutôt curieuse et importante. Les modes d'élongation de C-H sont très utiles pour des chimistes.

Dans l'o-carborane, deux modes d'élongation des liaisons C-H symétriques à 3213.6 cm^{-1} et antisymétrique à 3217.9 cm^{-1} , quant au m-carborane la fréquence symétrique apparaît à 3189.95 cm^{-1} , et l'antisymétrique à 3189.98 cm^{-1} . En revanche pour l'isomère para une seule fréquence $\nu(\text{CH})$ est enregistrée à 3200.7 cm^{-1} d'intensité $1.4 K\text{mmol}^{-1}$. Cependant, la bande $\nu(\text{CH})$ est observée expérimentalement pour des fréquences de 3958.8 cm^{-1} , 3063.6 cm^{-1} , et 3070.8 cm^{-1} ; pour les trois isomères o-, m-, p- respectivement.

3. Mode d'élongation des liaisons B-H

La troisième et la dernière caractéristique importante dans les spectres des carboranes est la bande attribuée au mode d'élongation des liaisons B-H, Cette bande est bien connue par les chimistes, est fréquemment employée dans la pratique analytique comme évidence pour la présence d'une cage carborane.

Pour ortho, et méta des bandes plus intenses correspondent a ce mode sont enregistrées à 2713.5 , 2684 cm^{-1} , expérimentalement observées à 2703.9 , 2723.3 cm^{-1} pour ortho, et 2681.2 , 2701.74 cm^{-1} . Cependant pour molécule de p-carborane les 10 liaisons BH sont équivalentes. Les bandes d'élongation des liaisons B-H se couvrent, parce qu'elles ont des fréquences semblables, la plus intense observée à 2721.7 cm^{-1} , expérimentalement à 2710.92 cm^{-1} .

On peut conclure, que tous les pics autour de 2600 cm^{-1} sont dus uniquement au mode d'élongation des liaisons B-H, car aucun trait ou combinaison provenant d'autres modes n'est possible, du fait de l'absence d'autres bandes situées dans la région $1200-2600 \text{ cm}^{-1}$

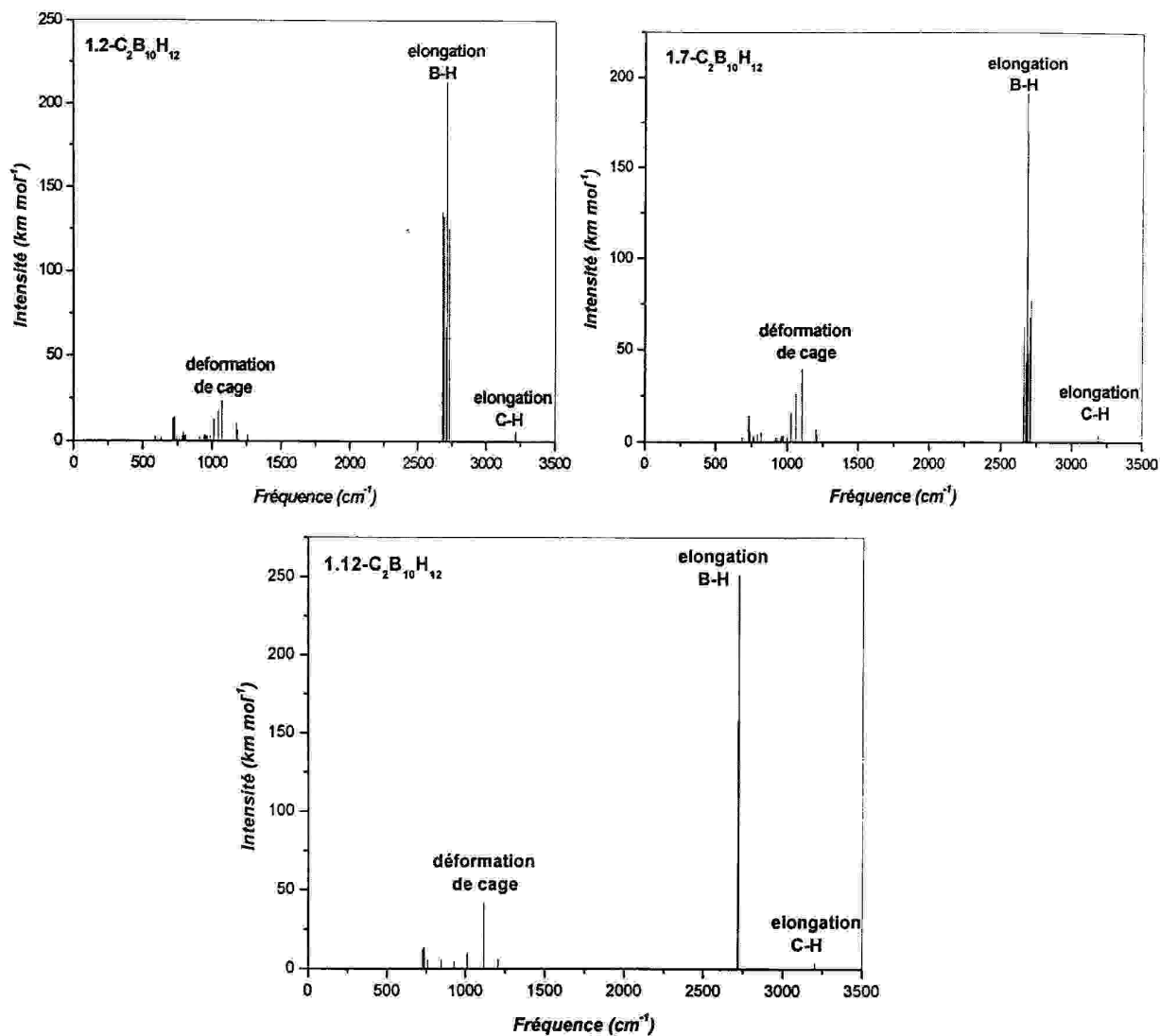


Figure 6 : Spectres théoriques vibrationnelles des trois isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12- $C_2B_{10}H_{12}$, obtenues en méthode DFT/B3LYP//6-31G*.

Energie ou correction au point zéro

Du fait de l'approximation de Born-Oppenheimer, le programme ne prend pas en compte les mouvements nucléaires. Par conséquent, l'énergie obtenue est inférieure à l'énergie réelle de la molécule. L'énergie minimale doit être corrigée en ajoutant à la valeur obtenue l'énergie du niveau vibrationnel le plus bas ou ZPVE (Zéro point Vibrational Energie).^[21] Ce dernier peut être aussi un support additionnel pour confirmer la stabilité du para carborane évaluée par la

valeur de $111.452 \text{ kcal mol}^{-1}$, et elle décroît en méta et ortho dont les valeurs de l'énergie vibrationnelle $111.288 \text{ kcal mol}^{-1}$ et $111.025 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectivement.

Tableau 14 : Energies vibrationnelles du point zéro en Kcal.mol^{-1} , calculés en méthode DFT/B3LYP//6-31G*.

	o-carborane (C_{2v})	m-carborane (C_{2v})	p-carborane (D_{3d})
ZPVE	111.025	111.288	111.452

En revanche, et comparativement aux fréquences enregistrées pour l'anion borane $B_{12}H_{12}^{2-}$, On constate l'absence des modes de vibration de basses fréquences pour les trois isomères. La plus basse bande observée se trouve près de 452 cm^{-1} expérimentalement observée à 450 cm^{-1} , indiquant ainsi la rigidité de la cage carborane. [17], [18]

IV. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié la stabilité de l'anion borane ($B_{12}H_{12}^{2-}$) en utilisant les deux méthodes de EHT et DFT, dont les résultats sont en parfaite corrélation. Cet anion est favorisé avec la géométrie de symétrie (D_{3d}). Nous avons montré que l'isomère para est le plus stable de tous les isomères. Puis nous avons abordé l'étude des différentes propriétés structurales de l'anion le plus stable en l'occurrence les longueurs de liaisons, les populations de recouvrement, les charges nettes de Mulliken, les moments polaires, et les propriétés vibrationnelles. Les charges nettes de Mulliken sont en accord avec le principe de Williams qui stipule que l'atome de carbone préfère se situer dans des emplacements où il fait moins de coordination, rendant ainsi les répulsions minimales entre les atomes de carbone. Les atomes de carbone occupent donc les positions les plus éloignées possibles. Les spectres des fréquences de vibration IR ont montré des pics très importants pour l'élongation des liaisons B-H aux environs de 2500 cm^{-1} et des déformations de la cage clusters à des basses fréquences.

Références

- [1]. A. Stock, Hydrides of Boron and Silicon, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1933).
- [2]. Z. Gamba, B. M. Powell, J. Chem. Phys. 105, p 2436 (1996).
- [3]. B. Štíbr, Chem. Rev, 92, 225 (1992).
- [4]. M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayers, N. N. Schwartz, M. S. Cohen, Inorg. Chem. 2, p1111 (1963).
- [5]. T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szmanski, Inorg. Chem. 2, 1089 (1963).
- [6]. a) Hoffman, R. Chem. Phys, 39, 1397, (1963). b) Hoffman, R., J.Chem.Phys.,1964
- [7]. a) Baerends, E. J.; Ellis, DE. b) Baerends,E.J. ;Ellis, D E.;Ros, P.Chem.Phys. 2, (1973)
- [8]. R.Dilchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 54, 724 (1971)
- [9]. M. J. Frisch, J. A. Pople and J. S. Binkley, J. Chem. Phys. 80, 3265 (1984).
- [10]. D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 98, 1358 (1993).
- [11].S. E Bouaoud, B. Zouchoune, Notion de chimie de l'atome aux complexes métalliques, 193, (2002).
- [12]. A. Salam, M. S. Deleuze, J. -P. Francois, J. Chem. Phys. 286, 45, (2003).
- [13] Muetterties, E. L.; Merrifield, R. E.; Miller, H. C.; Knoth, W. H.; Downing, J. R. J. Am. Chem. SOC. 84, 2506, (1962).
- [14]. S. I. Cyvin, B. N. Cyvin, Spectrochim. Acta,42A, 985, (1986).
- [15]. T. P. Klimova, L. A. Gribov, V. I. Stanko, Opt. Spektroskop ,35, 1112 (1974).
- [16]. M. W. Wong, Chem. Phys. Lett. 256, 391 (1996).
- [17]. L. A. Leites, L. E. Vinogradova, S. S. Bukalov, Alexanyan, V. T. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim, 566 (1975).
- [18]. L. A. Leites, L. E. Vino adova, Alexanyan, V. T. S. S. Bukalov, Izv. Akad. i&k SSSR, Ser. Khim. 1976, 2480.
- [19]. H. Schroeder, T. L. Heyin, J. R. Reiiier, Inorg. Chem. 2 (1963),1092. R. P.Alexander, H. Schroeder, Inorg. Chem. 2, 1107, (1963).
- [20]. L. I. Zakharkin, V. I.Stanko, V. A. Brabv, Chapovski, Yu. A. Dokl. Akad, Nauk SSSR 157 (1964), 1149.
- [21]. S.Bouchonnet, Thèse de doctorat de L'Univ Parix XI, Centre Dorsay, 42, (1993).
- [22]. R. K. Bohn, M.D. Bohn, Inorg. Chem.10, 350 (1971).

- [23]. A. Salam, M. S. Deleuze, J. -P. Francois, *J. Chem. Phys.* 286, 50, (2003).
- [24]. A. Salam, M. S. Deleuze, J. -P. Francois, *J. Chem. Phys.* 286, 47, (2003).
- [25]. R. E. Williams, F. J. Gerhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3531, (1965).
- [26]. R. E. Williams, "Carboranes" In *Progress in Boron Chemistry*, R. J. Brotherton, H. Steinberg, Eds., Pergamon, Oxford, Vol. 2 (1970).
- [27]. R. E. Williams, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 18, 67, (1976).

Chapitre III

Effet des bases fortes sur la cage des carboranes

I. Introduction :

Les trois isomères du carborane $C_2B_{10}H_{12}$ (1.2- ou ortho, 1.7- ou méta, 1.12- ou para) sont isoélectriques à l'anion borane $B_{12}H_{12}^{2-}$, stéréochimiquement rigides, adaptés à la construction des amas moléculaires. ^[1] Ces composés fournissent des sites pour le fonctionnement de la macrostructure, ou pour l'addition des propriétés chimiques intéressantes. ^[2]

Ces polyèdres possédant un cœur borane, sont stabilisés par des électrons délocalisés. La substitution électrophilique de l'hydrogène par alkylation ou halogénéation des sommets B-H est bien connue et donne naissance à une nouvelle classe de molécules constituées par les carboranes camouflés. ^[3]

Au cours des 50 dernières années la chimie des carboranes a été étudiée profondément. Il existe en général deux approches totalement différentes de leurs fonctionnalisations. Quant à la substitution aromatique électrophilique, les atomes de bore sont facilement fonctionnalisés et subissent des réactions ; d'alkylation, d'acylation ou d'halogénéation. Au cours de ces dernières années un grand nombre de carboranes B-substitués a été synthétisés ^[4, 5, 6].

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la régiosélectivité de la substitution nucléophile sur les trois isomères ortho-, méta-, et para-carborane en se basant sur les charges nettes de Mulliken sachant qu'ils permettent le repérage des sites réactifs (sites d'attaque) ^[7]. De ce fait des calculs ont été effectués, en utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP en utilisant les bases 6-31G, 6-31G* et cc-pvDZ.

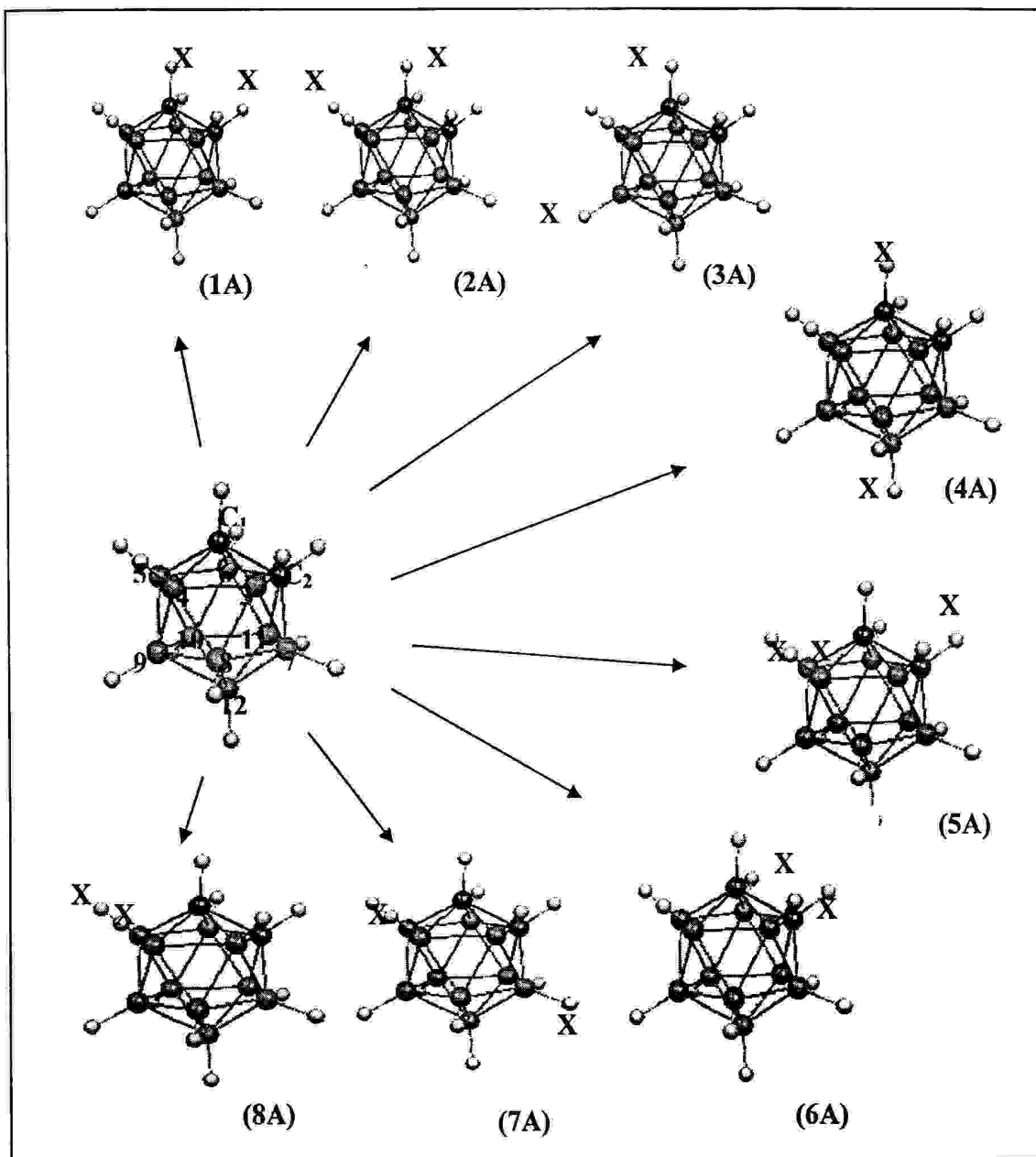


Figure 1 : Différents isomères du cluster 1.2-C₂B₁₀H₁₀X₂.

Pour évaluer la stabilité de ces isomères, on doit se référer aux énergies relatives de ces espèces, qui sont consignés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Energies relatives en kcal.mol⁻¹ des différents isomères du cluster 1.2-C₂B₁₀H₁₀X₂ obtenues avec le niveau théorique B3LYP/6-31G*.

espèce	X=F ⁻	X=OH ⁻	X=NH ₂ ⁻	X=NO ₂ ⁻
1A	92.91	70.13	59.63	123.67
2A	47.87	34.13	19.947	101.12
3A	47.44	43.65	35.74	86.23
4A	48.31	44.72	36.71	79.9
5A	1.49	2.859	2.237	0.761
6A	0	0	0	2.652
7A	2.07	6.111	4.612	0
8A	0.149	5.811	5.47	1.38

L'analyse des résultats de ce Tableau montre que l'isomère 6A qui correspond à la position (3.6) est plus stable que les isomères 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 7A, et 8A dans les cas de la disubstitution par F⁻, OH⁻, et NH₂⁻ avec d'importantes différences d'énergies. Citons l'exemple de la substitution par F⁻, nous constatons que l'isomère 6A est plus stable de 92.91 kcal.mol⁻¹, 47.87 kcal.mol⁻¹, 47.44 kcal.mol⁻¹ et 48.31 kcal.mol⁻¹ respectivement que les quatre premiers isomères, alors que la différence d'énergies par rapport aux isomères 5A, 7A et 8A sont très faibles. D'après les valeurs de ces énergies relatives, nous constatons que la substitution sur les deux atomes de carbone est la plus défavorable, c'est le cas pour l'isomère 1A. La substitution par F⁻, OH⁻, et NH₂⁻ préfère avoir lieu sur les positions les plus positives plutôt que sur les positions négatives. Tandis que, le substituant NO₂⁻ n'aime pas les sites ayant des charges de granges positives, il préfère des positions moins chargées, en l'occurrence les positions (5.7) correspondant à l'isomère 7A, plus stable de 123.67 kcal.mol⁻¹, 101.12 kcal.mol⁻¹, 85.27 kcal.mol⁻¹, 79.9 kcal.mol⁻¹, 0.76 kcal.mol⁻¹, 2.65 kcal.mol⁻¹ et 1.38 kcal.mol⁻¹ que les 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, et 8A respectivement.

Alors, ces résultats renforcent les suggestions proposés auparavant pour lesquelles la substitution basique doit être particulièrement effectuée sur les atomes de bore est non pas sur les atomes de carbone.

Nous représentons par la suite les structures, et les propriétés électroniques pour les espèces les plus stables désignés par A, B, C et D respectivement pour X= F⁻, OH⁻, NH₂⁻, et X= NO₂⁻ représentés sur la Figure 2.

II. 2. Structures et propriétés électroniques

II. 2. 1. Longueurs de liaisons

La substitution de deux atomes d'hydrogène dans le cluster 1.2-C₂B₁₀H₁₂, par des bases fortes tel que X= F⁻, OH⁻, et NH₂⁻ conduit aux espèces stables de formule générale 3.6-X₂,1.2-C₂B₁₀H₁₀X₂. Par contre, pour une base moyenne NO₂⁻ la substitution conduit à l'isomère 5.7-X₂,1.2-C₂B₁₀H₁₀X₂.

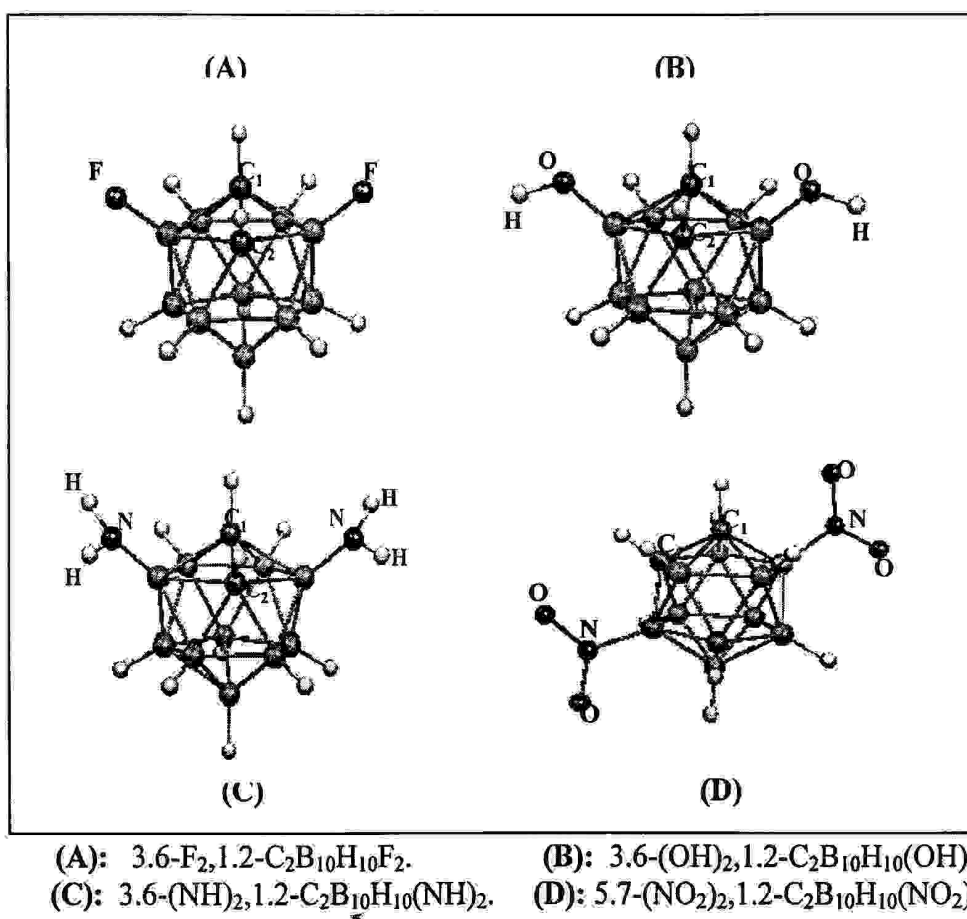


Figure 2 : Structures moléculaires des isomères les plus stables A, B, C, et D.

L'optimisation des géométries des espèces A, B, C, et D avec des symétries correspondantes C_s, C_s, C_s, et C₁, au moyen de la méthode B3LYP/6-31G, 6-31G* mène aux résultats d'optimisation regroupés dans le Tableau 2. Nous devons examiner les valeurs des distances interatomiques pour déterminer l'influence des substituants basiques sur la cage du cluster. Cette substitution nucléophile peut avoir des effets sur la réactivité et la régiosélectivité.^[11]

Tableau 2 : Distances interatomiques en Å des quatre espèces $C_2B_{10}H_{10}F_2$, $C_2B_{10}H_{10}(OH)_2$, $C_2B_{10}H_{10}(NH_2)_2$, et $C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2$ calculées en méthode B3LYP/6-31G, 6-31G*. Le pourcentage de variation donné entre parenthèses.

Distance	Composés											
	(A): $C_2B_{10}H_{10}F_2$		(B): $C_2B_{10}H_{10}(OH)_2$		(C): $C_2B_{10}H_{10}(NH_2)_2$		(D): $C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2$		o-carborane			
	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*		
C_1-C_2	1.647	1.625	1.654 (0.8%)	1.633	1.561 (8.5%)	1.577	1.627 (1.9%)	1.609	1.646			
C_1-B_{P1}	1.732 (0.3%)	1.717	1.730 (0.1)	1.714	1.782 (5.3%)	1.735	1.729	1.711	1.729			
$B_{12}-B_{P2}$	1.797	*1.785	1.795 (0.2%)	1.784	1.795 (0.2%)	1.784	1.798	1.787	1.797			
C_2-B_{P2}	1.711 (0.3%)	1.711	1.709 (0.5%)	1.691	1.699 (1.5%)	1.689	1.712 (0.2%)	1.699	1.714			
$B_{P1}-B_{P2}$	1.785 (0.3%)	1.785	1.789	1.779	1.791 (0.3%)	1.781	1.786 (0.2%)	1.776	1.788			
$B_{P1}-B_{P1}$	1.795 (0.2%)	1.785	1.804 (0.7%)	1.791	1.797	1.783	1.786 (1.1%)	1.773	1.797			
C_2-B_{P1}	1.753 (1%)	1.738	1.755 (1.2%)	1.738	1.865 (12.2%)	1.781	1.747 (0.4%)	1.723	1.743			
$B_{P2}-B_{P2}$	1.799	1.788	1.797 (0.2%)	1.786	1.797 (0.2%)	1.784	1.795 (0.4%)	1.783	1.799			
C_1-B_{12}	3.249 (0.1%)	3.220	3.243 (0.9%)	3.217	3.223 (2.9%)	3.210	3.262 (1%)	3.238	3.252			
C-H	1.082	1.085	1.081	1.084	1.081	1.083	1.080	1.083	1.080			
B-H	1.180	1.185	1.182	1.187	1.184	1.188	1.178	1.183	1.181			
B-F	1.383	1.345	-	-	-	-	-	-	-			
B-O	-	-	1.399	1.386	-	-	-	-	-			
O-H	-	-	0.971	0.967	-	-	-	-	-			
B-N	-	-	-	-	1.426	1.450	1.530	1.541	-			
N-H	-	-	-	-	1.014	1.015	-	-	-			
N-O	-	-	-	-	-	-	1.234	1.234	-			

L'examen des résultats de ce Tableau montre que, l'ajout des fonctions de polarisation à la base 6-31, conduit à une diminution de toutes les longueurs de liaisons de la cage, ainsi que les longueurs de liaisons périphérique B-F, B-O, et O-H, et la distance C₁-B₁₂ par contre il tend à augmenter les longueurs des liaisons C-H, et B-H.

nous essayons de comparer maintenant les distances interatomiques dans les quatre espèces A, B, C, et D avec celles du o-carborane (1.2-C₂B₁₀H₁₂), en méthode B3LYP/6-31G, nous avons pu dégagé les conclusions suivantes :

- pour 3.6-F₂,1.2-C₂B₁₀H₁₀F₂ : un léger allongement de l'ordre de 1% est observé pour les longueurs de liaisons C₂-B_{P1}, et un assez faible raccourcissement de l'ordre de 0.3% a eu lieu pour les longueurs de liaisons C₂-B_{P2}, et B_{P1}-B_{P2}.
- pour 3.6-(OH)₂,1.2-C₂B₁₀H₁₀(OH)₂ : Un léger allongement des liaisons C₂-B_{P1} avec un ordre de 1.2%. Cependant et un faible raccourcissement est enregistré pour les liaisons C₁-C₂, C₁-B₁₂ de l'ordre respectives 0.8%, et 0.9%.
- pour 3.6-(NH₂)₂,1.2-C₂B₁₀H₁₀(NH₂)₂ : nous constatons des allongements notables de l'ordre de 5.3, et 12.2 % des longueurs de liaisons C₁-B_{P1}, et C₂-B_{P1} respectivement. Voir un raccourcissement assez considérable est observé pour les liaisons C₂-B_{P2}, C₁-B₁₂ et C₁-C₂ de l'ordre de 1.5, 2.9, et 8.5 %respectivement.
- Pour 5.7-(NO₂)₂,1.2-C₂B₁₀H₁₀(NO₂)₂ : nous enregistrons des raccourcissements de toutes les longueurs de liaisons de la cage, qui devient notable pour C₁-C₂, B_{P1}-B_{P1} de l'ordre respectives 1.9, et 1.1%, sauf pour C₁-B₁₂ qui subit un léger allongement de l'ordre de 1%.

II. 2. 2. Charges nettes de Mulliken, moments polaires et composition électronique

L'analyse des charges nettes de Mulliken après interaction, ainsi que des moments polaires permet de prévoir quelques propriétés caractéristiques de ces espèces.

L'examen des résultats du tableau 3 montres, que le transfert de charge provoque l'apparition d'autres sites qui peuvent être riches ou pauvres en électrons, ce qui suggère d'autres sites d'attaques. En effet, on enregistre des charge positives assez faibles sur les atomes de bore 8/10 pour C₂B₁₀H₁₀F₂, et C₂B₁₀H₁₀(OH)₂, sur les atomes (4/5/7/11) pour C₂B₁₀H₁₀(NH₂)₂, et des faible charges négatives sur les atomes 9/12 pour C₂B₁₀H₁₀(NO₂)₂, traduisant ainsi l'effet de retrodonation. Il faut noter que les fortes charges positives localisées sur les atomes de bore liées aux substituants sont dues au transfert de charge des atomes de bore vers les orbitales vacants des substituants et aussi vers les atomes de carbone.

Tableau 3 : Charges nettes de Mulliken des espèces A, B, C, et D. Obtenues en méthode B3LYP/6-31G.

Centre	(A) $C_2B_{10}H_{10}F_2$	(B) $C_2B_{10}H_{10}(OH)_2$	(C) $C_2B_{10}H_{10}(NH_2)_2$	(D) $C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2$	1,2- $C_2B_{10}H_{12}$
C ₁	-0.327	-0.557	-0.489	-0.539	-0.541
C ₂	-0.327	-0.557	-0.488	-0.538	-0.541
B ₃	0.420	0.422	0.484	0.520	0.123
B ₄	0.068	0.080	0.038	0.083	0.087
B ₅	0.068	0.081	0.038	0.083	0.087
B ₆	0.420	0.423	0.484	0.520	0.123
B ₇	0.068	0.081	0.038	0.082	0.087
B ₈	0.013	0.033	0.083	0.100	0.079
B ₉	0.027	0.038	0.045	-0.001	0.027
B ₁₀	0.013	0.033	0.083	0.101	0.079
B ₁₁	0.068	0.081	0.038	0.082	0.087
B ₁₂	0.027	0.037	0.045	-0.001	0.027
F ₁₅ ,F ₁₈	-0.271	-	-	-	-
O ₁₅ ,O ₁₈	-	-0.616	-	-	-
H ₂₅ ,H ₂₆	-	0.388	-	-	-
N ₁₅ ,N ₁₉	-	-	-0.852	-	-
H ₂₅ ,H ₂₆	-	-	0.305	-	-
N ₂₆ ,N ₂₈	-	-	-	-0.023	-
O ₂₅ ,O ₂₇	-	-	-	-0.289	-
O ₂₅ ,O ₂₈	-	-	-	-0.256	-

Nous présentons les moments dipolaires et quadripolaires obtenues pour les quatre espèces étudiées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Moments dipolaires totale μ_{TOT}/D , composantes d'axes principales du moment quadripolaires, $Q_{ii}/D\text{\AA}$ des quatre espèces étudiés. Obtenues par le niveau théorique B3LYP/6-31G.

	(A) $C_2B_{10}H_{10}F_2$	(B) $C_2B_{10}H_{10}(OH)_2$	(C) $C_2B_{10}H_{10}(NH_2)_2$	(D) $C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2$	o-carborane
μ_{TOT}	2.347	2.439	5.957	2.871	4.290
Q_{xx}	-84.505	-91.140	-88.517	-148.963	-80.98
Q_{yy}	-84.781	-91.850	-88.365	-106.716	-78.37
Q_{zz}	-96.408	-73.837	-77.348	-103.648	-73.07

En supervisant les résultats du Tableau 4, nous constatons une diminution du moment dipolaire dans les trois espèces $C_2B_{10}H_{10}F_2$, $C_2B_{10}H_{10}(OH)_2$, et $C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2$ indiquant l'augmentation du caractère lipophile par rapport à o-carborane. Cependant ce caractère diminue peu dans l'espèce $C_2B_{10}H_{10}(NH_2)_2$ accompagné par une augmentation du moment dipolaire. La contraction et la décontraction de la cage sont aussi examinées par un calcul des composantes diagonaux du moment quadripolaires, dont lesquels un moment quadripolaires considérable est remarqué selon la composante XX pour l'espèce D, qui indique la contraction de la cage. Cependant des décontractions remarquables observées selon les composantes XX, ZZ, et ZZ pour les trois espèces A, B, et C respectivement.

La variation des niveaux d'énergies des quatre espèces étudiées, comparés avec l'ortho carborane est représentée dans diagramme orbitalaire de la figure 3.

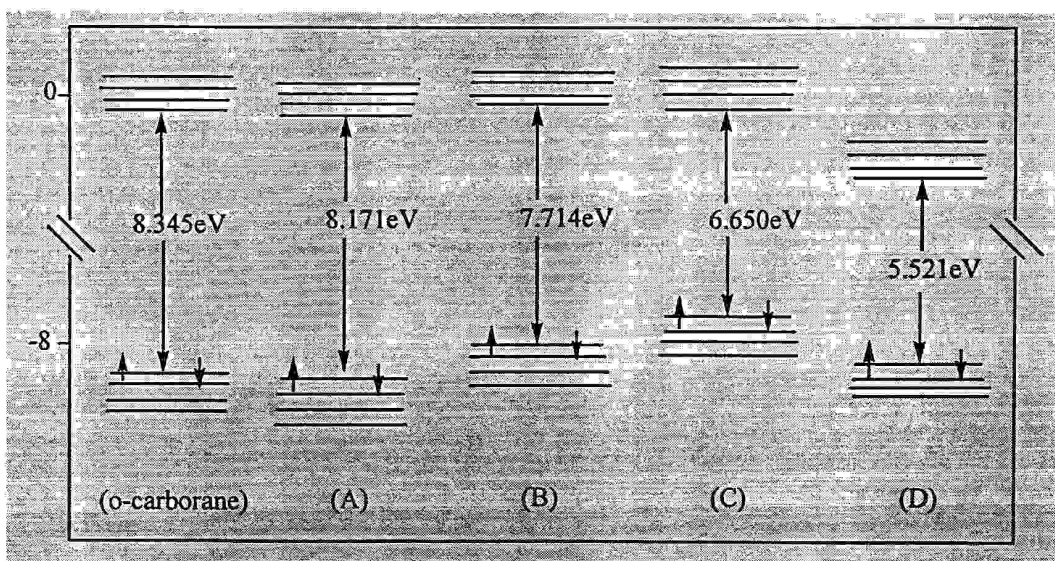


Figure 3 : diagramme orbitalaire des quatre espèces A, B, C, et D. Obtenue par le niveau théorique B3LYP/6-31G* comparé avec l'o-carborane.

En examinant le diagramme orbitalaire présenté ci-dessus pour les quatre espèces étudiées A, B, C, et D, nous remarquons d'important écarts énergétiques HOMO/LUMO qui sont de l'ordre de : 8.171, 7.714, 6.650, et 5.521 eV respectivement, traduisant une bonne stabilité de ces espèces^[12].

Signalons aussi, que ces substituants conduisent à une légère variation des niveaux des orbitales HOMO et LUMO, par conséquent l'écart énergétique HOMO/LUMO décroît selon l'ordre suivant $F^- > OH^- > NH_2^- > NO_2^-$.

III. 1. Etude de la stabilité des isomères du cluster $1.7-C_2B_{10}H_{10}X_2$

La substitution de deux atomes d'hydrogène de l'isomère méta-carborane $1.7-C_2B_{10}H_{12}$, par des bases telles que ($X = F, OH, NH_2, NO_2$) conduit aux différents espèces de formule générale $1.7-C_2B_{10}H_{10}X_2$. Les différents isomères possibles sont représentés sur la Figure 5 appelés : 1B, 2B ... 7B correspondant respectivement aux positions (1.2), (1.9), (1.12), (2.9), (2.3), (2.4), et (1.7).

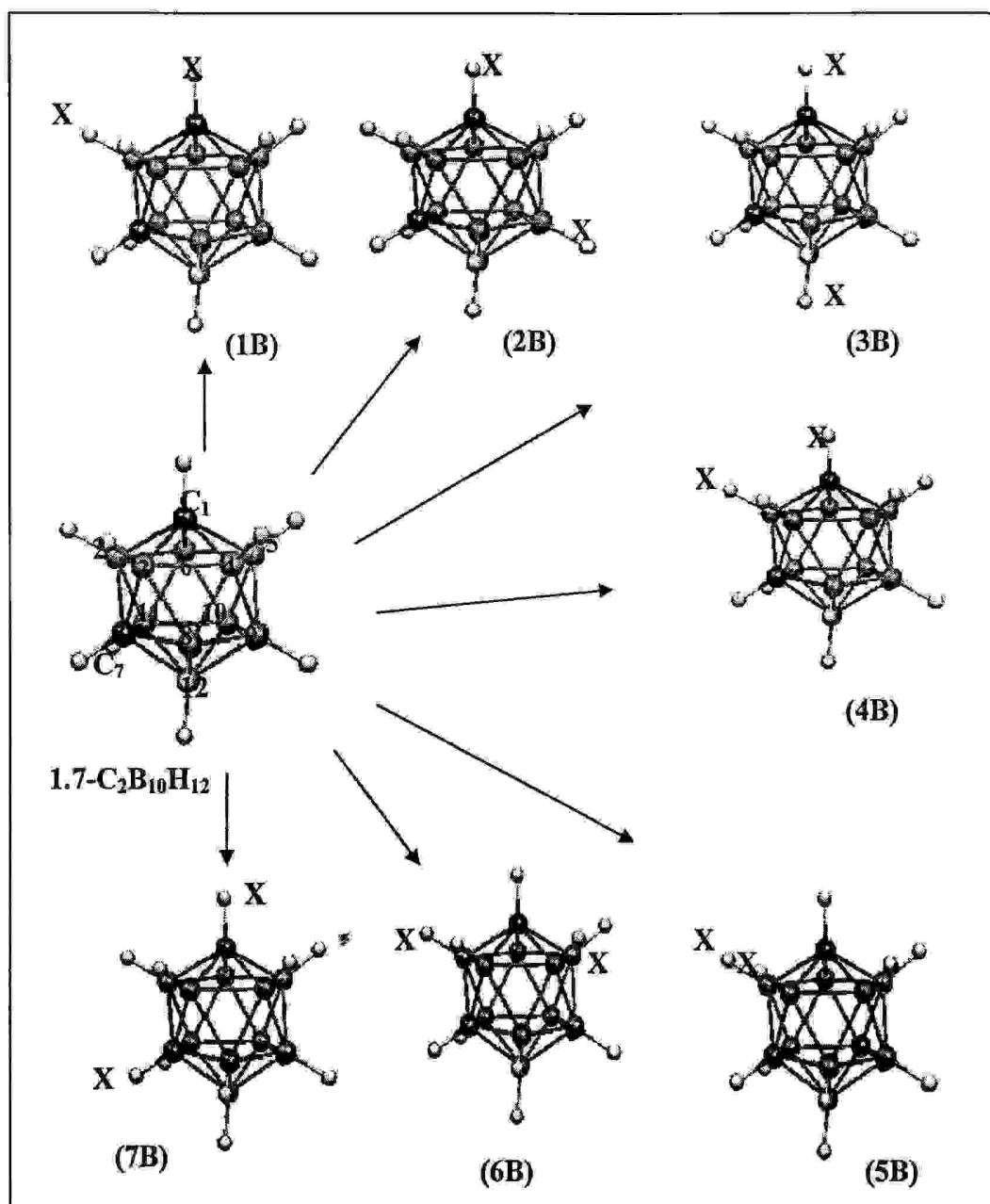


Figure 4 : Différents isomères du cluster $1.7-C_2B_{10}H_{10}X_2$.

L'étude de la stabilité de ces isomères ce fait par une évaluation des énergies relatives que nous donnons dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Energies relatives en kcal.mol⁻¹ des différents isomères du cluster 1.7-C₂B₁₀H₁₀X₂ obtenues avec le niveau théorique B3LYP/6-31G*.

	X=F ⁻	X=OH ⁻	X=NH ₂ ⁻	X=NO ₂ ⁻
(1B)	45.77	135.52	48.22	28.35
(2B)	46.79	38.65	28.68	25.41
(3B)	45.66	36.37	25.43	24.64
(4B)	2.07	4.75	5.46	0
(5B)	0	0	0	3.8
(6B)	0.14	0.48	83.83	0.687
(7B)	91.09	176.5	110.02	51.94

Les calculs d'optimisation des géométries des quatre espèces étudiés montrent que pour le cas des substituants X= F⁻, OH⁻, et NH₂⁻, l'isomère 5B qui correspond à la position (2.3) est constamment plus stable que les isomères 1B, 2B, 3B, 4B, 6B, et 7B avec d'importantes différences d'énergies. Tandis que, dans le cas du substituant X= NO₂⁻, l'isomère 4B qui correspond a la position (5.7) est le plus stable. De plus, nous remarquons pour tous les cas des substituants que l'isomère 7B est toujours le plus défavorable correspondant à la substitution sur les atomes de carbone.

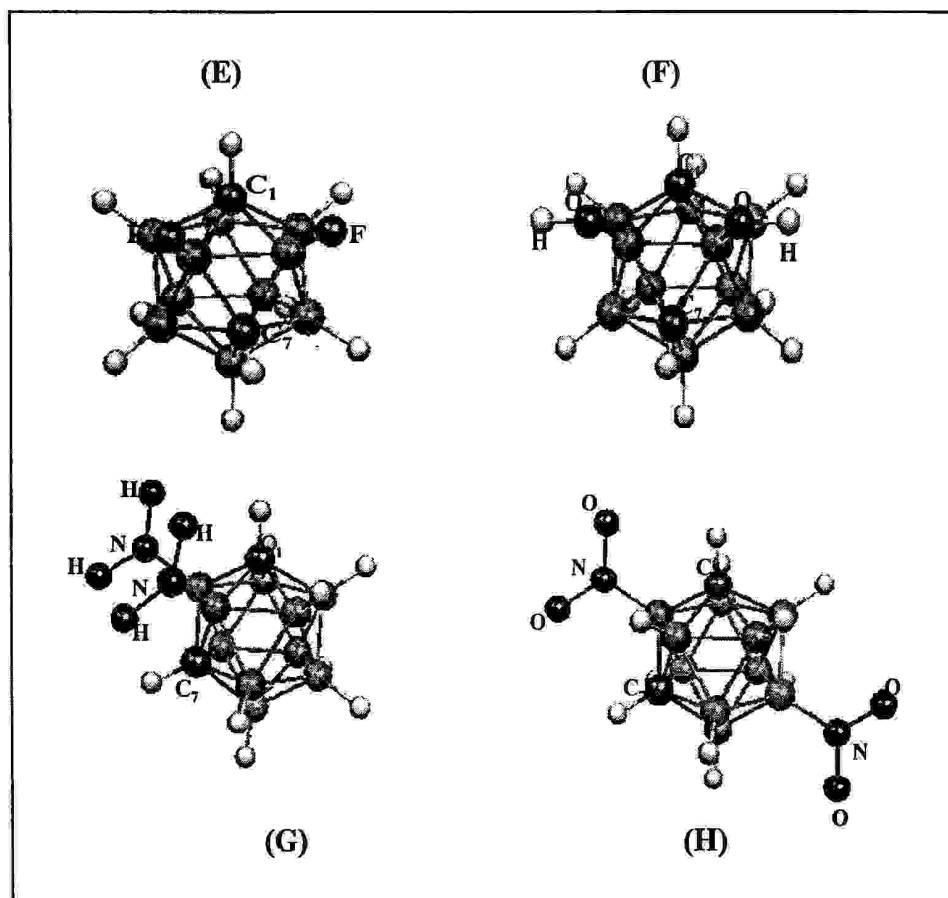
Ces résultats renforcent les suggestions proposées auparavant qui stipulent que la substitution basique doit s'effectuer particulièrement sur les atomes de bore; (2.9) pour le cas X= NO₂⁻. Et sur celles ayant les plus grandes charges positives, qui correspond à la position (2.3) pour X= F⁻, OH⁻, et NH₂⁻. Cette variation d'orientation peut s'expliquer par le fait que, les groupements attracteurs NO₂⁻ préfèrent se situer en position la plus loin possible pour une stabilité optimale.

Nous représentons par la suite les structures et les propriétés électroniques pour les espèces les plus stables 5B pour X= F⁻, OH⁻, et NH₂⁻, et 4B pour X= NO₂⁻.

III. 2. Structures et propriétés électroniques

III. 2. 1. Longueurs des liaisons

La substitution de deux atomes d'hydrogène dans le cluster 1.7-C₂B₁₀H₁₂ par les bases fortes F⁻, OH⁻, et NH₂⁻ conduit aux espèces stables de formule générale 2.3-X₂,1.7-C₂B₁₀H₁₀X₂. Et par une base moyenne NO₂⁻ à 2.9-X₂,1.7-C₂B₁₀H₁₀X₂, regroupées dans la Figure 5.



(E): 2.3-F₂,1.7-C₂B₁₀H₁₀F₂. (F): 2.3-(OH)₂,1.7-C₂B₁₀H₁₀(OH)₂.
 (G): 2.3-(NH)₂,1.7-C₂B₁₀H₁₀(NH₂)₂. (H): 2.9-(NO₂)₂,1.7-C₂B₁₀H₁₀(NO₂)₂.

Figure 5 : Structures des molécules plus stables E, F, G, H.

Des optimisation de géométries des espèces A, B, C, et D ayant la symétrie C₁ ont été effectuées au moyen de la méthode B3LYP/6-31G, 6-31G* mènent aux résultats regroupés dans le Tableau 2. Nous essayerons d'étudier l'effet de la polarisation des électrons sur les distances interatomiques, et aussi la substitution sur la cage cluster comparés avec ceux du m-carborane

Tableau 6 : Distances interatomiques en Å des quatre espèces (E) : C₂B₁₀H₁₀F₂, (F) : C₂B₁₀H₁₀(OH)₂, (G) : C₂B₁₀H₁₀(NH₂)₂, et (H) : C₂B₁₀H₁₀(NO₂)₂ calculées en méthode B3LYP/6-31G, 6-31G*, Le pourcentage de variation donné entre parenthèses.

Distance	Composés									
	(E) : C ₂ B ₁₀ H ₁₀ F ₂		(F) : C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (OH) ₂		(G) : C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (NH ₂) ₂		(H) : C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (NO ₂) ₂		m-carborane	
	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*
C ₁ -B _{P1}	1.727 (0.5%)	1.713	1.727 (0.5%)	1.713	1.729 (0.7%)	1.710	1.719 (0.3%)	1.704	1.722	
B ₁₂ -B _{P2}	1.794 (0.3%)	1.781	1.790 (0.1%)	1.778	1.791	1.778	1.796 (0.5%)	1.784	1.791	
B ₁₂ -C ₇	1.729 (0.1%)	1.711	1.731 (0.1%)	1.714	1.721 (0.9%)	1.706	1.725 (0.5%)	1.707	1.730	
B _{P1} -B _{P2}	1.781 (0.1%)	1.772	1.785 (0.3%)	1.775	1.788 (0.6%)	1.777	1.786 (0.4%)	1.776	1.782	
C ₇ -B _{P1}	1.706 (0.2%)	1.698	1.726 (1.8%)	1.715	1.745 (3.7%)	1.722	1.704 (0.4%)	1.692	1.708	
B _{P1} -B _{P1}	1.796 (0.2%)	1.783	1.801 (0.7%)	1.787	1.808 (1.4%)	1.788	1.789 (0.5%)	1.773	1.794	
B _{P2} -B _{P2}	1.791 (0.6%)	1.780	1.792 (0.7%)	1.782	1.797 (1.2%)	1.786	1.787 (0.2%)	1.777	1.785	
C ₇ -B _{P2}	1.746 (3.8%)	1.728	1.726 (1.8%)	1.710	1.718 (1%)	1.702	1.733 (2.5%)	1.717	1.708	
C ₁ -B ₁₂	3.248 (0.1%)	3.223	3.253 (0.4%)	3.229	3.250 (0.1%)	3.225	3.264 (1.5%)	3.240	3.249	
C-H	1.082 (0.1%)	1.085	1.081	1.085	1.081	1.084	1.081	1.084	1.081	
B-H	1.179	1.185	1.181	1.187	1.181	1.186	1.177	1.181	1.180	
B-F	1.384	1.385	-	-	-	-	-	-	-	
B-O	-	-	1.396	1.384	-	-	-	-	-	
O-H	-	-	0.972	0.967	-	-	-	-	-	
B-N	-	-	-	-	1.434	1.451	1.529	1.540	-	
N-H	-	-	-	-	1.009	1.014	-	-	-	
N-O	-	-	-	-	-	-	1.268	1.234	-	

Les résultats consignés dans le Tableau ci-dessus montrent que, l'ajout des fonctions de polarisation à la base 6-31G conduit à une diminution de toutes les longueurs de liaisons de la cage cluster, ainsi les liaisons C₁-B₁₂, N-O, et B-O, par contre les longueurs de liaisons périphérique C-H, B-H, B-F, B-N, et N-H en tendance à augmenter. Nous comparons maintenant les longueurs de liaisons des quatre espèces obtenues en méthode B3LYP/6-31G avec celles du composé de départ 1.7-C₂B₁₀H₁₂ (m-carborane), nous pouvons conclure ce qui suit.

- pour 2.3-F₂,1.7C₂B₁₀H₁₀F₂: Nous enregistrons un léger allongement des longueurs des liaisons C₁-B_{P1}, et B_{P2}-B_{P2}, de l'ordre respectives de 0.5% et 0.6%, et un allongement considérable pour les liaisons C₇-B_{P2} de l'ordre de 3.8%. Cependant un faible raccourcissement de l'ordre de 0.2% est observé pour les liaisons C₇-B_{P1}, et B_{P1}-B_{P1}.

-pour 2.3-(OH)₂,1.7- C₂B₁₀H₁₀(OH)₂: Nous constatons des allongements de toutes les longueurs de liaisons de la cage dont la plus importante est de l'ordre de 1.8% attribuée aux liaisons C₇-B_{P1}, et C₇-B_{P2}. Par contre les liaisons B₁₂-B_{P2} ont subi un faible raccourcissement.

-pour 2.3-(NH₂)₂,1.7- C₂B₁₀H₁₀(NH₂)₂: Un allongement très important est enregistré pour les liaisons C₇-B_{P1}, B_{P1}-B_{P1}, et B_{P2}-B_{P2} respectivement de l'ordre de 3.7%, 1.4%, et 1.2%. Cependant un raccourcissement est observé pour la liaison B₁₂-C₇ de l'ordre de 0.9%.

- pour 2.9-(NO₂)₂,1.7- C₂B₁₀H₁₀(NO₂)₂: des allongements de l'ordre de 2.5%, 1.5% sont observés respectivement pour les liaisons C₇-B_{P2}, et C₁-B₁₂, et un assez faible raccourcissement est remarqué pour B_{P1}-B_{P1}, B₁₂-C₇ avec un ordre de 0.5%.

En effet, nous pouvons conclure que les substituants à effet donneurs provoquent un allongement remarquable des longueurs de liaisons B_{P1}-B_{P1}, B_{P2}-B_{P2}, C₇-B_{P2}, l'effet le plus important est enregistré pour le groupement NH₂⁻ suivi par ceux des groupements OH⁻, et F⁻ respectivement, tandis qu'un groupement attracteur d'électrons à pour effet allonger les liaisons C₇-B_{P2}, et C₁-B_{P2}, et de raccourcir des liaisons B_{P1}-B_{P1}, et B₁₂-C₇.

III. 2. 1. Charges nettes de Mulliken, moments polaires et composition électronique

L'analyse des charges nettes de Mulliken après interaction, ainsi que les moments polaires permet de prévoir quelques propriétés caractéristiques de ces espèces.

Tableau 7: Charges nettes de Mulliken des quatre espèces E, F, G, et H obtenues avec le niveau théorique B3LYP/6-31G.

Centre	(E) $C_2B_{10}H_{10}F_2$	(F) $C_2B_{10}H_{10}(OH)_2$	(G) $C_2B_{10}H_{10}(NH_2)_2$	(H) $C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2$	m-carborane
C ₁	-0.664	-0.639	-0.615	-0.641	-0.637
B ₂	0.431	0.422	0.492	0.564	0.153
B ₃	0.431	0.422	0.491	0.143	0.153
B ₄	0.069	0.087	0.074	0.084	0.101
B ₅	0.053	0.044	0.036	0.046	0.050
B ₆	0.069	0.087	0.117	0.107	0.101
C ₇	-0.665	-0.639	-0.615	-0.640	-0.637
B ₈	0.069	0.087	0.117	0.086	0.101
B ₉	0.073	0.074	0.077	0.487	0.077
B ₁₀	0.073	0.074	0.077	0.049	0.077
B ₁₁	0.069	0.087	0.075	0.105	0.101
B ₁₂	0.053	0.044	0.036	0.050	0.050
F ₁₄ ,F ₁₅	-0.266	–	–	–	
O ₁₄ ,O ₁₅	–	-0.598	–	–	
H ₂₅ ,H ₂₆	–	0.383	–	–	
N ₁₄ ,N ₁₅	–	–	-0.854	–	
H ₂₅ ,H ₂₇	–	–	0.293	–	
H ₂₆ ,H ₂₈	–	–	0.304	–	
N ₁₄ ,N ₂₁	–	–	–	-0.013	
O ₂₅ ,O ₂₆	–	–	–	-0.277	
O ₂₇ ,O ₂₈	–	–	–	-0.286	

D'après les résultats qui sont représentés dans le Tableau 7, nous remarquons toujours des charges négatives portées par les atomes de carbone, et des charges positives considérables sur les atomes de bore liées directement aux substituants. Ce qui indique qu'un transfert de charge a été établi des atomes de bore (qui sont moins électronégatives) vers les orbitales vacantes des atomes de carbone (qui sont plus électronégatives), et aussi vers les substituants. Ce transfert a pour effet considérable sur le reste des atomes de bore de la cage. Par conséquent ce transfert provoque l'apparition d'autres sites assez pauvres en électrons en l'occurrence les sites 5/12, pour $C_2B_{10}H_{10}F_2$, $C_2B_{10}H_{10}(OH)_2$, et $C_2B_{10}H_{10}(NH_2)_2$, et les positions 5/10 pour $C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2$.

Un autre caractère qui peut aussi varier en fonction de la substitution est le caractère lipophile, ce caractère est assez élevé en m-carborane que l'o-carborane, mais il est moins important par rapport au p-carborane^[13]. L'examen du Tableau 8 qui rassemble les valeurs des moments dipolaires montre que le caractère lipophile augmente dans l'ordre croissant suivant $C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2 < C_2B_{10}H_{10}(OH)_2 < C_2B_{10}H_{10}F_2$. Ce caractère devient faible dans l'espèce $C_2B_{10}H_{10}(NH_2)_2$ associé à un assez important moment dipolaire.

Tableau 8 : Moment dipolaire totale μ_{TOT}/D , composantes d'axes principales du moment quadripolaire, $Q_{ii}/D\text{\AA}$ des quatre espèces étudiées obtenus par le niveau théorique B3LYP/6-31G.

	(E) $C_2B_{10}H_{10}F_2$	(F) $C_2B_{10}H_{10}(OH)_2$	(G) $C_2B_{10}H_{10}(NH_2)_2$	(H) $C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2$	m-carborane
μ_{TOT}	0.076	1.854	5.595	2.624	2.690
Q_{XX}	-95.021	-96.829	-83.650	-149.156	-80.89
Q_{YY}	-89.657	-77.249	-86.688	-106.407	-73.14
Q_{ZZ}	-78.804	-83.907	-87.492	-102.953	-77.80

Toujours du tableau 8, nous observons un moment quadripolaire considérable sur la composante XX pour l'espèce H, ce qui indique une forte contraction de la cage cluster selon cet direction. Tandis que, des décontractions considérables sont observées selon les axes ZZ, YY, et XX pour les espèces E, F, et G respectivement.

La variation des niveaux d'énergies des quatre espèces étudiées, et des écarts énergétiques HOMO/LUMO comparés avec le méta carborane est aussi à examiner à partir du diagramme orbitalaire représenté dans la Figure 6.

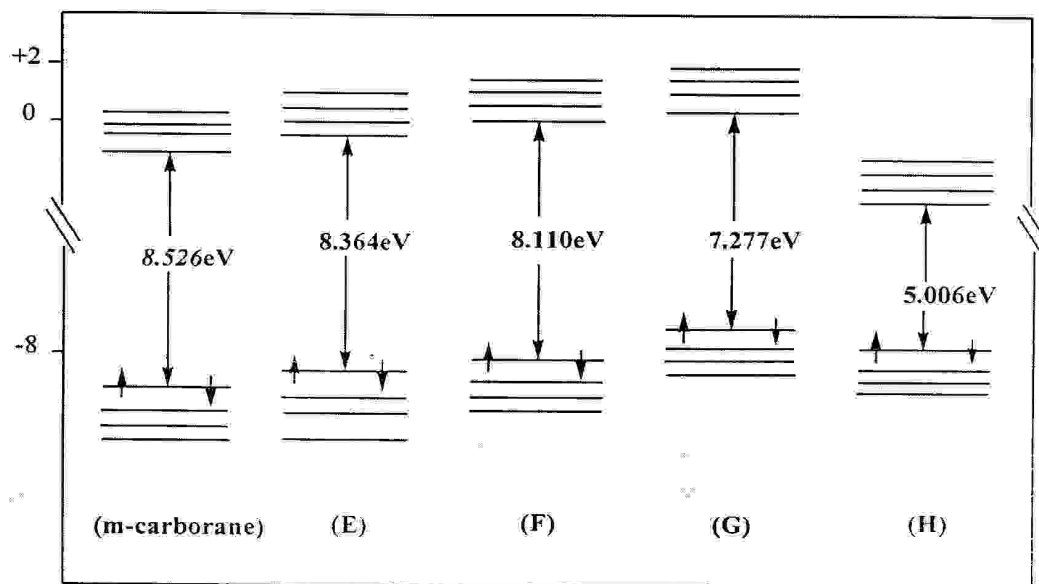


Figure 6 : Diagramme orbitalaire des quatre espèces E, F, G, et H comparés avec celui du m-carborane obtenu par le niveau théorique B3LYP/6-31G*.

Pour les quatre espèces étudiés E, F, G et H, nous observons des écarts énergétiques HOMO/LUMO importants qui sont de l'ordre de 8.364 eV, 8.110 eV, 7.277 eV, et 5.006 eV respectivement, traduisant une bonne stabilité de ces espèces.

Signalons aussi que, cette substitution provoque de certaines variations d'énergies des orbitales HOMO et LUMO conduisant à une diminution des écart énergétique dans l'ordre décroissant suivant : (E) > (F) > (G) > (H). L'énergie de la HOMO passe de -8.61 eV dans m-carborane à -8.39 eV, -8.01 eV, -7.00 eV, -7.87 eV dans les espèces E, F, G et H respectivement. Ainsi il tend à augmenter l'énergie de la LUMO qui passe de -0.09 eV pour m-carborane à -0.03, 0.09, 0.27 eV pour E, F, et G respectivement. La plus haute énergie LUMO est observée pour le système G, cependant l'énergie de la LUMO du système H diminue devient aux environs de -2.86 eV.

IV. 1. Etude de la stabilité des isomères du cluster 1.12-C₂B₁₀H₁₀X₂

Les différents isomères du cluster 1.12-C₂B₁₀H₁₀X₂ (X= F, OH, NH₂, NO₂) sont représentés sur la Figure 9 désignés par : 1C, 2C, 3C, 4C, 5C, et 6C. Qui correspondent respectivement aux positions (1.2), (1.9), (1.12), (2.3), (2.4), et (2.9).

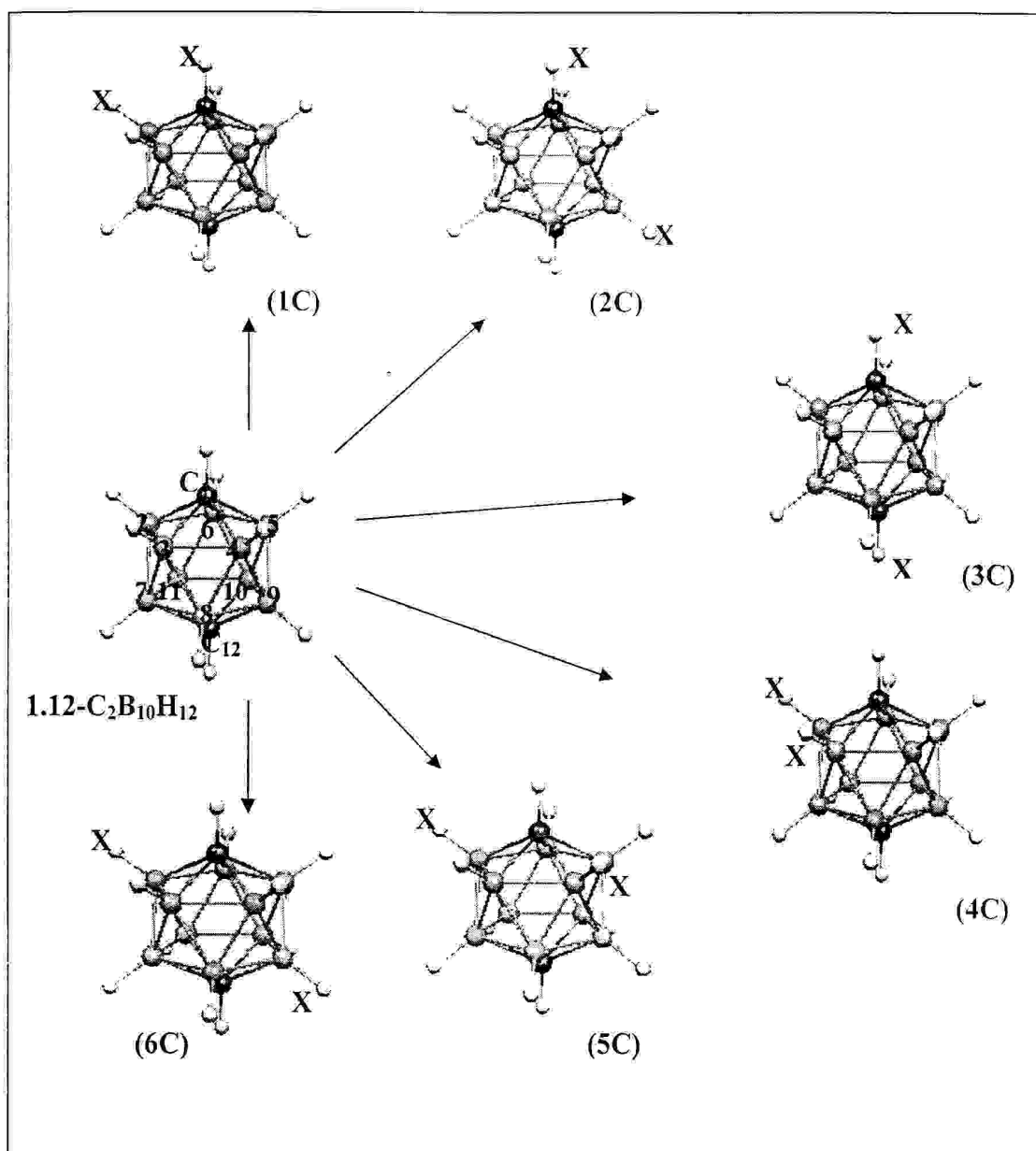


Figure 7 : Les différents isomères du cluster $1.12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{X}_2$.

Les résultats d'énergies relatives des différents isomères étudiés sont représentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 9 : Energies relatives en kcal.mol⁻¹ des différents isomères du cluster 1.12-C₂B₁₀H₁₀X₂, calculées en méthode B3LYP/6-31G*.

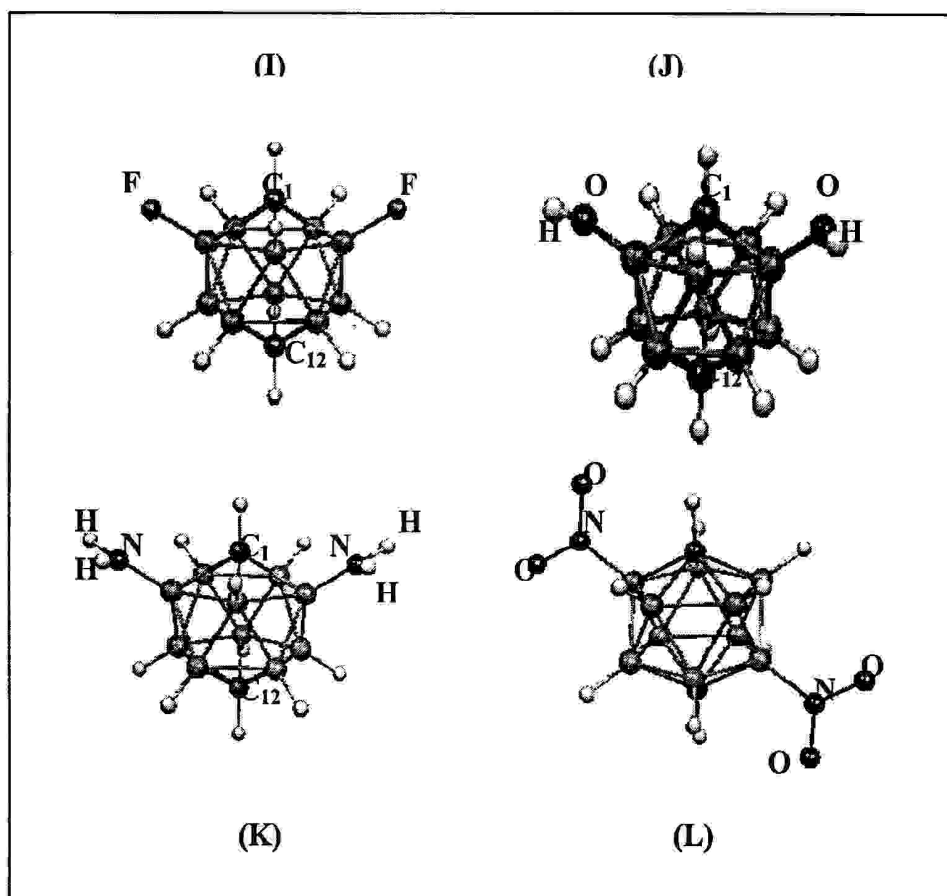
	X=F ⁻	X=OH ⁻	X=NH ₂ ⁻	X=NO ₂ ⁻
(1C)	44.62	38.21	30.71	36.09
(2C)	44.14	35.97	29.97	26.08
(3C)	89.06	67.43	52.12	51.84
(4C)	0.438	3.27	83.29	2.37
(5C)	0	0	0	0.55
(6C)	0.66	2.21	9.43	0

Les calculs d'optimisations des géométries des différents isomères des clusters C₂B₁₀H₁₀X₂ montrent que pour les cas de X= F⁻, OH⁻, et NH₂⁻ l'isomère 5C qui correspond à la position (2.4) est l'isomère le plus stable, dans la quelle les substituants sont en position méta l'un par rapport l'autre. Tandis que pour le ligand NO₂⁻ l'espèce est d'autant plus stable quand les deux substituant sont en position (2.9), ou position para des substituants. Signalons aussi, que cette substitution est toujours défavorable sur les atomes de carbone c'est le cas de l'espèce 3C, d'où une importante différence énergétique sépare l'espèce 5C de l'espèce 3C. Nous représentons par la suite les structures et les propriétés électroniques des espèces les plus stables 5C pour les cas de X= F⁻, OH⁻, NH₂⁻, et 6C pour le cas de X= NO₂⁻.

IV. 2. Structures et propriétés électroniques :

IV. 2. 1. Longueurs de liaisons :

La substitution du cluster 1.12-C₂B₁₀H₁₂ par des bases fortes, X= F⁻, OH⁻, NH₂⁻ conduit aux espèces stables de formule générale 2.4-X₂,1.12-C₂B₁₀H₁₀X₂, pour les cas (X= F⁻, OH⁻, NH₂) nommer respectivement I, J, et K. Et par une base moyenne NO₂⁻ à 2.9-X₂,1.12-C₂B₁₀H₁₀X₂ (L). La figure 8 représente les structures qui correspondent aux positions les plus stables.



(I): 2.4-F₂,1.12-C₂B₁₀H₁₀F₂. (J): 2.4-(OH)₂,1.12-C₂B₁₀H₁₀(OH)₂.
 (K): 2.4-(NH)₂,1.12-C₂B₁₀H₁₀(NH)₂. (L): 2.9-(NO₂)₂,1.12-C₂B₁₀H₁₀(NO₂)₂.

Figure 8: Structures des molécules les plus stables I, J, K, L.

L'optimisation des géométries de ces espèces, avec des symétries correspondantes C₁, C₁, C₁, C_{2h}, en utilisant le niveau théorique B3LYP/6-31G (6-31G*) mène aux résultats d'optimisation regroupés dans le tableau ci-dessous des longueurs de liaisons.

Tableau 10 : Distances interatomiques en Å des quatre espèces (I) : C₂B₁₀H₁₀F₂, (J) : C₂B₁₀H₁₀(OH)₂, (K) : C₂B₁₀H₁₀(NH₂)₂, et (L) : C₂B₁₀H₁₀(NO₂)₂ calculées en méthode B3LYP/6-31G, 6-31G*, Le pourcentage de variation donné entre parenthèses.

Distance	Composés											
	(I) : C ₂ B ₁₀ H ₁₀ F ₂		(J) : C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (OH) ₂		(K) : C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (NH ₂) ₂		(L) : C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (NO ₂) ₂		p-carborane			
	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*
C ₁ -B _{P1}	1.727 (0.3%)	1.715	1.730 (0.6%)	1.716	1.735 (1.1%)	1.714	1.722 (0.2%)	1.706	1.724			
C ₁₂ -B _{P2}	1.723 (0.1%)	1.707	1.722 (0.9%)	1.706	1.719 (0.3%)	1.705	1.722	1.706	1.724			
B _{P1} -B _{P2}	1.774 (0.2%)	1.767	1.779 (0.3%)	1.771	1.785 (0.9%)	1.776	1.776	1.768	1.776			
B _{P1} -B _{P1}	1.801 (0.1%)	1.792	1.810 (0.3%)	1.797	1.819 (1.7%)	1.797	1.797 (0.5%)	1.782	1.802			
B _{P2} -B _{P2}	1.803 (0.1%)	1.788	1.800 (0.2%)	1.785	1.797 (0.5%)	1.781	1.797 (0.5%)	1.782	1.802			
C ₁ -C ₁₂	3.080 (0.1%)	3.056	3.081	3.057	3.084 (0.3%)	3.062	3.089 (0.8%)	3.066	3.081			
C-H	1.082 (0.1%)	1.085	1.082 (0.1%)	1.085	1.082 (0.1%)	1.084	1.082 (0.1%)	1.084	1.081			
B-H	1.178 (0.1%)	1.184	1.179	1.185	1.081 (0.2%)	1.186	1.177 (0.7%)	1.182	1.179			
B-F	1.391 (0.1%)	1.353	-	-	-	-	-	-	-			
B-O	-	-	1.408	1.393	-	-	-	-	-			
O-H	-	-	0.972	0.967	-	-	-	-	-			
B-N	-	-	-	-	1.438	1.458	1.528	1.540	-			
N-H	-	-	-	-	1.008	1.013	-	-	-			
N-O	-	-	-	-	-	-	1.268	1.234	-			

En supervisant les valeurs des distances interatomiques dans les quatre espèces I, J, K, et L, nous constatons que l'ajout des fonctions de polarisation à la base 6-31G conduit à une légère diminution des longueurs des liaisons périphériques N-O, B-F, B-O, et O-H, et tend au contraire à augmenter les longueurs de liaisons C-H, B-N, B-H, N-H, B-N, et N-H.

Comparant maintenant les valeurs des longueurs des liaisons des cluster 1.12-C₂B₁₀H₁₀X₂ avec celles du cluster 1.12-C₂B₁₀H₁₂. Nous pouvons tirer les points suivants :

-pour l'espèce I : Nous constatons de faibles allongements des longueurs de liaisons C₁-B_{P1} de l'ordre de 0.3%, ainsi que de faibles raccourcissements de l'ordre de 0.2% attribués aux liaisons B_{P1} - B_{P2}.

-pour l'espèce J : Un léger allongement est enregistré pour les longueurs de liaisons C₁-B_{P1}, et B_{P1}-B_{P1} avec des ordres de grandeur respectifs de 0.6%, et 0.8%. Cependant des raccourcissements observables sont attribués aux liaisons C₁₂-B_{P2} de l'ordre de 0.9%.

-pour l'espèce K : Nous observons des allongements considérables des longueurs de liaisons C₁-B_{P1}, B_{P1}-B_{P2}, et B_{P1}-B_{P1} de l'ordre de 1.1%, 0.9%, et 1.7% respectivement. Cependant un léger raccourcissement de l'ordre de 0.5% pour les liaisons B_{P2}-B_{P2} est enregistré.

- pour l'espèce L : Nous enregistrons des légers raccourcissements de toutes les liaisons de la cage dont un ordre de 0.2% pour les liaisons C₁-B_{P1}, de 0.5% pour les liaisons B_{P1}-B_{P1}, et B_{P2}-B_{P2}.

IV. 2. 2. Charges nettes de Mulliken, moments polaires et composition électronique

Les valeurs des charges nettes de Mulliken obtenues pour les quatre espèces étudiées du cluster 1.12-C₂B₁₀H₁₀X₂ sont rassemblées dans le Tableau 11.

L'analyse des charges nettes de Mulliken des espèces I, J, K, et L, montre que le transfert de charges des atomes de bore qui sont liées aux substituants vers les atomes de carbone et aussi vers les substituants provoque une certaine disparité de charges sur le reste d'atomes de bore de la cage. En effet, pour les trois espèces I, J, et K, nous enregistrons de faibles charges positives sur les atomes de bore 3, 5, et 6 traduisant un effet de retrodonation. Tandis qu'une forte charge est observée sur l'atome de bore 10 qui indique un effet de donation. En revanche, pour l'espèce L nous observons de faibles charges positives sur les atomes 3, 6, 8, et 10 ce qui traduit l'effet de la retrodonation.

Tableau 11 : Charges nettes de Mulliken, des espèces (I), (J), (K), et (L). Obtenues avec le niveau théorique B3LYP/6-31G.

Centre	(I) $C_2B_{10}H_{10}F_2$	(J) $C_2B_{10}H_{10}(OH)_2$	(K) $C_2B_{10}H_{10}(NH)_2$	(L) $C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2$	p-carborane
C ₁	-0.681	-0.650	-0.616	-0.664	-0.658
B ₂	0.408	0.409	0.498	0.516	0.100
B ₃	0.036	0.054	0.044	0.087	0.100
B ₄	0.408	0.416	0.498	0.097	0.100
B ₅	0.066	0.076	0.060	0.097	0.100
B ₆	0.066	0.071	0.060	0.087	0.100
B ₇	0.080	0.098	0.094	0.097	0.100
B ₈	0.080	0.077	0.094	0.087	0.100
B ₉	0.052	0.080	0.098	0.516	0.100
B ₁₀	0.123	0.119	0.115	0.087	0.100
B ₁₁	0.052	0.060	0.098	0.097	0.100
C ₁₂	-0.651	-0.656	-0.664	-0.664	-0.658
F ₁₄ ,F ₁₆	-0.286	–	–	–	–
O ₁₄ ,O ₁₆	–	-0.628	–	–	–
H ₂₅ ,H ₂₆	–	0.373	–	–	–
N ₁₄ ,N ₁₆	–	–	-0.877	–	–
H ₂₅ ,H ₂₇	–	–	0.295	–	–
H ₂₆ ,H ₂₈	–	–	0.295	–	–
N ₁₄ ,N ₂₁	–	–	–	-0.026	–
O ₂₅ ,O ₂₈	–	–	–	-0.291	–
O ₂₇ ,O ₂₈	–	–	–	-0.275	–

Comme il a été mentionné dans le chapitre II, le para carborane présente un important caractère lipophile. Examinant ce caractère pour les quatre espèces I, J, K, et L par les valeurs des moments dipolaires, qui sont consignés dans le Tableau 12. Nous remarquons l'augmentation du moment dipolaire dans le sens croissant $J < K < I$, par conséquent la diminution du caractère lipophile dans le sens inverse est notoire. Ce pendant, pour l'espèce L le moment dipolaire demeure nul en raison de la diagonalisation des substituant entre eux, lui confère un bon caractère lipophile.

Tableau 12 : Moment dipolaire totale μ_{TOT}/D , composantes d'axes principales du moment quadripolaire, $Q_{ii}/D\text{\AA}$ des quatre espèces étudiées, Obtenus par le niveau théorique B3LYP/6-31G.

	(I) $C_2B_{10}H_{10}F_2$	(J) $C_2B_{10}H_{10}(OH)_2$	(K) $C_2B_{10}H_{10}(NH_2)_2$	(L) $C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2$	P-carborane
μ_{TOT}	1.770	1.108	1.689	0	0
Q_{xx}	-97.212	-85.059	-80.263	-148.957	-80.883
Q_{yy}	-82.101	-84.765	-83.253	-105.843	-69.934
Q_{zz}	-83.329	-87.122	-89.186	-103.540	-80.879

Toujours du tableau 12, La contraction et la décontraction de la cage sont aussi examinées par un calcul des composantes diagonales des moments quadripolaires. En effet un moment quadripolaire considérable est remarqué sur la composante XX, pour l'espèce L ce qui traduit une contraction de la cage cluster dans le ce sens. Cependant des décontraction remarquable observées selon les axes YY, YY, et XX, pour les espèces I, J, et K respectivement.

La variation des niveaux d'énergies des quatre espèces étudiées, et des écarts énergétiques HOMO/LUMO comparés avec le méta carborane sont aussi examinées par le diagramme orbitalaire représentée dans la figure 9.

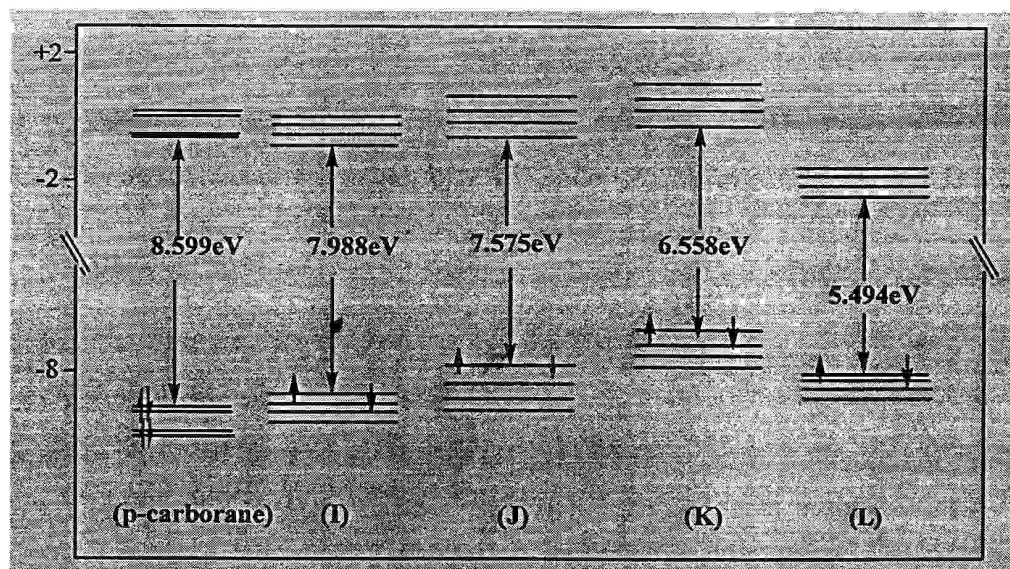


Figure 9 : Diagramme orbitalaire des quatre espèces I, J, K et L Obtenues par le niveau théorique B3LYP/6-31G* comparés à celui du p-carborane.

En supervisant la variation des niveaux d'énergies HOMO et LUMO des quatre espèces I, J, K, et L avec le p-carborane, nous constatons une levée de dégénérescence, accompagnée d'une déstabilisation de l'énergie de l'orbitale HOMO qui passe de -8.64 eV dans P-carborane à -8.31 eV, -7.64 eV, -6.40 eV et -8.21 eV dans les modèles I, J, K et L respectivement. La HOMO du système K a subi la déstabilisation maximale. Ainsi la plus haute énergie de l'orbitale LUMO est observé pour le système K qui se situe à 0.14 eV, par contre ses homologues se situent à -0.04 eV, -0.32 eV, -0.06 eV, -2.72eV pour p-carborane, I, J et L respectivement, mais l'écart énergétique HOMO/LUMO restent assez important de l'ordre de 7.988 eV, 7.575 eV, 6.558 eV, et 5.494 eV respectivement, traduisant une certaine stabilité de ces espèces et qui décroît dans le sens p-carborane > I > J > K > L.

V. Etude récapitulative des isomères des clusters $C_2B_{10}H_{10}(X)_2$

Nous avons porté dans le tableau 13, les énergies relatives, des trois isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12- $C_2B_{10}H_{10}X_2$.

Tableau 13 : Energies relatives en kcal.mol⁻¹ des trois isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12- $C_2B_{10}H_{10}X_2$, obtenues en méthode de B3LYP/6-31G*.

	1.2- $C_2B_{10}H_{10}X_2$	1.7- $C_2B_{10}H_{10}X_2$	1.12 $C_2B_{10}H_{10}X_2$
X : F ⁻	15.98	1.96	0
X : OH ⁻	12.86	0.51	0
X : NH ₂ ⁻	14.18	0	0.83
X : NO ₂ ⁻	20.16	3.93	0

L'examen des résultats des énergies relatives, qui sont rassemblées dans le tableau 13, montre que, pour chacun des substituant F⁻, OH⁻, et NO₂⁻ l'espèce 1.12- $C_2B_{10}H_{10}X_2$ et l'isomère le plus stable. Tandis que pour le cas de NH₂⁻ l'isomère le plus stable est 1.7- $C_2B_{10}H_{10}X_2$. Notons que l'espèce 1.2- $C_2B_{10}H_{10}X_2$ est toujours l'isomère le plus défavorisé pour tous les substituants.

VI. propriétés vibrationnelles des espèces les plus stable $C_2B_{10}H_{10}(X)_2$

De ce qui précédé les espèces les plus stables sont (I) : [2.4-F₂, 1.12- $C_2B_{10}H_{10}F_2$], (J) : [2.4-(OH)₂, 1.12- $C_2B_{10}H_{10}(OH)_2$], (G) : [2.3-(NH₂)₂, 1.7- $C_2B_{10}H_{10}(NH_2)_2$], et (L) : [2.9-(NO₂)₂, 1.12- $C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2$].

De ce fait, nous avons effectué des calculs de fréquences des modes normaux de vibration pour chaque espèce pour s'assurer de la nature des points stationnaires, au moyen de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311G*. Notons que, les valeurs des fréquences calculées sont multipliées par le facteur de correction égal à 0.96, qui est la valeur recommandée pour le calcul des fréquences en méthode DFT avec utilisation de la fonctionnelle B3LYP. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Modes normaux de vibrations et valeurs des intensités obtenus IR des espèces les plus stables du cluster $C_2B_{10}H_{10}X_2$, calculés en méthode DFT/B3LYP//6-311G*.

$C_2B_{10}H_{10}F_2$ (I)	236.15 (A, 3.5)	738.57 (A, 10.2)	838.66 (A, 24.1)
	988.75 (A, 78.5)	1011.65 (A, 32.9)	1109.86 (A, 30.1)
	2668.49 (A, 31.8)	2679.86 (A, 49.5)	2687.47 (A, 82.7)
	2697.62 (A, 93.5)	2703.26 (A, 27.7)	3466.78 (A, 41.9)
$C_2B_{10}H_{10}(OH)_2$ (J)	187.07 (A, 32.04)	303.86 (A, 71.4)	1027.28 (A, 289.4)
	1046.49 (A, 102.06)	1254.38 (A, 262.3)	2762.9 (A, 100.7)
	2768.52 (A, 147)	2776.17 (A, 56.1)	3256.86 (A, 0.8)
	3252.7 (A, 2.1)	3726.31 (A, 70.6)	3728.57 (A, 63.9)
$C_2B_{10}H_{10}(NH_2)_2$ (G)	300.82i (A, 300.3)	280.38i (A, 56.4)	1274.82 (A, 93.3)
	1330.25 (A, 270.8)	1628.96 (A, 152)	2750.81 (A, 159.8)
	2754.61 (A, 219)	3607.18 (A, 48.3)	3705.94 (A, 50.9)
	3706.09 (A, 5.3)	3250.95 (A, 0.6)	3251.28 (A, 0.01)
$C_2B_{10}H_{10}(NO_2)_2$ (L)	119.49 (A _u , 9.1)	750.49 (B _u , 107.1)	954.36 (B _u , 36.5)
	1034.08 (B _u , 35.4)	1185.79 (A, 54.5)	1364.51 (B _u , 114)
	1391.71 *(A, 303.3)	2786.55 (B _u , 41.2)	2788.60 (A _u , 34.3)
	2797.7 (A, 92.1)	2799.66 (A, 86.5)	3265.96 (B _u , 32.7)

Nos résultats de calcul de fréquences des modes normaux de vibration montrent que pour les trois espèces (I), (J), et (L) toutes les fréquences sont réelles, suggérant que chacune de ces espèces représente un état stationnaire, sauf l'espèce (G) qui est caractérisé par deux fréquences imaginaires significatives, montrant ainsi que l'état dans lequel se trouve ce modèle ne correspond pas à un minimum. Notons par ailleurs que l'espèce (G) peut exister

mais sous une forme différente de symétrie C_1 , obtenue par distorsion de la géométrie considérée.

Les spectres théoriques de vibration IR des quatre espèces étudiés sont représentés sur la Figure 9, qui donne l'intensité en IR, obtenu à partir des résultats de nos calculs DFT/B3LYP//6-311G*, ces spectres montrent l'existence de plusieurs de pics pour le même mode de vibration à cause de la basse symétrie des espèces étudiés.

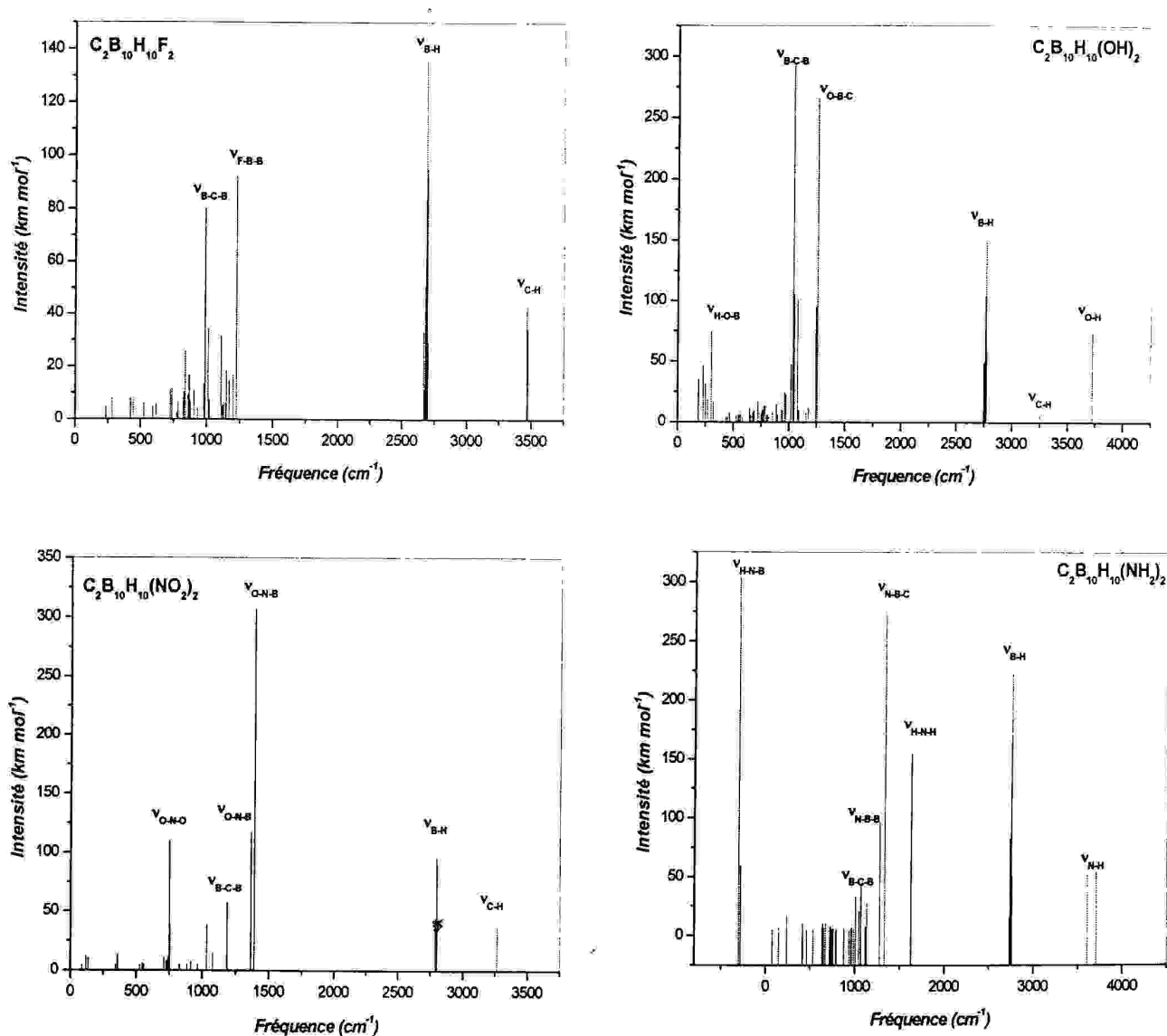


Figure 9 : Spectres théoriques vibrationnelles des clusters $C_2B_{10}H_{10}X_2$, obtenues en méthode DFT/B3LYP//6-311G*.

En examinant les spectres vibrationnels des quatre espèces étudiés, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

-Pour l'espèce 2.4-F₂,1.12-C₂B₁₀H₁₀F₂: nous constatons la présence de quatre pics avec des intensités assez importantes. Le premier pic apparaît à 988.75 cm⁻¹ avec une intensité de 78.5 km.mol⁻¹ correspondant à la déformation de la cage, le plus répondeur du à la déformation de l'angle B-C-B, un deuxième pic près de 1225.76 cm⁻¹ et d'intensité de 90.7 km.mol⁻¹ qui correspond à la déformation de l'angle F-B-B. Autour de 2688.78 cm⁻¹) se trouve plusieurs pics dont le plus important a une intensité de 134.8 km mol⁻¹ qui sont attribués aux modes d'élongation des liaisons B-H. En fin, les derniers pics correspondent à l'élongation indépendante des liaisons C-H le premier se trouve à 3466.78 cm⁻¹ d'intensité de 41.9 km.mol⁻¹ correspondant à l'élongation de la liaison C₁-H₁₃, le deuxième situé à 3472.33 cm⁻¹ d'intensité de 32.7 km mol⁻¹ correspondant à l'élongation de C₁₂-H₂₄.

-Pour l'espèce 2.4-(OH)₂,1.12-C₂B₁₀H₁₀(OH)₂: nous constatons la présence d'un pic à 303.86 cm⁻¹ d'intensité de 71.4 km mol⁻¹ qui correspond à la déformation de l'angle H-O-B, aux environs de 1037.28 cm⁻¹ avec une intensité de 289.4 km mol⁻¹ déformation de la cage la plus remarquable et due à l'angle B-C-B. Un autre pic plus intense est attribué à la déformation hors du plan de la cage enregistré à 1254.38 cm⁻¹ d'intensité de 262.3 km mol⁻¹ due à la déformation de l'angle O-B-C. Autour de 2768.52 cm⁻¹, un pic d'une intensité égal à 147 km mol⁻¹ qui à la fréquence d'élongation de la liaison B-H. A proximité de ce pic, deux autres pics moins intenses sont rencontrés à 3256.86, et 3252.7 cm⁻¹ d'intensités respectives de 100.7 et 56.1 km mol⁻¹. D'autres pics moins intenses correspondent à l'élongation des liaisons C-H sont enregistrés à (0.8, 2.1 km mol⁻¹). Enfin, un pic à 3726.31 cm⁻¹ d'une intensité égal à 70.6 km mol⁻¹, et un autre à 3728.57 cm⁻¹ d'intensité de 63.9 km mol⁻¹ correspondent à l'élongation indépendante des liaisons O₁₄-H₂₅, et O₁₆-H₂₆ respectivement.

-Pour l'espèce 2.3-(NH₂)₂,1.7-C₂B₁₀H₁₀(NH₂)₂: nous constatons cinq modes de déformation angulaires; le premier imaginaire à -300.82 cm⁻¹ d'intensité de 3003.3 km mol⁻¹ correspond à la déformation de l'angle H-N-B, trois pics réels enregistrés à 1065.30 cm⁻¹, 1274.82 cm⁻¹, et 1330.27 cm⁻¹ avec des intensités respectives de 40.4 km mol⁻¹, 93.3 km mol⁻¹, 270.8 km mol⁻¹ correspondent tous à la déformation des angles B-C-B, N-B-B, et N-B-C respectivement. La dernière déformation angulaire du groupement NH₂ est enregistrée à 1628.96 cm⁻¹ d'une intensité égale à 152 km mol⁻¹. Un autre pic d'une plus intensité évaluée à 219 km mol⁻¹ se trouve à 2754.61 cm⁻¹ est attribué à l'élongation des liaisons B-H. Les derniers pics correspondent à l'élongation de la liaison N-H symétrique à 3607.18 cm⁻¹ et d'une intensité égale à 48.3 km mol⁻¹, l'élongation asymétrique se trouve à 3705.94 cm⁻¹ avec une intensité égale à 50.9 km mol⁻¹.

- pour l'espèce 2.9-(NO₂)₂,1.12- C₂B₁₀H₁₀(NO₂)₂: Des pics plus intenses correspondent à la déformation angulaires des angles O-N-O, B-C-B, O-N-B, et O-N-B qui apparaissent à 750.49 cm⁻¹, 1185.79 cm⁻¹, 1364.51 cm⁻¹, et 1391.71 cm⁻¹ d'intensités respectives 107.1 km.mol⁻¹, 54.5 km.mol⁻¹, 114 km.mol⁻¹, et 303.3 km.mol⁻¹. D'autres pics qui correspondent à l'élongation des liaisons B-H sont observés à 2797.7 cm⁻¹ et 2799.66 cm⁻¹ d'intensités respectives de 92.1 km.mol⁻¹ et 86.5 km.mol⁻¹. Enfin, le dernier pic correspondant à l'élongation asymétrique des liaisons C-H se trouve à 3265.96 cm⁻¹.

VII. Conclusion :

Cette étude nous a permis la détermination des positions favorables à la substitution basique par des bases fortes F⁻, OH⁻ et NH₂⁻ sur les trois isomères o-, m-, et p-carborane. Les différentes substitution se fait impérativement sur les atomes de bore en positions 2/4 dans le cas de l'isomère para, et sur celles ayant des charges fortement positives en l'occurrence 3/6, et 2/3 pour l'ortho, et le méta respectivement. En revanche pour le substituant NO₂⁻, les positions favorables à la substitution sont 5/7, 2/9, et 2/9 pour les isomères ortho, méta, et para respectivement. L'analyse des longueurs de liaisons de la cage des espèces étudiées a permis de classer ces substituants selon l'ordre croissant de la donation électronique comme suit : F⁻ < OH⁻ < NH₂⁻. Cependant, un groupement attracteur d'électrons NO₂⁻ provoque un raccourcissement prépondérant des longueurs des liaisons de la cage.

La contraction et la décontraction de la cage ont été aussi examinées par les valeurs des composantes des moments quadripolaires, dont lesquels une contraction selon l'axe XX est toujours observée pour les trois isomères du cluster 1.2, 1.7, et 1.12-C₂B₁₀H₁₀(NO₂)₂, cependant des décontractions de la cage ont été observées pour les trois isomères des espèces C₂B₁₀H₁₀F₂, C₂B₁₀H₁₀(OH)₂, et C₂B₁₀H₁₀(NH₂)₂. Nos calculs ont montré aussi que le moment dipolaire est aussi affecté par la substitution, et il demeure nul quand les substituants et les atomes de carbone sont en positions diagonaux l'un par rapport à l'autre.

Les diagramme orbitalaire pour les quatre espèces étudiés montrent la diminution de l'écart énergétique HOMO/LUMO dans le sens décroissant des substituants F⁻ > OH⁻ > NH₂⁻ > NO₂⁻. Le transfert électronique provoque une disparité de la densité électronique, ce qui suggère d'autres sites d'attaques. Enfin Les calculs des fréquences des modes normaux de vibration des espèces les plus stables ont été effectués pour déterminer les différents états stationnaires

Références

- [1]. Axel Herzog, Carolyn B. Knober and M. Frederick Hawthorne, *Angew. Chem.*, 37, 1552, (1998).
- [2]. Wei Jiang, Carolyn B. Knober, Mark D. Mortimer, and M. Frederick Hawthorne, "A Camouflaged Icosahedral Carborane", *Angew. Chem.*, 34, 1332, (1995).
- [3]. Toralf peymann, Axel Herocz, Carolyn B. Knobler, and M. Fredrick Hawthorne, "Aromatic Polyhedral hydroxyborates: bridging Boron Oxides and Boron Hydrides", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38(8), 1061, (1999).
- [4]. R. Hohhman, W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 63, 3489, (1962).
- [5]. L. I. Zakharkin, V. I. Kalinin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk.* 7, 1311, (1965).
- [6]. Y. Endo, Y. Taoda, *Tetrahedron Lett.* 40, 9073, (1990).
- [7]. N. T. Anh, *Introduction a la chimie moléculaire*, Ellipse, Parie, 73, 64, (1994).
- [8]. J. P. Bayle, J. M. Péchiné, *chimie organique*, Ellipse, Parie, 20, 21, (1995).
- [9]. P. Chaquin, *Manuel de chimie théorique*, Ellipse, Parie, 36, (2000).
- [10]. G. Decodts. *Les Bases De La Chimie Organique*, Ellipse, Parie, 24, 25, (1992).
- [11]. J-P.Bayle, J-M.Péchiné, *Chimie organique*, Ellipse, Parie, 102, (1995).
- [12]. S. E. Bouaoud, B. Zouchoune, *Notion de chimie de l'atome aux complexes métalliques*, 193, (2002).
- [13]. T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szmanski, *Inorg. Chem.* 2, 1089 (1963).

Chapitre IV

Effet des bases faibles sur la cage des carboranes

I. Introduction:

Il est bien connu que la chimie des carboranes n'est pas bien développée en tant qu'analogues au carbone du à la présentation de groupes fonctionnels de l'atome de bore dans la cage carborane. Le carborane B-halogéné pourrait être une excellente source de nouveaux B-dérivés. [1]

Les closo-boranes se considèrent comme des espèces aromatiques tri-dimensionnelles, [2] possédant un ensemble d'orbitales moléculaires de symétrie π . [3] Pour cette raison des efforts ont été effectués pour étudier les interactions électroniques dans les dérivés à 12-sommets. [4] En revanche, les expériences ont démontré que le carborane à 12-sommets est complètement inefficace comme élément structural des matériaux optique non linéaire NLO (en anglais non linear optical material). [5,6] Des calculs récents ont montré, que le carborane substitué par des substituants donneurs ou accepteurs d'électrons, peut agir en tant que conducteur d'électrons [7].

De ce fait des calculs ont été effectués sur des isomères du cluster $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$ (1.2- $C_2B_{10}H_{10}X\equiv Y$, 1.7- $C_2B_{10}H_{10}X\equiv Y$, 1.12- $C_2B_{10}H_{10}X\equiv Y$) en utilisant les niveaux théoriques B3LYP/6-31G, et B3LYP/6-31G*, afin de déterminer les positions favorables à des attaques par des bases faibles, [8] choisissant à titre d'exemple $C\equiv C^{2-}$, $C\equiv O$, $N\equiv N$ et $C\equiv N$. Notons que ces substituants appartiennent à la catégorie des ligands σ -donneur, et π -accepteur [9]

Comme-ci noté dans le chapitre (II) les charges nettes de Mulliken calculées au niveau de la base 6-31G, ont montrés que les sites ayant de faibles charges positives sont localisées sur les atomes de bore (9/12) de l'o-carborane (C_{2v}), (5/12) du m-carborane (C_{2v}), tandis que pour le p-carborane, tous les atomes du bore possèdent des charges positives identiques. Cependant la base de calcul 6-31G* a donnée d'autres sites qui sont 8/10 pour ortho, et 9/10 pour méta. De ce fait on doit donc examiner les deux positions obtenues pour chaque isomère 9/12, et 8/10 pour ortho. 5/12, et 9/10 pour méta.

II.1. Etude de la stabilité des isomères du cluster $1.2-C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$

La substitution de deux atomes d'hydrogène dans le cluster $1.2-C_2B_{10}H_{12}$ par des substituants faiblement basiques conduit aux deux isomères $9,12-X\equiv Y, 1.2-C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$, et $8,10-X\equiv Y, 1.2-C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$ nommés (1A), et (2A) respectivement, tels que ($X\equiv Y$: $C\equiv C^{2-}$, $N\equiv N$, $C\equiv O$, $C\equiv N^+$). Les deux isomères du cluster $1.2-C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$ sont représentés sur la figure 1.

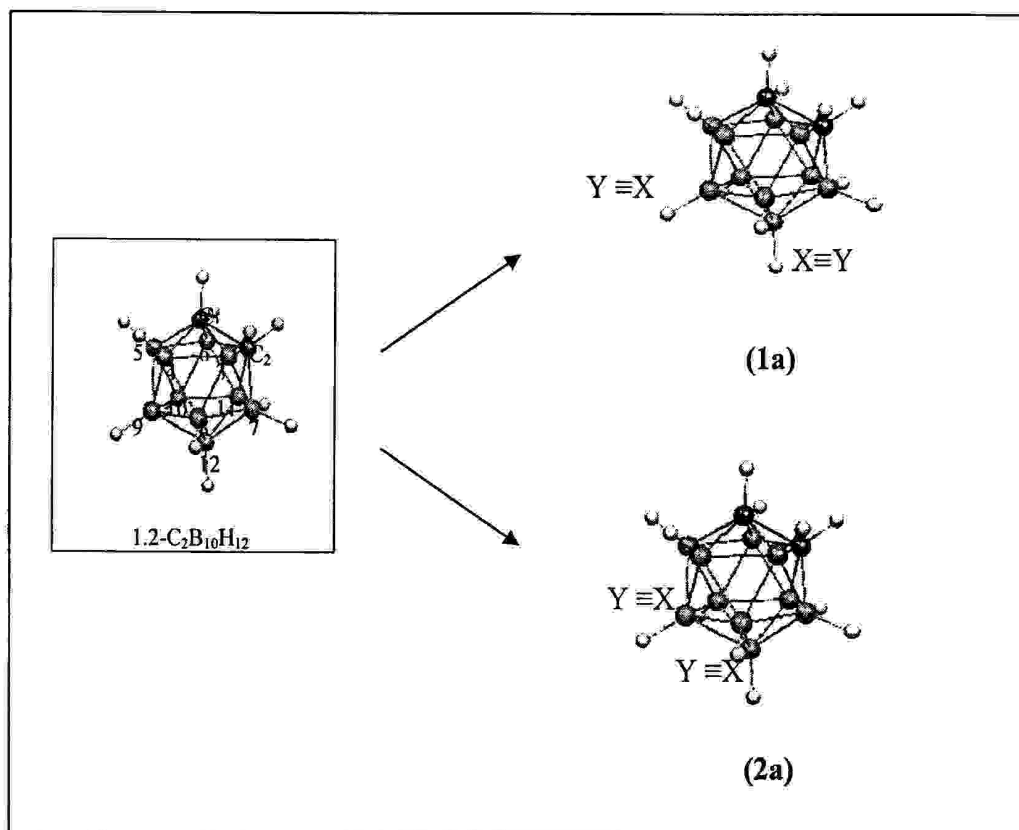


Figure 1 : Différents isomères du cluster $1.2-C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$

L'étude de la stabilité de ces isomères ce fait par l'évaluation des énergies relatives, nous donnons les énergies relatives des deux espèces étudiées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Energies relatives en kcal.mol^{-1} des isomères du cluster $1.2-C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$, calculées en méthode B3LYP/6-31G*.

	$X\equiv Y: C\equiv C^{2-}$	$X\equiv Y: N\equiv N$	$X\equiv Y: C\equiv O$	$X\equiv Y: C\equiv N^+$
(1a)	12.04	8.03	5.07	0
(2a)	0	0	0	0.13

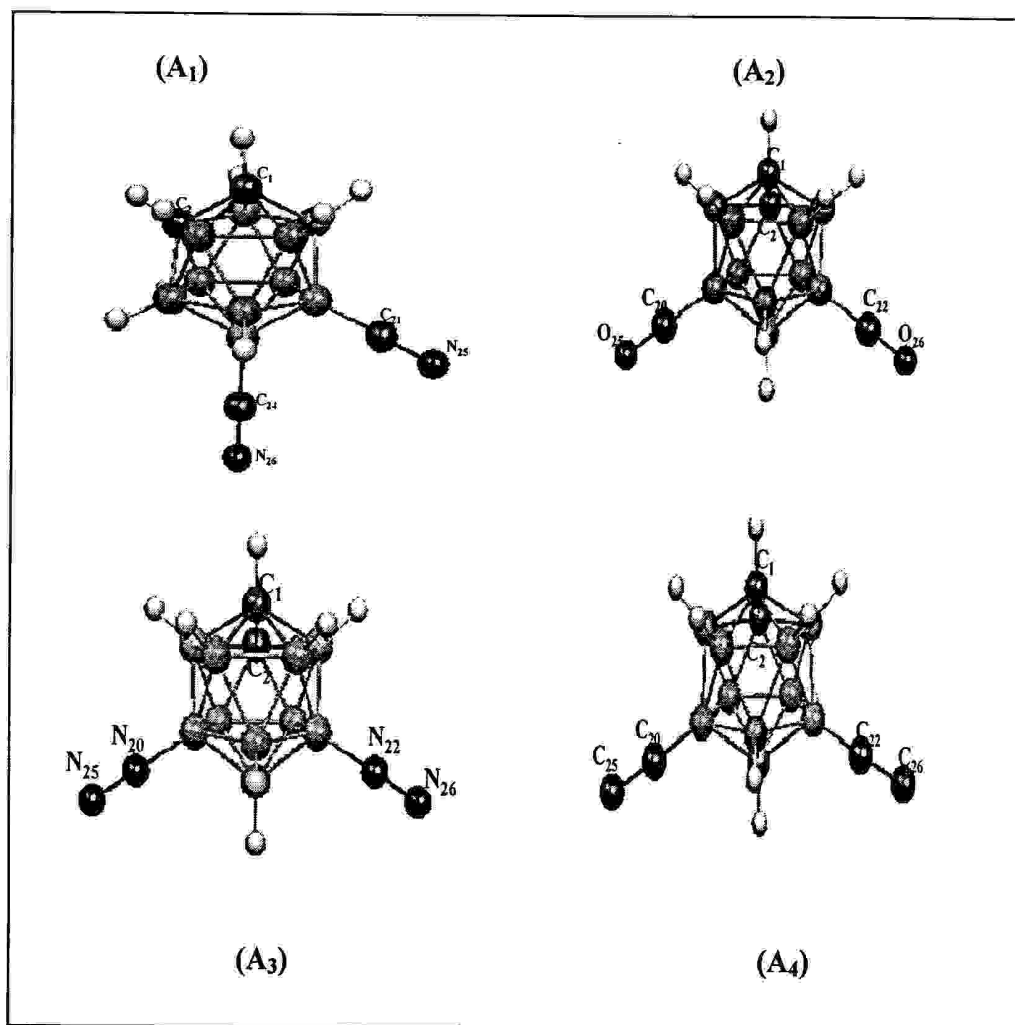
En supervisant les énergies relatives des deux isomères 1a et 2a pour les espèces substituées par $X\equiv Y$: $C\equiv C^{2-}$, $N\equiv N$, et $C\equiv O$, on constate que l'isomère 2a: 8,10- $X\equiv Y$,1.2- $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$ est constamment le plus stable. Tandis que l'isomère 1a: 9,12- $X\equiv Y$,1.2- $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$ est favorisé par une faible différence d'énergie de $0.143 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport à l'isomère 2a pour le cas du substituant $X\equiv Y$: $C\equiv N^-$.

Nous représentons par la suite les structures et les propriétés électroniques pour les espèces les plus stables 1a pour $X\equiv Y$: $C\equiv N^-$ et 2a pour $X\equiv Y$: $C\equiv C^{2-}$, $N\equiv N$, et $C\equiv O$.

II. 2. Structures et propriétés électroniques:

II. 2. 1. Longueurs de liaisons:

La substitution basique de deux atomes d'hydrogène dans le cluster 1.2- $C_2B_{10}H_{12}$ par les substituants ($X\equiv Y$: $C\equiv C^{2-}$, $N\equiv N$, $C\equiv O$, et $C\equiv N^-$), conduit aux espèces stables ayant la formule 9,12- $X\equiv Y$,1.2- $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$ pour $X\equiv Y$: $C\equiv N^-$, et 8,10- $X\equiv Y$,1.2- $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$ pour $X\equiv Y$: $C\equiv O$, $N\equiv N$, et $C\equiv C^{2-}$, nommés respectivement A_1 , A_2 , A_3 , et A_4 . Notons qu'ils possèdent le même compte électronique de 50 EVC, ayant des charges formelles 0, +2, +2, et -2 respectivement, et la même symétrie C_s .



(A₁): [9,12-C≡N,1.2-C₂B₁₀H₁₀(C≡N)₂] (A₃): [8,10-N≡N,1.2-C₂B₁₀H₁₀(N≡N)₂]²⁺
 (A₂): [8,10-C≡O,1.2-C₂B₁₀H₁₀(C≡O)₂]²⁺ (A₄): [8,10-C≡C,1.2-C₂B₁₀H₁₀(C≡C)₂]²⁺

Figure2: Structure des espèces les plus stables A₁, A₂, A₃, A₄.

L'optimisation des géométries des espèces A₁, A₂, A₃, et A₄ de symétrie C_s au moyen de la méthode B3LYP avec les deux bases 6-31G, 6-31G* mène aux résultats regroupés dans le Tableau (2). Nous essayerons d'étudier l'effet de la polarisation des électrons sur les distances interatomiques, et aussi les effets des substituants sur la cage cluster en comparaison avec l'o-carborane.

Tableau 2 : Distances interatomiques en Å des quatre espèces (A₁): C₂B₁₀H₁₀(CN)₂, (A₂): C₂B₁₀H₁₀(CO)₂, (A₃): C₂B₁₀H₁₀(N₂)₂, et (A₄): C₂B₁₀H₁₀(C₂)₂ calculées en méthode B3LYP/6-31G, 6-31G*, ordre de variation entre crochets.

Distance	Composés											
	(A ₄): C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (C ₂) ₂		(A ₃): C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (N ₂) ₂		(A ₂): C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (CO) ₂		(A ₁): C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (CN) ₂		o-carborane			
	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*		
C ₁ -C ₂	1.635[1.1%]	1.616	1.671[2.5%]	1.648	1.668[2.2%]	1.644	1.647[0.1%]	1.626	1.646			
C ₁ -B _{P1}	1.729	1.711	1.726[0.3%]	1.709	1.728	1.710	1.727[0.2%]	1.709	1.729			
B ₁₂ -B _{P2}	1.817[2%]	1.805	1.805[0.8%]	1.794	1.810[1.3%]	1.799	1.803[0.6%]	1.792	1.797			
C ₂ -B _{P1}	1.752[0.9%]	* 1.728	1.734[0.9%]	1.714	1.734[0.9%]	1.714	1.745[0.2%]	1.722	1.743			
B _{P1} -B _{P1}	1.791	1.777	1.818[2.1%]	1.802	1.819[2.2%]	1.804	1.798[0.1%]	1.783	1.797			
B _{P2} -B _{P2}	1.843[4.4%]	1.828	1.787[1.2%]	1.774	1.793[0.6%]	1.793	1.805[0.6%]	1.793	1.799			
B _{P1} -B _{P2}	1.806[1.8%]	1.793	1.799[1.1]	1.788	1.803[1.5%]	1.791	1.787[0.1%]	1.776	1.788			
C ₂ -B _{P2}	1.709[1.1%]	1.694	1.718[0.4%]	1.704	1.720[0.6%]	1.706	1.709[0.5%]	1.695	1.714			
C ₁ -B ₁₂	3.238[1.4%]	3.212	3.290[3.8%]	3.267	3.292[4%]	3.268	3.249[1.1%]	3.222	3.252			
C-H	1.080	1.084	1.084[0.4%]	1.087	1.084[0.4%]	1.087	1.080	1.083	1.080			
B-H	1.186[0.5%]	1.191	1.175[0.6%]	1.179	1.175[0.6%]	1.179	1.178[0.3%]	1.182	1.181			
C≡C	1.266	1.256	-	-	-	-	-	-	-			
B-C	1.500	1.505	-	-	-	-	-	-	-			
N≡N	-	-	1.117	1.105	-	-	-	-	-			
B-N	-	-	1.517	1.530	-	-	-	-	-			
C≡O	-	-	-	-	1.140	1.123	-	-	-			
B-C	-	-	-	-	1.547	1.566	-	-	-			
C≡N	-	-	-	-	-	-	1.174	1.162	-			
B-C	-	-	-	-	-	-	1.532	1.543	-			

En supervisant les distances interatomiques dans les quatre espèces étudiées, on constate que l'ajout des fonctions de polarisation à la base 6-31G conduit à l'augmentation des longueurs des liaisons périphériques C-H, B-H, B-C, et B-N, et à la diminution de toutes les liaisons de la cage, ainsi que les liaisons C≡N, N≡N, C≡O, et C≡C.

Comparant maintenant les valeurs des longueurs de liaisons dans les quatre espèces (A₁), (A₂), (A₃), et (A₄) avec celles de l'o-carborane, nous pouvons titrer les conclusions suivantes :

- pour (A₄) : [8.10-C₂,1.2-C₂B₁₀H₁₀(C₂)₂]²⁻ : nous observons des allongements considérables des longueurs de liaisons B_{P1}-B_{P2}, B₁₂-B_{P2}, et B_{P2}-B_{P2}, de l'ordre de 1.8%, 2%, et 4.4% respectivement. Cependant des raccourcissements remarquables de l'ordre de 1.1%, 1.1%, et 1.4% sont observés pour les longueurs de liaisons C₁-C₂, C₂-B_{P2}, et C₁-B₁₂.

-Pour (A₃) [8.10-N₂,1.2-C₂B₁₀H₁₀(N₂)₂]²⁺ : Nous constatons des allongements notables des longueurs de liaisons B_{P1}-B_{P1}, C₁-C₂, et C₁-B₁₂ de l'ordre de 2.1%, 2.5%, et 3.8% respectivement. Ainsi des raccourcissements assez importants des longueurs de liaisons B_{P2}-B_{P2} de l'ordre de 1.2% sont à noter.

-Pour (A₂) [8.10-CO,1.2-C₂B₁₀H₁₀(CO)₂]²⁺ : Nous remarquons des allongements considérables des liaisons C₁-C₂, B_{P1}-B_{P1}, et C₁-B₁₂ de l'ordre de 2.2%, 2.2%, et 4% respectivement. Cependant de faibles raccourcissements de l'ordre de 0.9% sont enregistrés pour les liaisons C₂-B_{P1}.

-En fin Pour (A₁) 9.12-CN,1.2-C₂B₁₀H₁₀(CN)₂ : De très faibles variations sont observées pour toutes les longueurs de liaisons de la cage, ainsi qu'un faible allongement de l'ordre de 0.6% pour B₁₂-B_{P2}, et B_{P2}-B_{P2}, et de faibles raccourcissements des liaisons C₁-B₁₂ de l'ordre de 0.5% sont enregistrés.

II. 2. 2. Charges nettes de Mulliken, moments polaires et composition électronique

Les valeurs des charges nettes de Mulliken, et les moments polaires obtenus pour les quatre espèces étudiées du cluster 1.2-C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂ en méthode B3LYP/6-31G sont rassemblées dans le Tableau 3.

L'analyse des charges nettes de Mulliken des espèces (A₁), (A₂), (A₃), et (A₄), montre que le transfert d'électrons des atomes de bore liés aux substituants vers les atomes de carbone pour les espèces (A₁), (A₂), et (A₃), et aussi vers les atomes des substituants dans les espèces (A₁), (A₃), et (A₄), provoque une certaine disparité de charges sur le reste des atomes de bore de la cage. En effet, nous constatons une augmentation des charges positives sur les atomes 3/6

pour les espèces (A₁), (A₂), et (A₃) traduisant un effet de donation. Cependant un effet de retrodonation est observé sur les atomes 9/12 dans les espèce (A₃), et (A₄), et sur les atomes 8/10 pour l'espèce (A₂).

Tableau 3 : Charges nettes de Mulliken, moments dipolaire totale μ_{TOT}/D , composantes d'axes principales du moment quadripolaires, $Q_{ii}/D\text{\AA}$ des quatre espèces $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$, $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2$, $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2$, et $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2$ obtenues avec B3LYP/6-31G.

(A ₄) $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2$	(A ₃) $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2$	(A ₂) $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2$	(A ₁) $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$	ortho- carborane
C ₁ -0.515	C ₁ -0.574	C ₁ -0.571	C ₁ -0.546	C ₁ -0.541
C ₂ -0.515	C ₂ -0.574	C ₂ -0.572	C ₂ -0.546	C ₂ -0.541
B ₃ 0.098	B ₃ 0.161	B ₃ 0.185	B ₃ 0.126	B ₃ 0.123
B ₄ 0.091	B ₄ 0.079	B ₄ 0.097	B ₄ 0.077	B ₄ 0.087
B ₅ 0.091	B ₅ 0.079	B ₅ 0.097	B ₅ 0.077	B ₅ 0.087
B ₆ 0.098	B ₆ 0.161	B ₆ 0.185	B ₆ 0.126	B ₆ 0.123
B ₇ 0.091	B ₇ 0.079	B ₇ 0.098	B ₇ 0.077	B ₇ 0.087
B ₈ 0.151	B ₈ 0.322	B ₈ 0.027	B ₈ 0.061	B ₈ 0.079
B ₉ 0.053	B ₉ 0.024	B ₉ 0.068	B ₉ 0.189	B ₉ 0.027
B ₁₀ 0.151	B ₁₀ 0.322	B ₁₀ 0.027	B ₁₀ 0.061	B ₁₀ 0.079
B ₁₁ 0.091	B ₁₁ 0.079	B ₁₁ 0.098	B ₁₁ 0.077	B ₁₁ 0.087
B ₁₂ 0.051	B ₁₂ 0.024	B ₁₂ 0.067	B ₁₂ 0.188	B ₁₂ 0.027
C ₂₀ , C ₂₂ -0.290	N ₂₀ , N ₂₂ -0.106	C ₂₀ , C ₂₂ 0.318	C ₂₁ , C ₂₄ -0.051	-
C ₂₅ , C ₂₆ -0.436	N ₂₅ , N ₂₆ 0.214	O ₂₅ , O ₂₆ -0.022	N ₂₅ , N ₂₆ -0.235	-
μ_{TOT} 15.069	μ_{TOT} 0.949	μ_{TOT} 1.731	μ_{TOT} 10.836	μ_{TOT} 4.290
Q_{xx} = -118.778	Q_{xx} = -69.937	Q_{xx} = -69.711	Q_{xx} = -106.688	Q_{xx} = -80.98
Q_{yy} = -120.616	Q_{yy} = -68.984	Q_{yy} = -69.241	Q_{yy} = -107.621	Q_{yy} = -78.37
Q_{zz} = -241.379	Q_{zz} = -40.276	Q_{zz} = -44.983	Q_{zz} = -96.518	Q_{zz} = -73.07

Examinant le moment dipolaire pour les quatre espèces étudiées, qui sont consignés dans le Tableau 3, nous constatons qu'il augmente dans les espèces $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2^{2+}$, et $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$ traduisant de faibles caractères lipophile par rapport à l'o-carborane^[10], ce caractère augmente pour $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2^{2+}$, et $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2^{2+}$, associant de faibles moments dipolaires. La contraction et la décontraction de la cage sont aussi mises en évidence par un

calcul des composantes diagonales des moments quadripolaires. En effet, des moments quadripolaires considérables sont remarqués sur les composante YY, et ZZ indiquant la contraction de la cage, pour les deux espèces $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2^{2-}$, et $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$. Cependant des décontractions assez remarquables sont observées pour les espèces $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2^{2+}$, et $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2^{2+}$ selon les composantes ZZ.

La variation des niveaux d'énergies des quatre espèces étudiées, et des écarts énergétiques HOMO/LUMO comparés avec le o-carborane sont aussi observés à partir du diagramme orbitaire représentée sur la Figure 3.

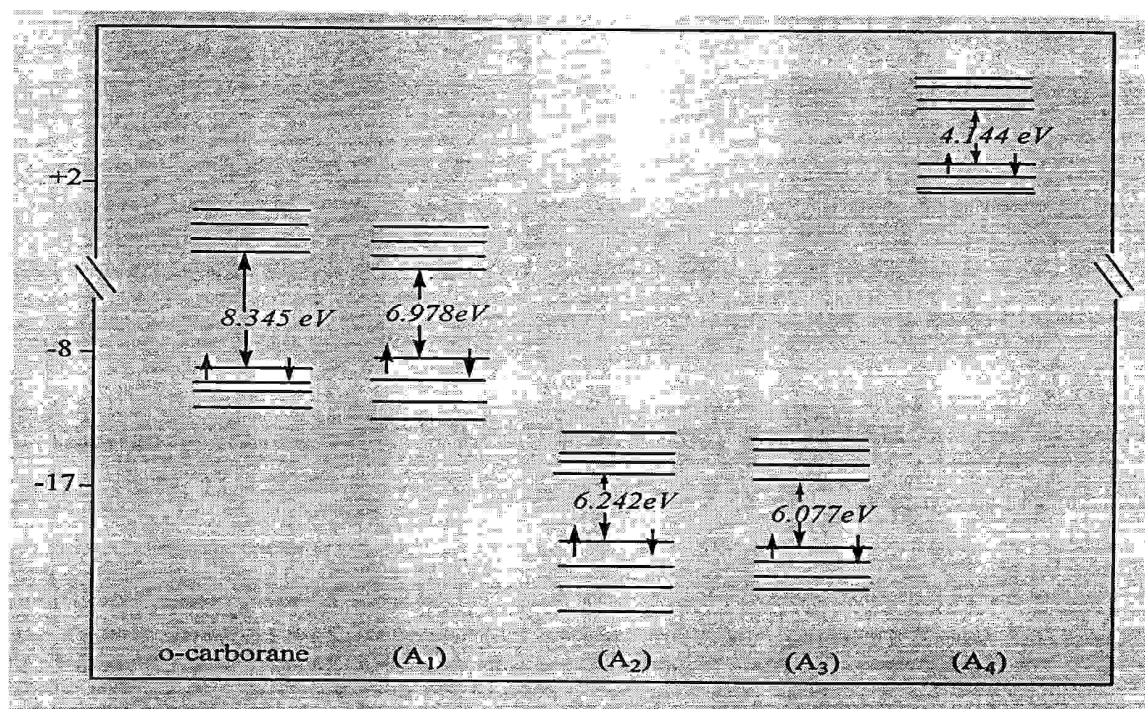


Figure 3 : Diagrammes orbitaires des quatre espèces étudiées obtenus par le niveau théorique B3LYP/6-31G* et comparés à celui de l'o-carborane.

Le diagramme orbitalaire³ présenté sur la figure ci-dessus, montre une légère augmentation de l'énergie de l'orbitale HOMO qui passe de -8.58 eV en o-carborane à -8.54 eV pour l'espèce A₁ : $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$, et elle devient importante en remontant jusqu'à 2.27 eV pour (A₄ : $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2^{2-}$). Cependant une diminution notable de l'énergie HOMO est enregistrée pour les espèces (A₂ : $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2^{2+}$, et A₃ : $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2^{2+}$, situées respectivement à -17.78, et -17.49 eV. Signalons aussi que les écarts HOMO/LUMO dans les trois espèces (A₁), (A₂), (A₃), sont importants traduisant une bonne stabilité de ces espèces. Ces écarts décroissent dans le sens suivant (A₁ > A₂ > A₃ > A₄).

III. 1. Etude de la stabilité des isomères du cluster 1.7-C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂ :

Les deux isomères du cluster 1.7-C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂ pour les cas où X≡Y : C≡N⁺, C≡O, N≡N, et C≡C²⁻ sont représentés sur la Figure 4, correspondent aux 5.12-X≡Y,1.7-C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂, et 9,10-X≡Y,1.7-C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂ notés (1b), et (2b) respectivement.

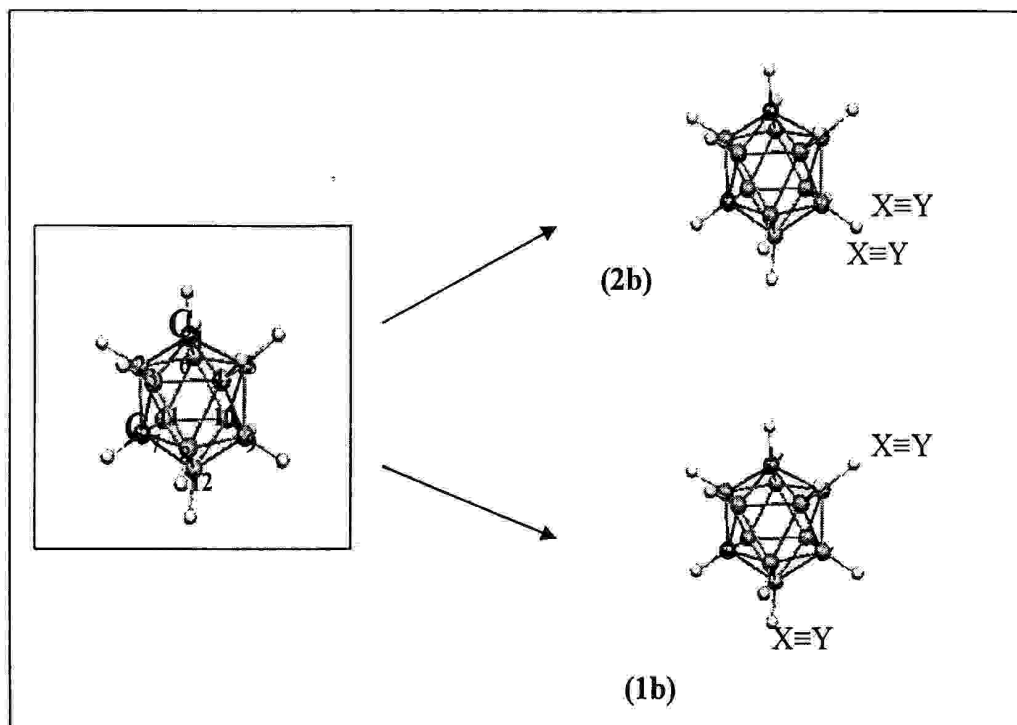


Figure 4 : Différents isomères du cluster 1.7-C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂

Pour évaluer la stabilité de ces isomères, on doit se référer aux énergies relatives de ces espèces. Qui sont regroupées dans le tableau 4.

Tableau 4: Energies relatives en kcal.mol⁻¹ des deux isomères du cluster 1.7-C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂, obtenues avec le niveau théorique B3LYP/6-31G*.

	X≡Y: C≡C ²⁻	X≡Y: N≡N	X≡Y: C≡O	X≡Y: C≡N ⁺
(1b)	0	1.71	3.42	0.74
(2b)	20.97	0	0	0

Du tableau ci-dessus, nous constatons que les isomères (2b) sont plus stables que les isomères (1b) pour les trois espèces C₂B₁₀H₁₀(N₂)₂²⁺, C₂B₁₀H₁₀(CO)₂²⁺, et C₂B₁₀H₁₀(CN)₂ la différence d'énergie est de 1.71 kcal.mol⁻¹, 3.42 kcal.mol⁻¹, et 0.74 kcal.mol⁻¹ respectivement.

Cependant l'espèce $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2^{2-}$ est plus stable quand les substituants sont en position 5/12 (isomère 1b).

III. 2. Structures et propriétés électroniques:

Les espèces les plus stables sont représentées sur la Figure (5) 9,10- $X\equiv Y$,1.7- $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$ pour $X\equiv Y : C\equiv N$, $C\equiv O$, $N\equiv N$ et 5.12- $X\equiv Y$,1.7- $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$, pour $X\equiv Y : C\equiv C$, nommés respectivement B_1 , B_2 , B_3 , et B_4 . Notons qu'ils possèdent le même compte électronique 50 EVC, et ayant des charges formelles respectives 0, 2+, 2+, et 2-.

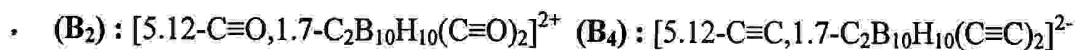
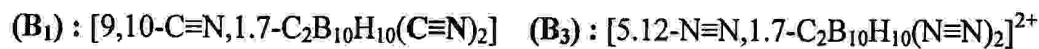
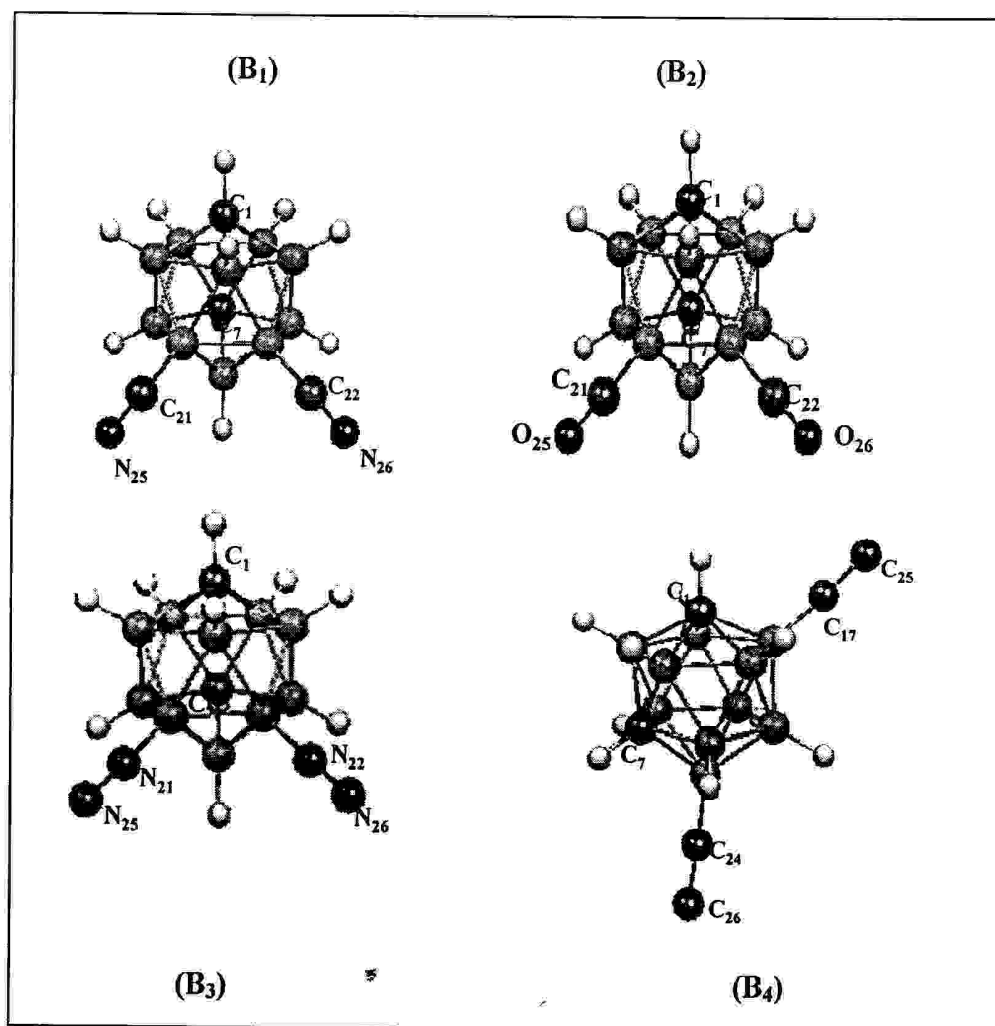


Figure 5: Structure des molécules les plus stables B_1 , B_2 , B_3 , B_4 .

III. 2. 2. Longueurs de liaisons:

L'optimisation des géométries de ces espèces ayant la même symétrie C_{1v} , en utilisant le niveau théorique B3LYP/6-31G, 6-31G* mène aux résultats d'optimisation regroupés dans le Tableau 5.

Les résultats consignés dans le tableau ci-dessus montre que l'ajout des fonctions de polarisation à la base 6-31 G conduit à une diminution de toutes les longueurs de liaisons de la cage, ainsi que les liaisons $C\equiv C$, $C\equiv O$, $C\equiv N$, et $N\equiv N$, et tend à augmenter les longueurs de liaisons périphériques C-H, B-H, B-N, et B-C.

Si nous comparons les longueurs de liaisons dans chaque espèce avec celles du m-carborane en base 6-31G, nous tirons les conclusions suivantes :

-pour $5.12-C_2, 1.7-C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2^{2-}$: Nous constatons des allongements considérables des longueurs de liaisons $B_{12}-B_{P2}$, $B_{12}-C_7$, et C_1-B_{12} , de l'ordre de 5 %, 12.3%, et 13.3%. Cependant de faibles raccourcissements attribuée aux longueurs de liaisons C_7-B_{P1} de l'ordre de 0.6%.

-Pour $9.10-N_2, 1.7C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2^{2+}$: Nous observons des allongements assez considérables des liaisons $B_{12}-B_{P2}$, C_1-B_{P2} , et C_7-B_{P1} de l'ordre de 2.3%. Ainsi des raccourcissements assez importants de l'ordre de 1.7, 3.4% pour $B_{12}-C_7$, et C_1-B_{12} .

-Pour $9.10-CN, 1.7-C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$: des allongements considérables des liaisons $B_{P2}-B_{P2}$, et C_7-B_{P2} de l'ordre respectives de 1.6, et 2%, cependant des raccourcissements assez faibles sont observés pour les liaisons $B_{12}-C_7$ de l'ordre de 0.9%.

-En fin Pour $9.10-CO, 1.7-C_2B_{10}H_{10}(CO)_2^{2+}$: Nous enregistrons des allongements considérables de l'ordre de 3.8%, 2.3%, 2.8%, 1.7%, et 1.5% des longueurs de liaisons C_1-B_{12} , (C_7-B_{P1} et C_7-B_{P2}), $B_{12}-B_{P2}$, $B_{P1}-B_{P1}$, et $B_{P1}-B_{P2}$ respectivement et de faibles raccourcissements de l'ordre de 1.9% pour les liaisons $B_{12}-C_7$.

Tableau 5 : Distances interatomiques en Å des quatre espèces (B₁): C₂B₁₀H₁₀(CN)₂, (B₂): C₂B₁₀H₁₀(CO)₂, (B₃): C₂B₁₀H₁₀(N₂)₂, et (B₄): C₂B₁₀H₁₀(C₂)₂ calculées en méthode B3LYP/6-31G, 6-31G*, ordre de variation entre crochets.

Distance	Composés									
	(B ₁): C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (CN) ₂		(B ₂): C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (CO) ₂		(B ₃): C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (N ₂) ₂		(B ₄): C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (C ₂) ₂		m-carborane	
	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*
C ₁ -B _{P1}	1.720[0.2%]	1.705	1.727[0.5%]	1.711	1.727[0.5%]	1.711	1.727[0.5%]	1.737[1.5%]	1.719	1.722
B ₁₂ -C ₇	1.721[0.9%]	1.705	1.711[1.9%]	1.697	1.713[1.7%]	1.699	1.713[1.7%]	1.853[12.3%]	1.815	1.791
B ₁₂ -B _{P2}	1.800[0.9%]	1.788	1.819[2.8%]	1.805	1.814[2.3%]	1.801	1.814[2.3%]	1.841[5%]	1.825	1.730
B _{P1} -B _{P1}	1.795[0.1%]	* 1.779	1.811[1.7%]	1.793	1.809[1.5%]	1.792	1.809[1.5%]	1.811[1.7%]	1.794	1.782
B _{P2} -B _{P2}	1.801[1.6%]	1.789	1.890[0.4%]	1.776	1.782[0.3%]	1.768	1.782[0.3%]	1.792[0.7]	1.780	1.708
C ₇ -B _{P2}	1.728[2%]	1.712	1.731[2.3%]	1.715	1.731[2.3%]	1.714	1.731[2.3%]	1714 [0.6%]	1.700	1.794
B _{P1} -B _{P2}	1.789[0.7%]	1.778	1.797[1.5%]	1.786	1.792[1%]	1.781	1.792[1%]	1.793[1.1%]	1.783	1.785
C ₇ -B _{P1}	1.711[0.3%]	1.696	1.731[2.3%]	1.714	1.730[2.2%]	1.713	1.730[2.2%]	1.702[0.6%]	1.690	1.708
C ₁ -B ₁₂	3.252[0.3%]	3.229	3.287[3.8%]	3.263	3.283[3.4%]	3.261	3.283[3.4%]	3.382[13.3%]	3.346	3.249
C-H	1.081	1.084	1.085[0.4%]	1.088	1.084[0.3%]	1.088	1.084[0.3%]	1.081[0.1%]	1.033	1.081
B-H	1.177[0.3%]	1.181	1.174[0.6%]	1.179	1.174[0.6%]	1.179	1.174[0.6%]	1.186[0.6%]	1.191	1.180
B-C	1.531	1.541	-	-	-	-	-	-	-	-
C≡N	1.173	1.162	-	-	-	-	-	-	-	-
B-C	-	-	1.543	1.561	-	-	-	-	-	-
C=O	-	-	1.141	1.124	-	-	-	-	-	-
B-N	-	-	-	-	1.512	1.525	-	-	-	-
N≡N	-	-	-	-	1.118	1.106	-	-	-	-
B-C	-	-	-	-	-	-	1.489	-	1.496	-
C≡C	-	-	-	-	-	-	1.267	-	1.256	-

III. 2. 3. Charges nettes de Mulliken, moments polaires et composition électronique

L'analyse des charges nettes de Mulliken après interaction, ainsi que les moments polaires permet de prévoir quelques propriétés caractéristiques de ces espèces.

En supervisant les résultats du Tableau 6 des charges nettes de Mulliken, nous constatons l'augmentation des charges positives sur les atomes de bore 6/8/11, pour l'espèce (B₄), sur 9/10 dans l'espèce (B₃), et sur les atomes 5/12 dans l'espèce (B₁), traduisant un effet de donation. En fin pour l'espèce (B₂) nous observons la diminution de la charge positive sur l'atome de bore 9 ce qui traduit un effet de retrodonation. Notons que l'augmentation des charges négatives sur les atomes de carbone dans les espèces (B₁), (B₂), et (B₃) est du essentiellement au transfert de charge des atomes de bores 2/3 vers les orbitales vacantes des atomes de carbone.

Examinant les valeurs des moments dipolaire consignés dans le tableau 6, on constate l'augmentation du moment dipolaire dans les deux espèces $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2^{2-}$, et $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$ traduisant des faibles caractères lipophile par rapport au m-carborane, ce caractère augmente peu pour les espèces $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2^{2+}$, et $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2^{2+}$, qui sont associées par des faibles moments dipolaires. La contraction de la cage est observée selon les composantes d'axes XX, pour les deux espèces $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2^{2-}$, et $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$, et la décontraction selon les axes XX pour les espèces $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2$, et $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2$.

Tableau 6 : Charges nettes de Mulliken, moment dipolaire totale μ_{TOT}/D , composantes d'axes principales du moment quadripolaires, $Q_{ii}/D\text{\AA}$ des quatre espèces $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$, $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2$, $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2$, et $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2$ obtenues avec B3LYP/6-31G.

(B ₄) $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2$	(B ₃) $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2$	(B ₁) $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$	(B ₂) $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2$	m-carborane
C ₁ -0.621	C ₁ -0.680	C ₁ -0.655	C ₁ -0.679	C ₁ -0.637
B ₂ 0.152	B ₂ 0.166	B ₂ 0.163	B ₂ 0.170	B ₂ 0.153
B ₃ 0.152	B ₃ 0.166	B ₃ 0.163	B ₃ 0.170	B ₃ 0.153
B ₄ 0.114	B ₄ 0.092	B ₄ 0.093	B ₄ 0.108	B ₄ 0.101
B ₅ 0.088	B ₅ 0.088	B ₅ 0.066	B ₅ 0.126	B ₅ 0.050
B ₆ 0.113	B ₆ 0.092	B ₆ 0.093	B ₆ 0.108	B ₆ 0.101
C ₇ -0.621	C ₇ -0.680	C ₇ -0.656	C ₇ -0.679	C ₇ -0.637
B ₈ 0.113	B ₈ 0.092	B ₈ 0.093	B ₈ 0.108	B ₈ 0.101
B ₉ 0.071	B ₉ 0.322	B ₉ 0.212	B ₉ 0.052	B ₉ 0.077
B ₁₀ 0.071	B ₁₀ 0.322	B ₁₀ 0.212	B ₁₀ 0.052	B ₁₀ 0.077
B ₁₁ 0.113	B ₁₁ 0.092	B ₁₁ 0.093	B ₁₁ 0.107	B ₁₁ 0.101
B ₁₂ 0.087	B ₁₂ 0.088	B ₁₂ 0.067	B ₁₂ 0.127	B ₁₂ 0.050
C ₁₇ , C ₂₄ -0.259	N ₂₁ , N ₂₂ -0.112	C ₂₁ , C ₂₂ -0.053	C ₂₁ , C ₂₂ 0.316	
C ₂₅ , C ₂₆ -0.415	N ₂₅ , N ₂₆ 0.221	N ₂₅ , N ₂₆ -0.232	O ₂₅ , O ₂₆ -0.018	
$\mu_{TOT} = 12.206$	$\mu_{TOT} = 2.169$	$\mu_{TOT} = 9.305$	$\mu_{TOT} = 0.880$	$\mu_{TOT} = 2.690$
$Q_{xx} = -232.3138$	$Q_{xx} = -49.295$	$Q_{xx} = -112.947$	$Q_{xx} = -52.407$	$Q_{xx} = -80.89$
$Q_{yy} = -130.7389$	$Q_{yy} = -63.618$	$Q_{yy} = -110.718$	$Q_{yy} = -65.188$	$Q_{yy} = -73.14$
$Q_{zz} = -115.0211$	$Q_{zz} = -74.005$	$Q_{zz} = -88.904$	$Q_{zz} = -73.311$	$Q_{zz} = -77.80$

La variation des niveaux d'énergies des quatre espèces étudiées, est aussi à examiner par un diagramme orbitaire présenté sur la figure 6.

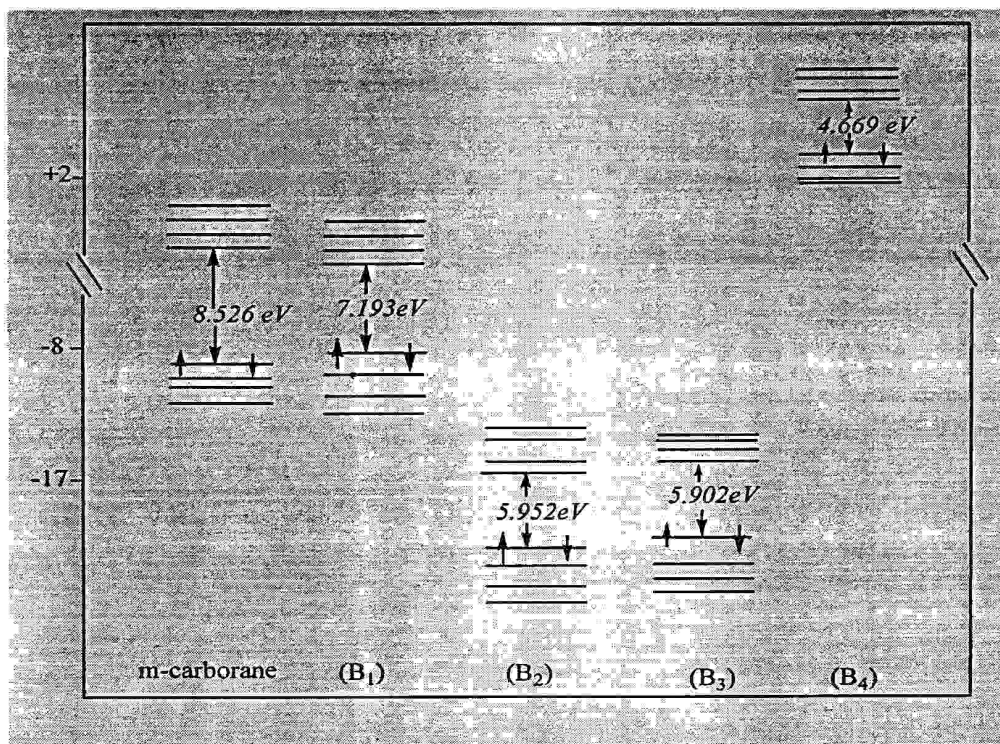


Figure 6: Diagrammes orbitaux des quatre espèces comparé avec m-carborane obtenus en méthode B3LYP/3-31G*.

Les mêmes constatations enregistrées dans le diagramme de l'o-carborane, à savoir la diminution de l'écart énergétique HOMO/LUMO selon l'ordre décroissant $B_1 > B_2 > B_3 > B_4$ la seule différence c'est que l'écart énergétique HOMO/LUMO augmente légèrement pour $X \equiv Y : CN^-, C_2^{2-}$, et diminue aussi peu pour $X \equiv Y : CO, N_2$. Traduisant ainsi leurs rôles assez similaires pour chaque couple.

IV. 1. Etude de la stabilité des isomères du cluster $1.12C_2B_{10}H_{10}X \equiv Y$:

Contrairement aux deux isomères o-, et m-carborane du cluster $C_2B_{10}H_{12}$, l'isomère p-carborane présente des charges positives identiques sur tous les atomes de bore. Nous essaierons donc de chercher les positions favorables, de ce fait nous devons tester plusieurs positions ayant des différents environnements, qui sont représentés sur la figure 7, nommés respectivement (1c), (2c), (3c), (4c), dont les quels la substitution est effectuée sur les positions 1.12, 2.3, 2.4, et 2.9.

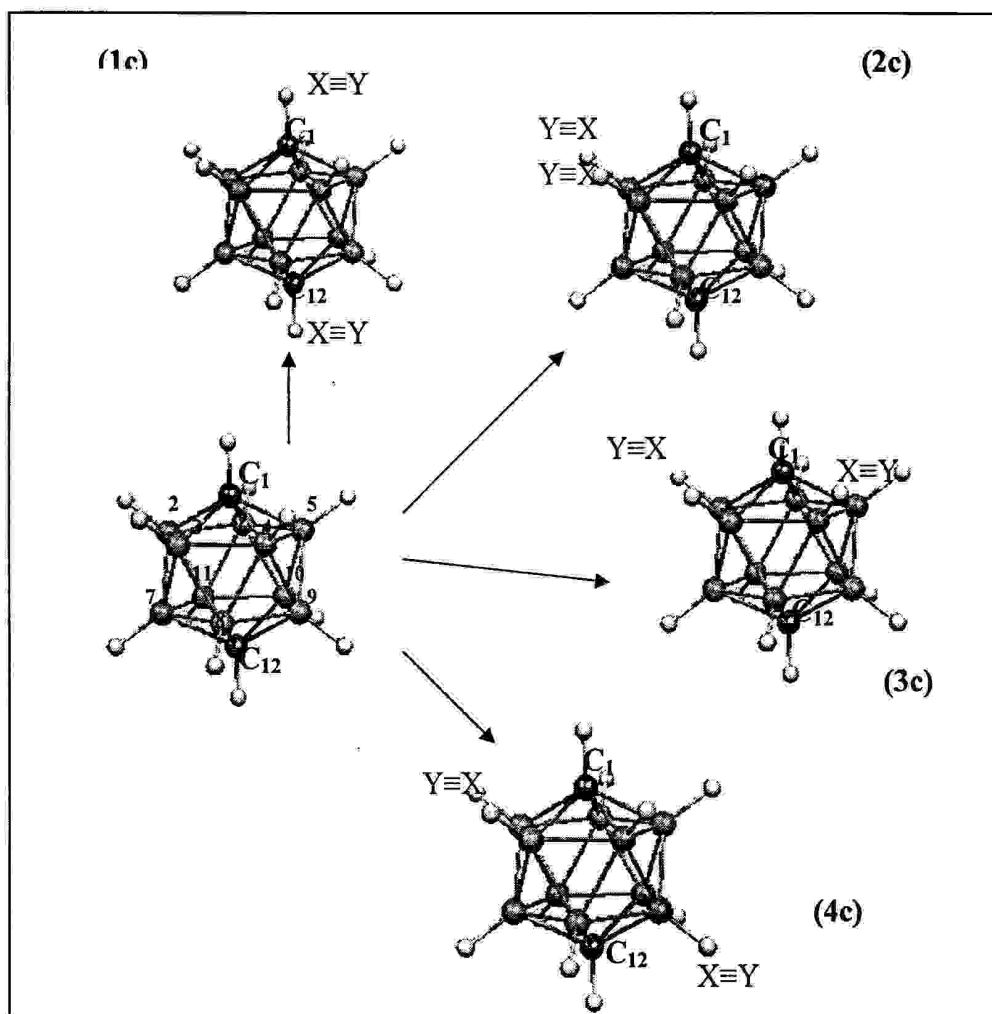


Figure 7: Différents isomères du cluster $1.12-C_2B_{10}H_{10}(X=Y)_2$.

Pour évaluer la stabilité de ces isomères pour chaque espèce donnée, nous devons se référer aux énergies relatives de ces espèces, qui sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Energies relatives en kcal.mol^{-1} des isomères du cluster $1.12-C_2B_{10}H_{10}(X=Y)_2$, calculées par le niveau théorique B3LYP/6-31G*.

	$X=Y: C \equiv C^{2+}$	$X=Y: N \equiv N$	$X=Y: C \equiv O$	$X=Y: C \equiv N^-$
(1c)	16.12	97.70	64.89	36.74
(2c)	14.20	14.22	13.14	1.01
(3c)	12.27	2.59	2.59	0.32
(4c)	0	0	0	0

En supervisant les énergies relatives des isomères du cluster $1.12-C_2B_{10}H_{10}(X=Y)_2$, nous constatons, que pour tous les cas des substituant, l'isomère (1c) est défavorable alors que (4c)

est l'isomère le plus stable la différence énergétique est de 16.12 kcal.mol⁻¹, 97.7 kcal.mol⁻¹, 64.89 kcal.mol⁻¹, et 36.74 kcal.mol⁻¹ en faveur de (4c) pour X≡Y: C≡C²⁻, N≡N, C≡O, C≡N⁻ respectivement. Nous représentons par la suite les structures et les propriétés électroniques des espèces les plus stables (4c).

IV. 2. Structures et propriétés électroniques :

Les calculs d'optimisation de géométries montre que, tous les substituants étudiés favorisent la position 2.9 dans les quelles ils seront en position para l'un par rapport à l'autre. Leurs géométries sont représentés sur la figure 8, nommés respectivement C₁, C₂, C₃, et C₄ pour X≡Y: C≡N⁻, C≡O, N≡N, et C≡C²⁻, notons qu'ils ont la même symétrie C_{2h}.

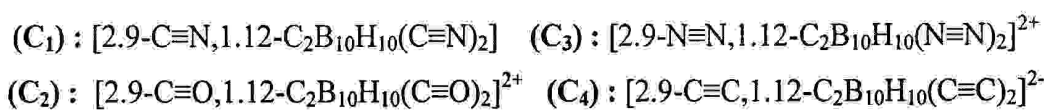
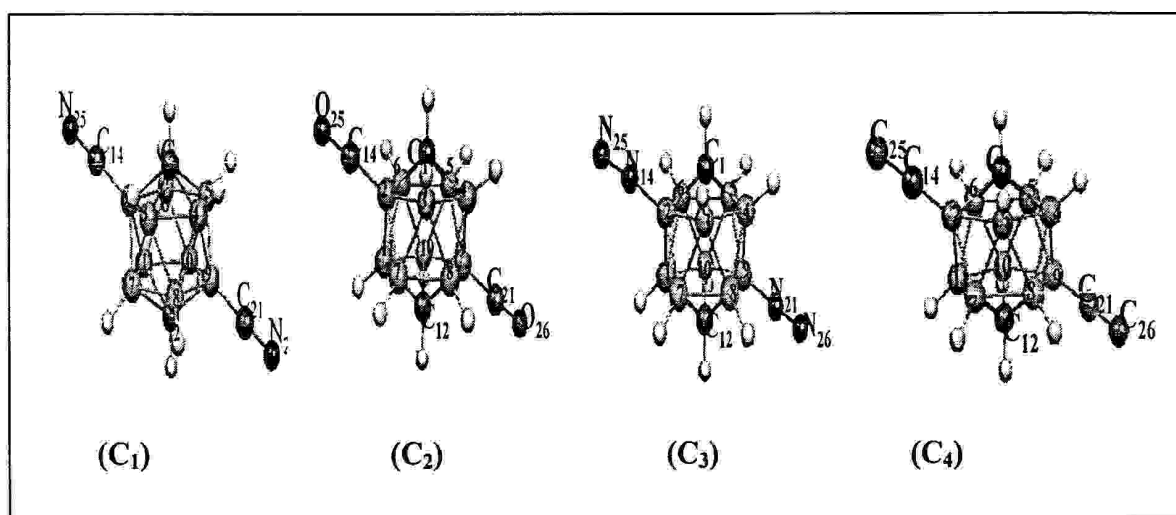


Figure 8: Structure des molécules les plus stables C₁, C₂, C₃, et C₄.

IV. 2. 2. Longueurs de liaisons:

L'optimisation de géométries des espèces C₁, C₂, C₃, et C₄ avec les symétries C_{2h} en méthode B3LYP/6-31G, 6-31G* conduit aux résultats regroupés dans le tableau 8 des distances interatomiques.

Tableau 8 : Distances interatomiques en Å des quatre espèces (C₁) : C₂B₁₀H₁₀(CN)₂, (C₂) : C₂B₁₀H₁₀(CO)₂, (C₃) : C₂B₁₀H₁₀(N₂)₂, et (C₄) : C₂B₁₀H₁₀(C₂)₂ calculées en méthode B3LYP/6-31G, 6-31G*, ordre de variation entre crochets.

Distance	Composés											
	(C ₁) : C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (CN) ₂		(C ₂) : C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (CO) ₂		(C ₃) : C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (N ₂) ₂		(C ₄) : C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (C ₂) ₂		p-carborane			
	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G
C ₁ -B _{P1}	1.726[0.2%]	1.710	1.733[0.9%]	1.717	1.732[0.8%]	1.717	1.738[1.4%]	1.720	1.724			
C ₁₂ -B _{P2}	1.726[0.2%]	1.710	1.733[0.9%]	1.717	1.732[0.8%]	1.717	1.738[1.4%]	1.720	1.724			
B _{P1} -B _{P1}	1.804[0.2%]	1.788	1.808[0.6%]	1.791	1.806[0.4%]	1.789	1.826[2.4%]	1.808	1.776			
B _{P2} -B _{P2}	1.804[0.2%]	* 1.788	1.808[0.6%]	1.791	1.806[0.4%]	1.789	1.826[2.4%]	1.808	1.802			
B _{P1} -B _{P2}	1.778[0.2%]	1.769	1.792[1.6%]	1.781	1.786[1%]	1.777	1.785[0.9%]	1.776	1.802			
C-H	1.081	1.084	1.085[0.4%]	1.088	1.085[0.4%]	1.088	1.081	1.084	1.179			
B-H	1.177[0.2%]	1.182	1.175[0.4%]	1.180	1.175[0.1%]	1.180	1.186[0.7%]	1.190	1.081			
C ₁ -C ₁₂	3.084[0.3%]	3.063	3.117[3.6%]	3.097	3.115[3.4%]	3.096	3.066[1.5%]	3.043	3.081			
B-C	1.528	1.539	1.550	1.571	-	-	-	-	-			
C-N	1.173	1.162	-	-	-	-	-	-	-			
C-O	-	-	1.139	1.123	-	-	-	-	-			
B-N	-	-	-	-	1.514	1.528	-	-	-			
N-N	-	-	-	-	1.117	1.105	-	-	-			
B-C	-	-	-	-	-	-	1.490	1.497	-			
C-C	-	-	-	-	-	-	1.266	1.256	-			

L'analyse des distances interatomiques consignés dans le tableau ci-dessus des quatre espèces C_1 , C_2 , C_3 , et C_4 , a permis de tirer les constatations suivantes :

-pour $[2.9-C\equiv N, 1.12-C_2B_{10}H_{10}(C\equiv N)_2]$: de faibles allongements de l'ordre de 0.2% attribué à toutes les liaisons de la cage, ainsi pour la distance C_1-C_{12} avec un ordre de 0.3%.

-Pour $[2.9-C\equiv O, 1.12-C_2B_{10}H_{10}(C\equiv O)_2]^{2+}$: un léger allongement de l'ordre de 0.9, 1.6 % est attribué aux de liaisons (C_1-B_{P1} , $C_{12}-B_{P2}$), et ($B_{P1}-B_{P2}$), il devient notable de l'ordre de 3.6% pour la distance C_1-C_{12} .

-Pour $[2.9-N\equiv N, 1.12-C_2B_{10}H_{10}(N\equiv N)_2]^{2+}$: des allongements de toutes les longueurs de liaisons de la cage, il devient assez considérable de l'ordre de 3.4% pour les liaisons $B_{P1}-B_{P2}$, et C_1-C_{12} .

-En fin Pour $[2.9-C\equiv C, 1.12-C_2B_{10}H_{10}(C\equiv C)_2]^{2-}$: des allongements considérables de l'ordre de 2.4% pour les liaisons $B_{P2}-B_{P2}$.

IV. 2. 3. Charges nettes de Mulliken moments polaires et composition électronique

Les charges nettes de Mulliken des quatre espèces étudiées, ainsi que les moments dipolaires et quadripolaires sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Examinant les résultats des charges nettes de Mulliken du tableau 9, nous constatons l'augmentation des charges positives sur les atomes de bore 3/6/8/10 dans l'espèce C_4 , sur les atomes 4/5/7/11 dans l'espèce C_2 , et sur les atomes 4/5/7/11 dans l'espèce C_1 , traduisant ainsi un effet de donation. Ce pendant pour l'espèce C_3 enregistre la diminution des charges positives sur les atomes 3/6/8/10 traduisant un effet de retrodonation.

Tableau 9: Charges nettes de Mulliken, moments dipolaire totale μ_{TOT}/D , composantes d'axes principales du moment quadripolaires, $Q_{ii}/D\text{\AA}$ des quatre espèces $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$, $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2$, $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2$, et $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2$ obtenues avec B3LYP/6-31G.

(C ₄) $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2$	(C ₃) $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2$	(C ₂) $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2$	(C ₁) $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$	p-carborane
C ₁ -0.640	C ₁ -0.669	C ₁ -0.662	C ₁ -0.673	C ₁ -0.658
B ₂ 0.098	B ₂ 0.429	B ₂ 0.154	B ₂ 0.259	B ₂ 0.100
B ₃ 0.123	B ₃ 0.069	B ₃ 0.083	B ₃ 0.086	B ₃ 0.100
B ₄ 0.096	B ₄ 0.097	B ₄ 0.121	B ₄ 0.102	B ₄ 0.100
B ₅ 0.096	B ₅ 0.097	B ₅ 0.121	B ₅ 0.102	B ₅ 0.100
B ₆ 0.123	B ₆ 0.069	B ₆ 0.083	B ₆ 0.086	B ₆ 0.100
B ₇ 0.096	B ₇ 0.096	B ₇ 0.121	B ₇ 0.102	B ₇ 0.100
B ₈ 0.123	B ₈ 0.069	B ₈ 0.083	B ₈ 0.086	B ₈ 0.100
B ₉ 0.098	B ₉ 0.429	B ₉ 0.154	B ₉ 0.259	B ₉ 0.100
B ₁₀ 0.123	B ₁₀ 0.069	B ₁₀ 0.083	B ₁₀ 0.086	B ₁₀ 0.100
B ₁₁ 0.096	B ₁₁ 0.097	B ₁₁ 0.121	B ₁₁ 0.102	B ₁₁ 0.100
C ₁₂ -0.640	C ₁₂ -0.669	C ₁₂ -0.662	C ₁₂ -0.673	C ₁₂ -0.658
C ₁₄ , C ₂₁ -0.255	N, N -0.099	C ₁₄ , C ₂₁ 0.336	C ₁₄ , C ₂₁ -0.039	
C ₂₅ , C ₂₆ -0.413	N, N 0.229	O ₂₅ , O ₂₆ -0.011	N ₂₅ , N ₂₆ -0.226	
μ_{TOT} 0	μ_{TOT} 0	μ_{TOT} 0	μ_{TOT} 0	μ_{TOT} 0
Q _{xx} = -272.249	Q _{xx} = -22.821	Q _{xx} = -29.086	Q _{xx} = -141.746	MQ
Q _{yy} = -105.626	Q _{yy} = -73.5272	Q _{yy} = -72.938	Q _{yy} = -88.291	XX = -80.883
Q _{zz} = -114.674	Q _{zz} = -80.7043	Q _{zz} = -80.047	Q _{zz} = -96.472	YY = -69.934
				ZZ = -80.879

Examinant le moment quadripolaires pour les quatre espèces étudiées, nous observons une augmentation du moment quadripolaires selon la direction XX pour les deux espèces $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2^{2+}$, et $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$ traduisant la contraction de la cage. Cependant des décontractions assez importantes observés pour les espèces $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2^{2+}$, et $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2^{2+}$ selon la composante XX. En fin le moment dipolaire demeure nul pour les quatre espèces étudiées en raison de la diagonalisation des substituant entre eux.

Les niveaux d'énergies sont examinés à partir d'un diagramme orbitaire des quatre espèces étudiées.

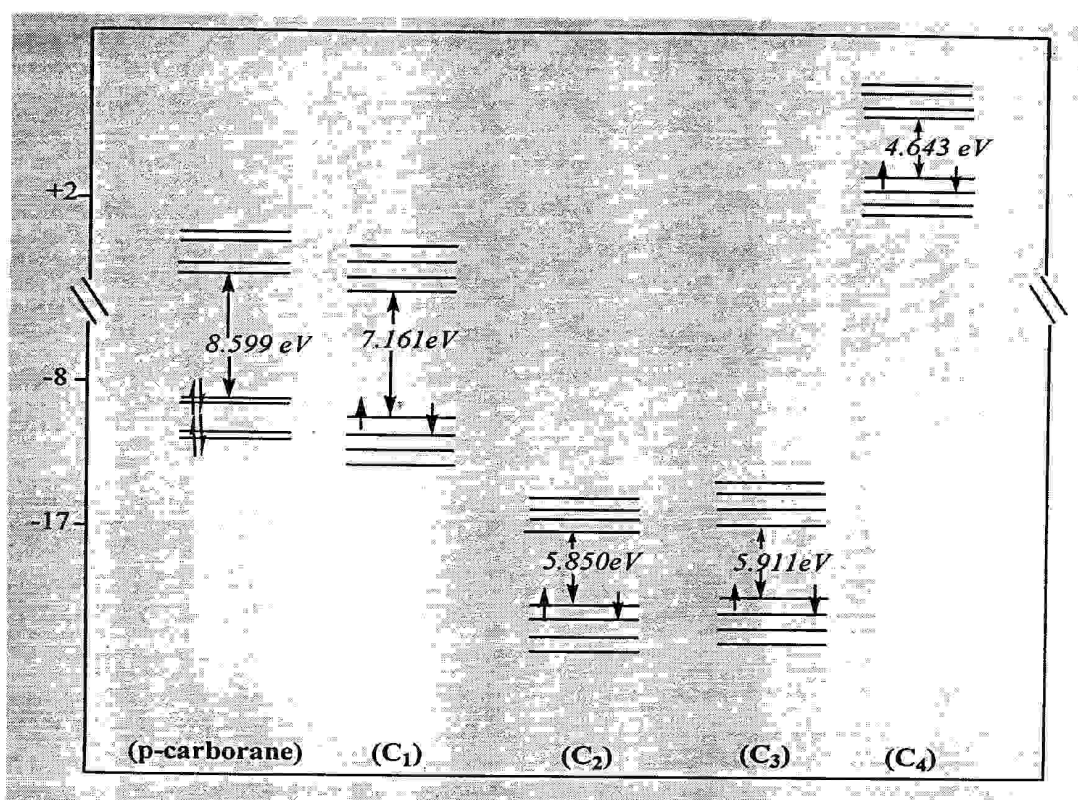


Figure 9 : Diagrammes orbitaux des quatre espèces C_1 , C_2 , C_3 , et C_4 Obtenus par le niveau théorique B3LYP/6-31G*.

De ces diagrammes, nous remarquons la levée de dégénérescence, cette dernière est accompagnée par la diminution de l'énergie HOMO (-8.73, -17.42, -17.37 eV), LUMO (-1.57, -11.57, -11.46 eV) dans les trois espèces $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$, $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2$, et $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2$ ainsi l'augmentation de l'énergie HOMO se trouvant ainsi à 2.00 eV, et la LUMO à 6.64 eV pour l'espèce $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2$.

V. Etude récapitulative des isomères des clusters $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$

Nous avons porté dans le tableau 10, les énergies relatives, des trois isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12- $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$.

Tableau 10: Energies relatives en kcal.mol⁻¹ des trois isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12-C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂, obtenues en méthode de B3LYP/6-31G*.

	X≡Y			
	CN	C ₂	CO	N ₂
1.2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (X≡Y) ₂	16.58	34.75	5.58	5.04
1.7-C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (X≡Y) ₂	1.27	7.29	0	0
1.12-C ₂ B ₁₀ H ₁₀ (X≡Y) ₂	0	0	3.87	2.63

Du tableau ci-dessus nous constatons que pour le cas des substituants CN, et C₂ c'est l'isomère 1.12-C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂ qui est le plus stable, ce pendant pour les substituants CO, et N₂ l'isomère 1.7-C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂ c'est révéler le plus stable. Notons que l'espèce 1.2-C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂ est toujours l'isomère le plus défavorisé pour tous les substituants.

VI. Propriétés vibrationnelles des espèces de formule C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂

Les espèces les plus stables des trois isomères 1.2-, 1.7-, 1.12-C₂B₁₀H₁₀(X≡Y)₂ pour chaque cas de substitution donnée, sont [2.9-(CN)₂, 1.12-C₂B₁₀H₁₀(CN)₂], [2.9-(C₂)₂, 1.12-C₂B₁₀H₁₀(C₂)₂], [9.10-(CO)₂, 1.7-C₂B₁₀H₁₀(CO)₂], et [9.10-(N₂)₂, 1.7-C₂B₁₀H₁₀(N₂)₂]

De ce fait, nous avons effectué des calculs des fréquences des modes normaux de vibration pour chaque espèce pour s'assurer de la nature des points stationnaires, au moyen de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311G*. Notons que, les valeurs des fréquences calculées sont multipliées par le facteur de correction égal à 0.96, qui est la valeur recommandée pour le calcul des fréquences en méthode DFT avec utilisation de la fonctionnelle B3LYP. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Modes normaux de vibrations et intensités en IR des espèces les plus stables des clusters $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$, , calculés en méthode DFT/B3LYP//6-311G*.

$C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$ (C ₁)	123.08 (B _u , 10.6)	123.62 (A _u , 9.6)	726.62 (B _u , 7.1)
	730.09 (A _u , 4.6)	741.08 (A _u , 7.4)	963.06 (B _u , 46.4)
	1062.37 (B _u , 71.2)	1099.07 (B _u , 16.2)	1215.13 (B _u , 57.2)
	2787.89 (B _u , 120.3)	2790.13 (A _u , 152.8)	3256.94 (B _u , 11.1)
$C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2$ (C ₄)	118.62 (B _u , 43.3)	122.73 (A _u , 42.7)	311.97 (B _u , 11.5)
	964.9 (B _u , 112.8)	1055.35 (B _u , 392.7)	1082.89 (B _u , 32.7)
	1173.04 (B _u , 264.4)	22002.83 (B _u , 852)	2710.33 (B _u , 392.9)
	2711.03 (B _u , 126.2)	2720.56 (A _u , 476.3)	3241.21 (B _u , 7.1)
$C_2B_{10}H_{10}(CO)_2$ (B ₂)	113.16 (A, 0.2)	336.42 (A, 5.6)	724.75 (A, 24.9)
	751.09 (A, 19.9)	1048.44 (A, 10.2)	1049.83 (A, 13.5)
	1089.55 (A, 37.6)	1175.03 (A, 15.3)	2210.53 (A, 267.8)
	2220.16 (A, 436.9)	3239.84 (A, 76.9)	3240.68 (A, 41.1)
$C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2$ (B ₃)	183.53 (A, 0.1)	717.61 (A, 10.1)	724.89 (A, 22.3)
	751.08 (A, 11.9)	956.68 (A, 7.1)	1049.60 (A, 13.3)
	1062.03 (A, 12.9)	1176.60 (A, 15.8)	2339.15 (A, 3.9)
	2817.54 (A, 3.8)	3242.42 (A, 74.3)	3243.19 (A, 42.4)

Nous constatons, d'après les résultats portés dans le tableau 11, que tous les espèces étudiées ont des fréquences réelles indiquant qu'ils représentent des états stationnaires.

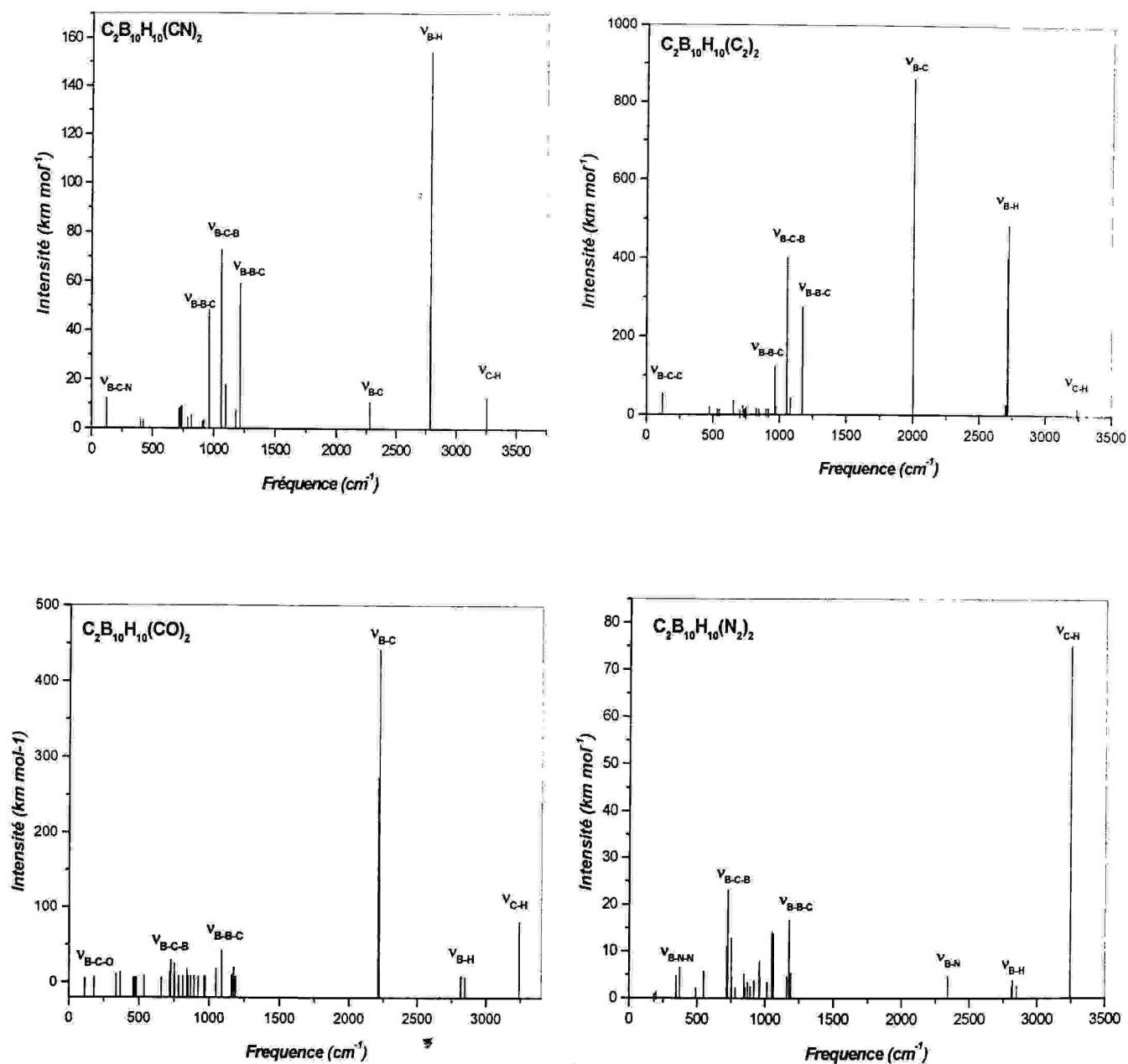


Figure 10: Spectres théoriques de vibration IR des clusters $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$, obtenus en méthode DFT/B3LYP//6-31G.

En examinant les spectres vibrationnels des quatre espèces étudiés, nous pouvons tirer les conclusions suivants :

- pour $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2$: nous distinguons sept pics significatifs. Le premier pic apparaît à 123.08 cm^{-1} d'intensité égale à 10.6 km.mol^{-1} correspond au balancement des groupements B-C-N. Trois pics assez proches en fréquence sont enregistrés à 963.06 cm^{-1} , 1062.37 cm^{-1} , 1215.13 cm^{-1} d'intensités respectives de 46.4 , 71.2 km.mol^{-1} , 57.2 km.mol^{-1} correspondent aux modes de déformation de la cage, le plus répondeur est relative aux angles B-B-C, B-C-B, et B-B-C respectivement. Ainsi, nous observons un pic qui correspond au mode l'élongation de la liaison B-C à 2279.52 cm^{-1} d'intensité 9.2 km.mol^{-1} . Un autre pic très intense qui correspond à l'élongation de la liaison B-H est observé à 2790.13 cm^{-1} (152.8 km.mol^{-1}). En fin le dernier pic 3256.84 cm^{-1} (11.1 km.mol^{-1}) est attribué au mode d'élongation asymétrique des liaisons C-H.
- pour $C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2$: Le premier pic est observé à 118.62 cm^{-1} d'intensité égale à 43.4 km.mol^{-1} , correspond au mode de balancement des groupements B-C-C, ainsi nous observons trois modes de déformation angulaires de la cage dus aux angles B-B-C, B-C-B, et B-B-C près de 964.9 , 1055.35 , 1173.04 cm^{-1} (112.8 , 392.7 , 264.4 km.mol^{-1}). Deux pics assez intenses dus à l'élongation des liaisons B-C, et B-H, sont enregistrés à 2002.83 , et 2710.33 cm^{-1} avec des intensité respectives (852 , 392.9 km mol^{-1}). En fin le dernier pic est moins intense est attribué à l'élongation asymétriques des liaisons C-H observé à 3241.21 cm^{-1} d'intensité de 7.1 km mol^{-1} .
- pour $C_2B_{10}H_{10}(CO)_2$: nous constatons un premier pic moins intense correspond au mode de balancement des groupements B-C-O, deux autres pics enregistrés à 724.75 , 1089.53 cm^{-1} d'intensités respectives 24.9 , 37.6 km mol^{-1} correspondent respectivement aux modes de déformation de la cage. Un autre pic avec une intensité considérable enregistré près de 2220.16 cm^{-1} (436.9 km.mol^{-1}) correspond a l'élongation de la liaison B-C. Ainsi en observe deux pics à 2816.88 , 2817.77 cm^{-1} (4.4 , 3.8 km.mol^{-1}) correspondent à l'élongation des liaisons B-H. En fin le dernier pic est observé à 3239.84 cm^{-1} (76.9 km mol^{-1}) attribué a l'élongation asymétrique des liaisons C-H.
- En fin pour $C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2$: le premier pic apparait à 369.1 cm^{-1} d'une intensité de 5.7 km mol^{-1} est attribué au mode de balancement des groupement B-N-N, les deux pics suivants du spectre ayant des intensités inférieures a 50 cm^{-1} correspondent a la déformation de la cage enregistré à 732.98 cm^{-1} , et $1176,60\text{ cm}^{-1}$ (22.3 , 15.8 km mol^{-1}) sont dus essentiellement à la déformation des angles, B-C-B, et B-B-C. Ainsi les derniers pics sont attribués à l'élongation

des liaisons B-N et B-H, et C-H respectivement à 2339.15, 2817.54, 3242.42 cm^{-1} (3.9, 3.8, 74.3 km mol^{-1}).

IV. Conclusion :

Cette étude a permis la détermination des positions d'attaques favorables dans les trois isomères o-, m-, et p-carborane, par des substituants faiblement basiques tels que ($X\equiv Y$: $C\equiv C^{2-}$, $C\equiv O$, $N\equiv N$, $C\equiv N$). La substitution est particulièrement favorable sur les atomes de bore 2/9 pour l'isomère para et sur celles ayant de faibles charges positives pour o-, et m-carborane. L'analyse des longueurs de liaisons a montré une légère variation des distances inter et intra-plans. Les moments quadripolaires sont aussi calculés, et ont permis de classer ces substituants selon leurs effets électroniques sur la cage. Les calculs ont montré que les deux substituant CN , C_2^{2-} ont un effet de contraction la cage, alors que les substituants N_2 , et CO ont un effet décontraction sur la cage. Le moment dipolaire est aussi affecté lors de cette substitution, mais il demeure nul quand les substituants, et les atomes de carbone sont en position diagonale l'un par rapport à l'autre. Le transfert des charges dans ces espèces provoque une disparité de la densité électronique, ce qui entraîne un appauvrissement des quelques sites et l'enrichissement d'autres. Les diagrammes orbitaux ont montré la diminution de l'écart énergétique HOMO/LUMO dans les quatre espèces étudiées selon l'ordre décroissant $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2 > C_2B_{10}H_{10}(CO)_2^{2+} > C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2^{2+} > C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2^{2-}$. Enfin les fréquences de vibration sont aussi calculées, qui sont un argument puissant pour l'élucidation de la structure et à la détermination de la nature des points stationnaires.

Références:

- [1]. C. Vians, G. Barbera, F. Teixidor, *J. Org. Chem*, 642, 16, (2002).
- [2]. Scheleyer P. V. R., Najafian K. : *Inorg. Chem.* 3454, 67, (1998)
- [3]. a). Stone A. J. : *Inorg. Chem.* 563, 20, (1981), b) Stone A. J., Alderton. M. J. : *Inorg. Chem.* 2297, 21 (1982).
- [4]. Bergadeze. V. I. : *Chem. Rev. (Washington, D. C)* 209, 92, (1992).
- [5]. Fox M. A., Mac Birde J. A. H., Peace. R. J., Wade K.: *J. Chem. Soc., Dalton trans.* 401, (1998)
- [6]. a) .Murphy D. M., Mingos D. M. P., Forward J. M.: *Mater. Chem.* 67, 3, 1993. b). Murphy D. M., Mingos D. M. P., Hoggitt J. L., Powell H. R., Westcott S. A., Marder T. B., Taylor N. Marder T. B, Taylor N. J., Kanis D. R.:*J. Mater, Chem*, 3, 139, (1993).
- [7]. Allis D. G., Spenar J. T. : *Inorg. Chem.* 40, 3373, (2001).
- [8]. P. Chaquin, *Manuel de chimie théorique*, Ellipse, Parie, 36, (2000).
- [9].P. Chaquin, *Manuel de chimie théorique*, Ellipse, Parie, 95, (2000).
- [10]. T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szmanski, *Inorg. Chem.* 2, 1089 (1963).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail concerne l'étude de la stabilité des clusters closododécaborane $B_{12}H_{12}^{2-}$, closodicarba dodécaborane $C_2B_{10}H_{12}$, $C_2B_{10}H_{10}X_2$, et $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$. Ainsi l'étude des différentes propriétés structurales électroniques et vibrationnelles, au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT/B3LYP en utilisant différentes bases de calculs. Cette étude a permis de dégager les conclusions suivantes :

- L'étude de la stabilité du cluster dodécaborane $B_{12}H_{12}^{2-}$ avec différents niveaux théoriques a permis d'expliquer la préférence de la symétrie (D_{5d}) par rapport à la symétrie (D_{5h}), cette dernière qui peut être stable, mais avec un autre compte électronique.
- Les calculs d'optimisation de géométries des trois isomères (o-,m-,p-) du cluster $C_2B_{10}H_{12}$, ont montré la stabilité du para-carborane. Notons que les résultats obtenus par le niveau théorique B3LYP/6-31G ont fourni un bon accord avec les données expérimentales. Dans le même contexte, différentes propriétés électroniques et vibrationnelles ont été étudiées en l'occurrence les longueurs de liaisons, les populations de recouvrement, les charges nettes de Mulliken, les moments polaires, et les propriétés vibrationnelles. Le spectre de vibration de l'isomère qui a la symétrie la plus élevée, est le plus simple et les pics des elongations sont identifiables. De plus, les valeurs obtenues pour les fréquences et les intensités dans nos calculs, pour les trois isomères du carborane $C_2B_{10}H_{12}$, et l'anion borane $B_{12}H_{12}^{2-}$ sont généralement proches de celles trouvées expérimentalement.
- L'étude de la stabilité des différents isomères 1.2-, 1.7-, et 1.12- $C_2B_{10}H_{10}X_2$ ($X : F^-, OH^-, NH_2^-, NO_2^-$) confirme les orientations données par les charges de Mulliken, dans lesquelles NO_2^- favorise l'orientation para (2/9) dans l'isomère 1.12- $C_2B_{10}H_{10}X_2$, cependant F^- , OH^- , et NH_2^- favorisent les sites ayant des charges fortement positives ; (3/6) pour l'ortho, et (2/3) pour le méta. Ces bases influent notamment sur les longueurs de liaisons inter et intra-plans, le sens de la donation selon l'ordre croissant peut être donné comme suit : ($X = F^- < OH^- < NH_2^-$).
- Le transfert électronique provoque également l'augmentation de la densité électronique sur certains atomes de bore et l'appauvrissement d'autres atomes, ce qui suggère l'existence d'autres sites d'attaques. Les diagrammes orbitaux obtenus au niveau de la méthode B3LYP/6-31G* ont montré la diminution de l'écart énergétique selon l'ordre décroissant des substituants suivant ($X : F^- > OH^- > NH_2^- > NO_2^-$). En fin les fréquences vibrationnelles en IR sont aussi examinées, et ont contribué à l'identification des états stationnaires.

Nos calculs ont montré aussi l'existence d'autres sites favorisés par une attaque avec des bases faibles ($X\equiv Y$: CN^- , C_2^{2-} , N_2 , CO), Auquel la substitution est particulièrement favorable sur les atomes de bore 2/9 pour l'isomère para et sur celles ayant de faibles charges positives pour o-, et m-carborane, et ont donné lieu aux différentes espèces stables de formule générale 1.2-,1.7-,1.12- $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$. L'analyse des moments quadripolaires ont permis de classer CN^- , et C_2^{2-} comme étant groupements contracteurs de la cage, tandis que N_2 , et CO se sont révélés comme groupements décontracteurs. Le diagramme orbitalaire montre la diminution de l'écart (HOMO/LUMO) dans les quatre espèces étudiées selon l'ordre décroissant $C_2B_{10}H_{10}(CN)_2 > C_2B_{10}H_{10}(CO)_2^{2+} > C_2B_{10}H_{10}(N_2)_2^{2+} > C_2B_{10}H_{10}(C_2)_2^{2-}$. Le moment dipolaire est aussi affecté lors de cette substitution et il s'avère nul quand la molécule dispose d'un centre de symétrie. Le transfert des charges dans ces espèces provoque une disparité de la densité électronique, ce qui suggère d'autres sites d'attaques. Enfin les fréquences de vibration sont aussi calculées, qui peuvent être considérées comme un outil puissant pour l'élucidation de la structure, est à la détermination de la nature des points stationnaires.

Résumé

L'objectif de ce travail était l'étude théorique de la stabilité des clusters borane, carborane et leurs dérivés $C_2B_{10}H_{10}X_2$, $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$ avec différents niveaux théoriques. Et l'effet des substituants sur la cage cluster et les différentes propriétés structurales et vibrationnelles des espèces les plus stables.

Nous avons abordé en premier lieu l'étude de la stabilité des clusters $B_{12}H_{12}^{2-}$ et $C_2B_{10}H_{12}$ avec ses trois isomères (o-, m-, p-). Les calculs d'optimisation de géométrie montrent la stabilité de l'anion borane, le para-carborane suivie par m-, et o-, respectivement. Par la suite, nous avons étudié l'effet de la substitution sur la cage carborane en utilisant des bases fortes tels que ($X : F^-$, OH^- , NH_2^-), et des bases faibles tels que ($X\equiv Y : CN^-$, CO , C_2^{2-}). Nos calculs confirment l'existence des sites qui imposent le lieu de la substitution et conduisent finalement aux différentes espèces stables. On a constaté aussi que la position relative de l'atome de carbone dans la cage ainsi que la force de la base et l'effet électronique dressé par le substituant conduisent à une légère variation des différentes propriétés structurales (distances interatomique, charges de Mulliken, moments polaires etc...). Les propriétés vibrationnelles sont aussi examinées pour les espèces les plus stables. En fin on a constaté sur la base de calcul utilisée que l'ajout des fonctions de polarisation à la base 6-31G (6-31G*, cc-pvDZ) conduit à un changement mineur dans les propriétés structurales.

Abstract

The aim of this work was a theoretical study of the stability of clusters borane, carborane and their derivatives $C_2B_{10}H_{10}X_2$, $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$ with various theoretical levels. And the effect of the substituent on the cage cluster and different structural and vibrational properties from the most stable species.

Initially we approached the study of the stability of the clusters $B_{12}H_{12}^{2-}$ and $C_2B_{10}H_{12}$ with their three isomers (o-, m-, p-). Calculations of optimization of the geometry showed the stability of the anion borane, the para-carborane, followed by m-, and o-, respectively. Then, we studied the substitution effect on the cage carborane by using strong bases such as (X: F^- , OH^- , NH_2), and of the effect of weak bases such as ($X\equiv Y$: CN^- , CO , C_2^{2-}). Our calculations, confirm the existence of the sites which imposes the position of substitution and led finally to the various stable species. It is also noted that the relative position of the carbon atom in the cage thus the force of the base and the electronic effect drawn up by the substituent led to a weak variation of the various structural properties (interatomic distances, charges of Mulliken, polar moment etc...). The vibrational properties are also examined for the most stable species. Finally in the base of calculation we have found that the addition of function of polarization to the base 6-31G (6-31G*, DC-PVDZ) led to a minor change in the structural properties.

ملخص

ان الهدف من هذا البحث هو الدراسة النظرية لثبات المركبات العنقودية لمركبات البوران الكربوران و مشتقات هذه الاخيرة $C_2B_{10}H_{10}X_2$ و $C_2B_{10}H_{10}(X\equiv Y)_2$ و هذا باستعمال مجموعة من المستويات النظرية. ثم دراسة تأثير الاستبدالات على هيكل الجزئ العنقودي وهذا بدراسة مختلف الخواص الجزيئية و الاهتزازية للمركبات الاكثر استقرارا.

تطرقنا في اول البحث الى دراسة ثبات الجزئ العنقودي $B_{12}H_{12}^{2-}$ و $C_2B_{10}H_{12}$ ومماكبات هذا الاخير (ارتو ميتا و بارا). وقد اثبتت دراسات تحسين هندسة المركبات ثبات ايون البوران وكذا بارا-كربوران متنوع بالمماكب ميتا و ارتو على التوالي. ثم قمنا بدراسة تأثير الاستبدالات على هيكل الجزئ العنقودي للكربوران وهذا باستعمال قواعد قوية مثل ($X : F^-, OH^-, NH_2^-$) و قواعد ضعيفة مثل ($X\equiv Y : CN^-, CO, C_2^{2-}$). فاكادت حساباتنا وجود مواضع تحدد امكان الاستبدال فننتحصل في النهاية على مختلف الاصناف اكثر ثباتا. وقد لاحظنا ان الموضع النسبي لذرة الكربون في هيكل الجزئ العنقودي للكربوران قوة الاستبدال وكذا الفعل الإلكتروني الناتج عن الاستبدال يؤدي الى تغير في الخواص الجزيئية للمركبات مثل طول الرابطة كثافة ميليكان و الوضع القطبي. الخ. درسنا ايضا الخواص الاهتزازية للاصناف الاكثر استقرارا وقد اكادت ثبات هذه الاصناف وسعت لنا بتحديد مختلف اشكال الهزاز. اخيرا استنتجنا بخصوص قاعدة الحساب ان اضافة دوال قطبية الى قاعدة الحساب 6-31G (6-31G*, cc-pvDZ) تؤدي الى تغير بسيط على مستوى الخواص الجزيئية للمركبات.