



Université H. Lakhedhar – Batna –
Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire en vue de l'Obtention du Diplôme de
Magister

Spécialité : *Chimie*

Option : *Chimie Physique*

Présenté Par :

Benyza Nabil

Intitulé :

Etude de la Structure Electronique des Composés
Nido-boranes, de leurs Dérivés et des Composés
Organométalliques Apparentés

Soutenu le : / /2007

Devant le jury :

A. Dibi	Prof. U- de Batna	Président
A. Bouterfaia	Prof. U- de Biskra	Examineur
A. Ferhati	MC. U- de Batna	Examineur
L. Belkhiri	MC. U- Constantine	Examineur
B. Zouchone	MC. C- U- Oum-el-Bouaghi	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie physique de l'Université Hadj Lekhdher (Batna), dirigé par Mr. Dr. B. Zouchoune, Maître de conférences au Centre Universitaire d'Oum El-Bouaghi.

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

Je tiens à remercier Monsieur A.Dibi, professeur à l'université Hadj Lekhdher Batna, qui me fait l'honneur de présider le jury d'examen de mon mémoire.

Je remercie Monsieur Dr A. Ferhati, Maître de conférences à l'université Hadj Lekhdher Batna de m'avoir accueillie dans son laboratoire et de m'avoir honoré par sa présence à ce jury d'examen pour juger le travail réalisé.

Je remercie Monsieur A.Bouterfaia professeur à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il m'a accordé en acceptant de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Dr L.Belkhiri, Maître de conférences à l'Université Mentouri-Constantine d'avoir accepté de participer à mon jury d'examen.

J'adresse également mes remerciements à Mr Laabassi professeur à l'université Hadj Lekhdher Batna aussi à mes amis.

Sommaire

Introduction générale	1
Premier Chapitre: Les méthodes quantiques et les clusters boranes et carboranes	
Première partie : Méthode de calculs quantiques	
I.- les méthodes ab-initio.....	3
I.1-l'approximation relativiste.....	4
I.2- l'approximation de bore Oppenheimer.....	4
II - la méthode Hartree Fock (HF).....	6
III- les fonctions des bases.....	8
IV- l'analyse de population de Mulliken.....	9
V - la méthode post-Hartree Fock.....	10
VI- méthode des pseudo potentiels de coeur.....	11
VII- la méthode de la fonctionnelle de la densité.....	11
VIII-méthode Extended Huckel.....	13
IX – les méthodes semi – empirique.....	14
Deuxième partie : Clusters boranes et carboranes	15
I- les clusters.....	15
II- les boranes et carboranes.....	15
II. 1- les boranes.....	16
II. 2- les carboranes.....	17
III- Géométries des clusters boranes.....	18
III .1-les clusters boranes $B_nH_n^{-2}$	18
III. 2 – les clusters nido $B_nH_n^{-4}$	18
III. 3- les clusters arachno B_nH_{n+6} et hypho B_nH_{n+8}	19
IV -la théorie <i>PSEP</i>	20
IV.1- Extension de cette théorie aux clusters mixtes et organométallique.....	21
IV.2- limites et extensions de la théorie <i>PESP</i>	21
V - notion générale des règles de comptage électronique.....	22
V.1 – la règle de comptage électronique des modèles localisés.....	22
V.2 – la règle de comptage électronique des modèles délocalisés.....	23

Deuxième chapitre : étude de la structure électronique pour les clusters ($B_nH_n^{-4}$ / $n = 5,6,7$, $B_nH_n^{-2}$ / $n=6,7$, $nido-C_2B_3H_5^{-2}$, $closo-C_2B_nH_n/n=6,7$, $nido C_nB_{6-n}H_6^{n-4}$ / $n=1,2,3,4$)

I – Etude des clusters $closo-B_6H_6^{-2}$ et $nido-B_5H_5^{-4}$

Introduction	24
I-1- étude de la stabilité des clusters ($closo-B_6H_6^{-2}$ et $nido-B_5H_5^{-4}$)	24
I-2- géométries optimisés.....	24
I-3-fréquences de vibration.....	25
I-4-l'analyse des charges Mulliken.....	28

II - Etude des clusters $closo-B_7H_7^{-2}$ et le $nido-B_6H_6^{-4}$

II- 1- étude de la stabilité des clusters ($closo-B_7H_7^{-2}$ et le $nido B_6H_6^{-4}$).....	28
II -2- géométries optimisées.....	29
II -3- fréquences de vibration.....	30
II -4-l'analyse des charges Mulliken.....	31

III- Etude des clusters de type $E_2B_4H_6$ ($E=C$)

III -1- Etude de la stabilité des clusters $1-6C_2B_4H_6$ et $1-2 C_2B_4H_6$	32
III-2- géométries optimisées.....	33
III -3- fréquences de vibration.....	34
III -4-l'analyse des charges Mulliken.....	35

IV- Etude du cluster de type $E_2B_5H_7$ ($E=C$)

IV-1-Etude de la stabilité des isomères $1,2C_2B_5H_7$, $1,7-C_2B_5H_7$, $2,4C_2B_5H_7$ et $3,4C_2B_5H_7$.	36
IV-2- géométries optimisées.....	37
IV-3- fréquences de vibration.....	39
IV-4-l'analyse des charges Mulliken.....	40

V - Etude des clusters de type $E_2B_3H_5^{-2}$ ($E=C$)

V-1- Etude de la stabilité des trois isomères $2,4-C_2B_3H_5^{-2}$, $2,3-C_2B_3H_5^{-2}$, $1,2-C_2B_3H_5^{-2}$ (a,b et c du cluster $C_2B_3H_5^{-2}$	41
V-2- géométries optimisées.....	41
V-3- fréquences de vibration.....	42
V-4-l'analyse des charges Mulliken.....	44

VI -Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires des clusters étudiés dans la première partie

2^{ème} partie - Etude des clusters de type $C_nB_{6-n}H_6^{n-4}$

I - Etude du cluster $CB_5H_6^{-3}$

I - 1- Etude de la stabilité des isomères $1-CB_5H_6^{-3}$, $2-CB_5H_6^{-3}$	47
---	----

I-2- géométries optimisés.....	47
I-3-fréquences de vibration.....	48
I-4-l'analyse des charges Mulliken.....	50
II -- Etude du cluster $E_2B_4H_6^{-2}$ ($E=C$)	
II -1- Etude de la stabilité des trois isomères du cluster $C_2B_4H_6^{-2}$ ($1-2C_2B_4H_6^{-2}$, $2,3-C_2B_4H_6^{-2}$, $2-4C_2B_4H_6^{-2}$)	50
II -2- géométries optimisées.....	51
II -3- fréquences de vibration.....	52
II -4-l'analyse des charges Mulliken.....	53
III- Etude du cluster $E_3B_3H_6^{-1}$ ($E=C$)	
III-1- Etude de la stabilité du cluster $C_3B_3H_6^{-1}$ avec les quatre isomères $2,3,5-C_3B_3H_6^{-1}$, $2,3-4-C_3B_3H_6^{-1}$, $1,2,4-C_3B_3H_6^{-1}$, $1,2,3-C_3B_3H_6^{-1}$ (a, b, c et d).....	54
III-2- géométries optimisées.....	55
III -3- fréquences de vibration.....	56
III -4-l'analyse des charges Mulliken.....	58
IV- Etude du cluster $E_4B_2H_6$ ($E=C$)	
IV- 1- Etude de la stabilité du cluster $C_4B_2H_6$ avec les trois isomères $2,3,4,5-C_4B_2H_6$, $1,2,3,5-C_4B_2H_6$, $1,2,3,4-C_4B_2H_6$ (a, b et c).....	59
IV-2- géométries optimisées.....	60
IV-3- fréquences de vibration.....	61
IV-4-l'analyse des charges Mulliken.....	62
V -Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires des clusters étudiés dans la deuxième partie	
Troisième chapitre : Etude de la structure électronique pour les clusters ($C_nB_{6-n}H_6^{4-n}$ /$n=3, 4$, $C_nB_{6-n}H_5L^{4-n}$ / $L=F, Cl, Br, I$ / $n=3,4$ et $C_nB_{6-n}H_5L_2^{4-n}$ / $n=3, 4$ et $L=F, Cl, Br, I$)	
1^{ere} partie Etude des clusters $C_3B_3H_6^{-1}$ et $C_4B_2H_6$ et l'effet de halogénéation	
I -1- Etude de la stabilité de cluster nido-2-3-5 $C_3B_3H_6^{-1}$	65
I-2- géométries optimisés.....	65
I-3-fréquences de vibration.....	66
I-4-l'analyse des charges Mulliken.....	67

II - Etude des clusters de type $E_3B_3H_5L_1^-$ ($E=C$, $L=F, Cl, Br, I$)

II-1- étude de la stabilité du cluster $C_3B_3H_5F^-$	68
II -2- géométries optimisées.....	68
II -3- fréquences de vibration.....	69
II -4-l'analyse des charges Mulliken.....	71
III-1- étude de la stabilité du cluster $C_3B_3H_5Cl^-$	71
III-2- géométries optimisées.....	72
III -3- fréquences de vibration.....	73
III -4-l'analyse des charges Mulliken.....	74
IV-1- étude de la stabilité du cluster $C_3B_3H_5Br^-$	74
IV-2- géométries optimisées.....	75
IV-3- fréquences de vibration.....	76
IV-4-l'analyse des charges Mulliken.....	77
V-1- étude de la stabilité du cluster $C_3B_3H_5I^-$	78
V-2- géométries optimisées.....	78
V-3- fréquences de vibration.....	79
V-4-l'analyse des charges Mulliken.....	81

VI - Etude des clusters de type $C_3B_3H_4L_2^-$ ($L= F, Cl, Br, I$)

VI-1- Etude de la stabilité des quatre clusters : $C_3B_3H_4F_2^-$, $C_3B_3H_4Cl_2^-$, $C_3B_3H_4Br_2^-$ et $C_3B_3H_4I_2^-$	81
V-2- géométries optimisées.....	82
V-3- fréquences de vibration.....	83
V-4-l'analyse des charges Mulliken.....	86

VII -Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires des clusters étudiés dans la première partie

86

2^{ème} partie Etude du cluster $C_4B_2H_6$ et l'effet de halogénéation

I-1- Etude de la stabilité de 2-3-4-5 $C_4B_2H_6$	90
I-2- géométries optimisés.....	90
I-3-fréquences de vibration.....	91
I-4-l'analyse des charges Mulliken.....	92

II - Etude des clusters de type $C_4B_2H_5L_1$ ($L=F, Cl, Br, I$)

II -1- étude de la stabilité du cluster $C_4B_2H_5F$	93
II -2- géométries optimisées.....	93
II -3- fréquences de vibration.....	94

II -4-l'analyse des charges Mulliken.....	95
III-1- étude de la stabilité du cluster $C_4B_2H_5Cl$	96
III-2- géométries optimisées.....	96
III -3- fréquences de vibration.....	97
III -4-l'analyse des charges Mulliken.....	99
IV-1- étude de la stabilité du cluster $C_4B_2H_5Br$	99
IV-2- géométries optimisées.....	100
IV-3- fréquences de vibration.....	101
IV-4-l'analyse des charges Mulliken.....	103
V-1- étude de la stabilité du cluster $C_4B_2H_5I$	103
V-2- géométries optimisées.....	104
V-3- fréquences de vibration.....	105
V-4-l'analyse des charges Mulliken.....	106
VI - Etude des clusters de type $C_4B_2H_4L_2$ ($L= F, Cl, Br, I$)	
VI-1-Etude de la stabilité des quatre clusters $C_4B_2H_4F_2$, $C_4B_2H_4Cl_2$, $C_4B_2H_4Br_2$ et $C_4B_2H_4I_2$	107
VI-2- géométries optimisées.....	108
VI-3- fréquences de vibration.....	109
VI-4-l'analyse des charges Mulliken.....	111
VII -Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires des clusters étudiés dans la deuxième partie	
Bibliographie.....	115
Conclusion générale.....	120

Introduction générale

Introduction générale

Les boranes n'existent pas à l'état naturel, et doivent être synthétisés au laboratoire. Le mot de borane désigne des hydrures de bore. Le premier qui a réussi à préparer ces composés insolites fut l'Allemand Alfred Stock [1]. Il connaissait leur composition centésimale, mais leur aspect structural lui échappait complètement, et il les décrivait comme des substances renfermant deux atomes de bore pour six d'hydrogène. Le problème de leur structure ne fut véritablement abordé qu'en 1945 par le célèbre théoricien anglais Longuet-Higgins [2], qui les décrivit comme des composés accusant un défaut en électrons du point de vue de la théorie de la résonance. En revanche, du point de vue de la théorie des orbitales moléculaires, il les considérait comme des molécules présentant des liaisons à trois centres, autrement dit comportant deux électrons qui assurent la liaison entre trois atomes [3]. Il a aussi montré que l'atome de bore peut former des systèmes tridimensionnels délocalisés possédant un caractère pseudo-aromatique [4]. Certains clusters boranes et carboranes sont stables et solubles dans les solvants organiques [5,6].

Le bore, élément très léger, se distingue par une grande aptitude à former des dérivés hydrogénés de structures très variées. Les atomes de bore peuvent, en effet, former des assemblages triangulaires (closoboranes), des chaînes ayant l'aspect d'un nid (nido-boranes) ou d'une toile d'araignée (arachnoboranes) [7]. Il existe encore des clusters carboranes, azaboranes, silaboranes où les atomes de bore sont remplacés respectivement par des atomes de carbone, azote et silicium [8]. Ces composés de formule générale $E_2B_{n-2}H_n$ sont caractérisés pour $n = 2$ à $n = 12$, qui s'inscrivent généralement dans des polyèdres ouverts à faces triangulaires (deltaèdres), possédant des propriétés très intéressantes. Ces propriétés leur permettent d'être utilisés dans plusieurs domaines :

- en chimie, particulièrement dans la catalyse [9] et dans la synthèse des systèmes polyclusters [10].

- en médecine pour leur activité anticancéreuse [11].

- Les boranes peuvent être utilisés pour la production des carburants à haute énergie et peuvent servir notamment de gaz dopant dans l'industrie électronique (diborane), de vulcanisant pour caoutchouc (diborane) [12].

* Le premier chapitre est composé de deux parties. La première partie expose les différentes méthodes de calcul quantique. Dans la seconde partie, nous présenterons une introduction à la chimie des clusters d'une manière générale, en particulier les clusters

boranes et carboranes, la règle PESP en anglais (Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory) et les règles de contage électroniques qui permettent d'établir des relations entre les arrangements structuraux et les nombres d'électrons de valence associés.

* Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la structure électronique pour les clusters ($B_nH_n^{-4}$ / $n=5,6$, $B_nH_n^{-2}$ / $n=6,7$, *nido*- $C_2B_3H_5^{-2}$, *closo*- $C_2B_nH_n$ / $n=6,7$ et *nido*- $C_nB_{6-n}H_6^{n-4}$ / $n=1,2,3,4$). Ainsi que, les différentes propriétés électroniques, vibrationnelles et les charges nettes de Mulliken de ces clusters.

* Le troisième chapitre concerne l'étude de la structure électronique pour les clusters $C_nB_{6-n}H_6^{4-n}$, $C_nB_{6-n}H_5L^{4-n}$ et $C_nB_{6-n}H_5L_2^{4-n}$ ($n=3, 4$ et $L = F, Cl, Br, I$).

Cette étude nous permettra de dégager la position la plus stable des substituants sur la cage du cluster de chaque isomère. L'examen des résultats de l'optimisation de géométrie de chaque isomère nous renseigne sur la catégorie des substituants utilisés.

Par la suite, une analyse détaillée est envisagée afin de déterminer les états stationnaires par une méthode spectrale. Les charges nettes de Mulliken identifient les sites favorables des différentes attaques.

Chapitre 01

Les méthodes quantiques

et les clusters Boranes

et carboranes

1^{ère} partie

Les méthodes quantiques

Les calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires. On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :

- Les méthodes issues du cadre *Hartree-Fock (HF)*, dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à n électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,n)$.
- La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), basée sur une approximation différente. Cette dernière approche, tient compte de la corrélation électronique, s'est imposée ces dernières années, comme outil de modélisation en chimie.

I- Les méthodes ab-initio

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

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

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad \dots\dots\dots 1$$

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

Dans les méthodes ab-initio [13] l'hamiltonien est défini et on choisit une forme (avec des paramètres variables) pour la fonction d'onde. A partir de ce point, la méthode variationnelle est appliquée pour obtenir la meilleure fonction d'onde capable de minimiser l'énergie.

I. 1- Approximation relativiste

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

I. 2- Approximation de Born –Oppenheimer

La première étape effectuée en appliquant l'équation de Schrödinger à un problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de *Born – Oppenheimer* [14].

Ceci est rendu possible car les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et peuvent ajuster rapidement leur distribution lorsque les noyaux, plus lourds, changent leurs positions.

Cela revient donc à résoudre les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixes.

L'équation (1) devient.

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

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

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

Energie cinétique Attraction électrons Répulsion électrons
Electrons noyaux électrons

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

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

On va se limiter à des systèmes à couche fermée en anglais (*closed-shell*); c'est à dire n'ayant pas d'électrons célibataires est l'approche la plus courante utilisée pour résoudre l'équation

de Schrödinger. On va approximer la fonction d'onde Ψ qui est une fonction avec n coordonnées d'électrons (les noyaux étant gelés) par n fonctions mono-électronique avec les symboles suivants χ , Φ ou Ψ suivant les circonstances de la discussion. Pour le moment, nous restreindrons notre discussion aux terme du carré de la fonction d'onde, pour une configuration donnée (fonction des orbitales occupées) est interprétée comme la densité électronique en ce point de l'espace. La fonction d'onde n'a pas un terme décrivant le spin, car ce terme est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin ξ doit être introduite. La coordonnée de spin ξ prend les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. La fonction d'onde de spin aligné le long de l'axe (+) z est $\alpha(\xi)$ et celle pour le spin aligné le spin aligné le long de (-) z est $\beta(\xi)$. Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique) $\Phi(r)$ et de la fonction d'onde de spin $\alpha(\xi)$ ou $\beta(\xi)$ est appelée Spin orbitale avec la notation $\chi(r, \xi)$. Pour un système ayant n électrons la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit de spin orbitales[15].

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

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

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

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

II- La Méthode Hartree-Fock

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

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

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

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donnée par

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Où

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

Les équations de Hartree Fock sont donc un jeu d'équations intégrales couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales I_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales Φ_i et Φ_j . Ce qui veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans (8) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales Φ_i . Pour résoudre l'équation d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock, l'équation (7) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto-cohérent en anglais (**SCF= Self Consistent Field**), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. L'équation (7) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique. Pour les molécules qui ont des degrés de symétrie plus bas on utilise une méthode proposée par **Roothaan** et **Hall**.

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

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

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

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

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

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

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

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

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

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

III- Les fonctions de bases

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

* Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater (*STO*) [16] n, l et m qui sont des nombres quantiques principale effectif, secondaire et magnétique r, θ et φ sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électrons, $Y(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et ξ est l'exposant des Slater, s'inscrivent dans leur forme générale.

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

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

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

* Les bases gaussiennes, par contre ont une représentation des orbitales atomique assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r) par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des

orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonction gaussiennes contractées. Il y a une multitude de bases de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul **SCF** les plus communément utilisées sont celles développées par **Pople et al.**

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

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

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

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

*pour démultiplications de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la dédoubler (double zêta) « CC-PVDZ » en utilisant, par exemple , pour les atomes de la deuxième période ,deux orbitales 2S et deux ensembles d'orbitales 2P . Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta « CC-PVTZ », quadruple zêta « CC-PVQZ » [19] .

IV- l'analyse de population de Mulliken

Deux quantités utiles qui peuvent être obtenues à partir des résultats d'un calcul **SCF** sont les énergies d'ionisation et les populations de Mulliken. L'analyse de population de Mulliken [18], est un moyen de décrire la distribution électronique dans une molécule. Mulliken divise la population de recouvrement de façon égale entre les fonctions de bases Φ_{μ} et Φ_{ν} .

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

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

Les termes c_μ et c_ν sont les coefficients des orbitales moléculaires calculés par méthode **SCF**. La population totale pour la fonction de base Φ_μ est

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

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

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

A partir de cette valeur, on peut définir la charge atomique totale sur l'atome A comme $q_A = Z_A - P_A$ ou Z_A est le numéro atomique pour A .

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

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

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

V- La méthode post Hartree Fock

Pour améliorer la représentation du système électronique issue de l'approximation de Hartree Fock plusieurs *méthodes post Hartree Fock* [20] ont été proposées. Le but de ces méthodes est de prendre en compte la corrélation entre les électrons , qui ne l'est pas en utilisant une fonction d'onde ayant un seul déterminant . Les deux familles de méthodes qui ont été développées sont celles de l'interaction de configurations (**CI**) et la théorie des perturbations (**Moller-Plesset**). L'interaction de configuration est la combinaison linéaire du déterminant de Slater dans lesquels quelques orbitales occupées sont remplacées par les orbitales les orbitales inoccupées. Générant ainsi des configurations électroniques qui sont prises en compte lors du calcul. D'autre part dans la théorie de perturbation de **Moller-Plesset** on partitionne l'hamiltonien total en deux , une partie H_0 qui a les fonctions propres du déterminant *Hartree Fock* et les valeurs

propres et une partie perturbée V . L'énergie exacte est ainsi exprimée comme une somme de ces contributions. Ces deux méthodes post-Hartree Fock corrigent les énergies Hartree Fock. On peut noter cependant que l'interaction de configuration est une méthode variationnelle contrairement à la méthode de *Moller –Plesset*. Ce qui implique que les énergies obtenues par interaction de configuration ne peuvent pas être inférieures à l'énergie vraie alors que les énergies Calculées par méthode de *Moller –Plesset* peuvent l'être.

VI - Méthode des pseudo potentiels de cœur

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que c'est les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est parfois avantageux de remplacer les électrons de cœur par des potentiels effectifs. En ne traitant explicitement que les électrons de valence on ne perd pratiquement aucune information sur les propriétés physico-chimiques des molécules, mais l'on réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds.

Dans le formalisme des pseudo potentiels de cœur [21] les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur mono-électronique appelé pseudo potentiel. Un avantage supplémentaire des pseudo potentiels est que les effets relativistes peuvent être introduits dans le pseudo potentiel lui-même et de ce fait, un programme moléculaire non relativiste peut être utilisé pour le calcul des molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes de la classification de Mendeleïev.

VII- Méthode de la fonctionnelle de la densité

En 1964, *Hoenberg* et *Kohn* ont montré qu'il existe une fonctionnelle universelle permettant de calculer l'énergie d'un système quantique à N particules à partir de la densité [22]:

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

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

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

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

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

Avec

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

$T(\rho)$ est la contribution de l'énergie cinétique et $E_{xc}[\rho]$ l'énergie d'échange-corrélation. Pour une densité uniforme, on montre que

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

Où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électron de densité uniforme ρ . Si la densité présente des fluctuations on développe $\varepsilon_{xc}(\rho)$ en série ce qui fait apparaître des corrections dépendant des gradients de la densité. Pour un système à N électrons, *Kohn* et *Sham* ont dérivé une expression variationnelle qui permet de calculer la densité à partir d'orbitales [23]. Si l'on représente la fonction d'onde du système par un déterminant construit sur N spin orbitales orthonormées Φ_i alors :

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

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

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

Similaires aux équations Hartree Fock et appelées équations de *Kohn-Sham* avec

$$\varphi(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad \text{et} \quad v_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta}{\delta\rho(r)} (\rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r)))$$

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

2- Générations des fonctionnelles

2.1-l'approximation de densité local (LDA et LSD)

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement.

Dans cette approximation des LDA (*local Density Approximation*) [18], la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergie avec l'énergies avec GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trios paramètres » (B3); ainsi, la fonctionnelle B3LYP[24,25] utilisé la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

2.3- Succès et limites de la DFT :

Plusieurs travaux ont été effectués ces dernières années, en utilisant des calculs DFT et en donnant de bons résultats sur des systèmes chimiques de grande taille, avec la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, ...) sont bien reproduites. Toutefois, la méthode DFT souffre encore de plusieurs défauts, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires [26, 27].

VIII- Méthode de Huckel étendue

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

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

La caractéristique essentielle de la méthode Hückel étendue [28] est le choix des éléments H_{ij} comme paramètre de calcul. Les éléments H_{ij} sont choisis comme les potentiels d'ionisation des électrons de valence.

IX- Les Méthodes semi-empirique

Une méthode semi-empirique [29] est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaire aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramètre par comparaison avec des composés références) En générale toutes ces méthodes sont très précisés pour la familles De produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétrisation (*CNDO, MINDO/3, NDDO, INDO*).

2^{ème} partie

Clusters boranes et carboranes

I- les clusters

Le terme cluster a été proposé pour la première fois en 1960 par **F. Cotton** [30], pour désigner des complexes métalliques polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes métal - métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux en un arrangement polygonal ou polyédrique auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme ligand signifie d'une manière générale un substituant quelconque, lié aux atomes constituant la cage du polyèdre et donc situé dans la périphérie immédiate de cette cage. Depuis, l'utilisation du mot cluster a été étendue pour inclure d'autres catégories de composés tels que les polyèdres constitués du groupe principal, en particulier les boranes, les carboranes et les métaloboranes [31,32].

Jusqu'à 1960, peu de clusters étaient connus par manque de moyens et de techniques de synthèses et de caractérisation sophistiquées. Ce n'est qu'après 1960 que les méthodes de synthèse et de caractérisation des clusters furent développées par des techniques physico-chimiques modernes, en particulier grâce aux travaux des cristallographes tel que **Dahl** [33].

II- Les boranes et carboranes

II. 1- Les boranes ¶

Les boranes n'existent pas à l'état naturel, et doivent être synthétisés au laboratoire, le mot borane désigne les l'hydrures de bore [33]. Le premier qui a réussi à synthétiser des composés boranes ; l'allemand Alfred Stock en 1909 [34]. Son premier articles sur les bore est apparu en 1912. Alfred Stock a réussi à préparer et à caractériser sept composés boranes : B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{11} , $B_{10}H_{14}$ et composé de formule probable B_6H_{12} (les sept dérivés sont présentés sur **Figure 1**). Il existe classe deux types boranes : « Borane » B_nH_{n+4} et « hydroborane » B_nH_{n+6} [35]. Actuellement il est connu sous le nom *nido* et arachno-boranes, respectivement. Le carbone est le seul élément près du bore qui a une capacité d'enchaîner et former des liaisons moléculaires complexes [36]. Le borane le plus simple est ¶le diborane B_2H_6 , qui présente la stœchiométrie de l'éthane C_2H_6 , avec deux électrons de moins. ¶En 1954 Lipscomb et collaborateurs [37] introduisirent l'idée de la liaison à deux électrons et trois centres ($3c - 2 e$)¶lies¶; une paire d'électrons peut lier trois atomes selon une géométrie triangulaire. ¶Ainsi, les boranes sont décrits comme des éléments déficients en électrons. ¶En 1976, Lipscomb ¶a eu le prix Nobel en chimie pour ses études sur la structure des boranes, qui a jeté la lumière sur les problèmes de la liaison chimique [38¶666]. ¶La structure cristalline de CaB_6 rapportée en 1934 était le début de la

connaissance des polyèdres du bore [¶27]. De plus , H.C. Brown , en 1979 a reçu le prix Nobel pour l'utilisation des borane en chimie organique[39] .

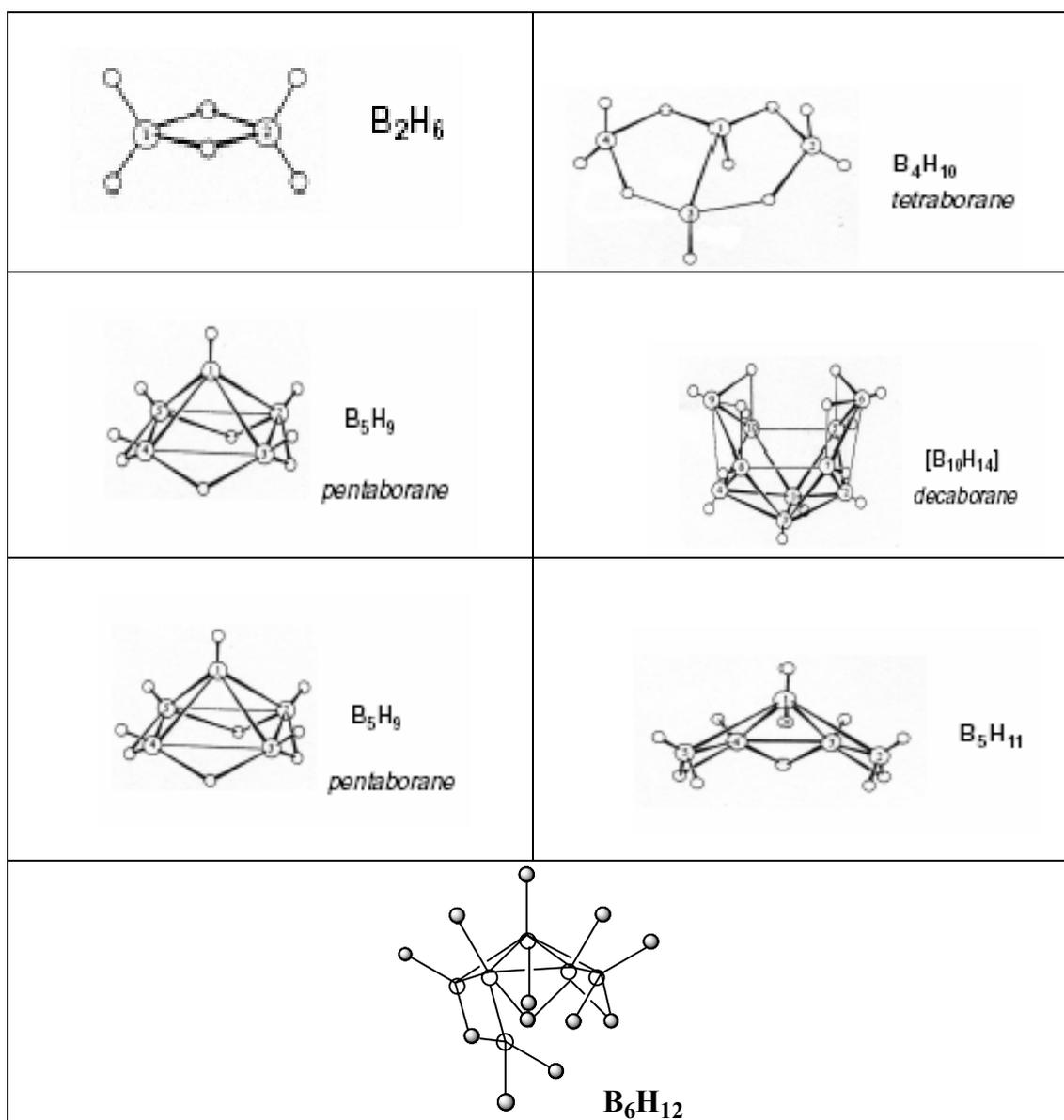


Figure 1: Les sept dérivés boranes préparés par Alfred Stock

II. 2- Les carboranes ¶

Les carboranes, sont connus depuis les années 60, ce sont des composés dérivés des clusters du bore où un ou plusieurs ¶sommets polyédriques du bore sont remplacés par autant d'atomes de carbone [¶40]. Les premiers carboranes qui ont été découvert aux **Etats-Unis** et en **URSS** [¶41] sont : ¶ $C_2B_3H_5$, $C_2B_4H_6$ et $C_2B_5H_7$ [¶42]. L'année 1963 a connu la synthèse des trois isomères du dicarba-closo-dodecaborane $C_2B_{10}H_{12}$. Les carboranes constituent une discipline de chimie très complète dans le domaine des boranes et des hétéroboranes [¶43]. Le

premier mono-carborane a été synthétisé dans l'ancienne Tchécoslovaquie en 1980 [44]. L'isomère du cluster dicarba-closo dodecaborane, se présente sous forme de trois types " *o* ", " *m* ", et " *p* " carborane: c-à-d « 1.2-, 1.7- et 1.12 » dicarba -closo-dodecaborane. Les trois isomères correspondants sont montrés sur la Figure 2.

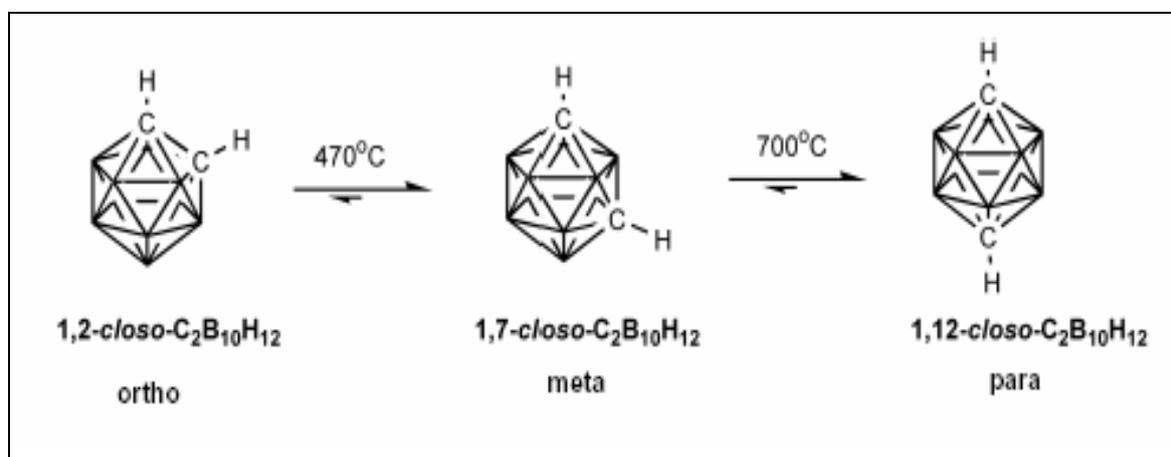


figure2 : Les isomères du dicarba-closo-dodecaborane présentant la position (ortho, metha et para) du carbone et la température de réarrangement.

III- Géométrie des clusters boranes

Les clusters du bore se divisent en quatre catégories principales appelées closo, nido, arachno et *hypho* [45]. Cependant quelle que soit leur catégorie, ces clusters présentent une caractéristique commune : ils s'inscrivent dans des polyèdres (appelés deltaèdres) dont toutes les faces sont triangulaires.

Quelques exemples de cette classe de polyèdres sont représentés sur la (Figure 3). Notons que les plus simples de ceux-ci sont des bipyramides à base triangulaire, carrée.....).

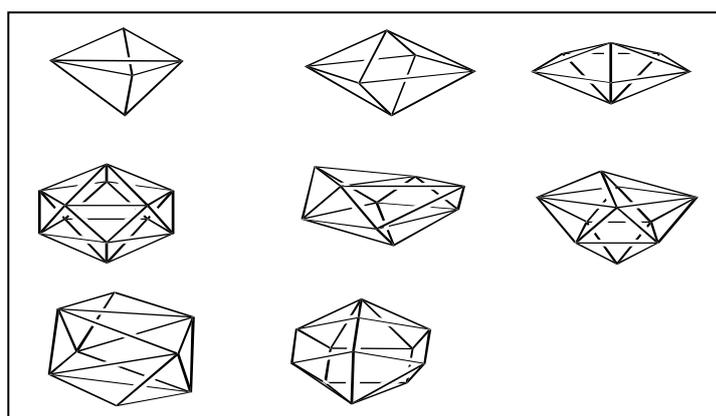


Figure 3 : Deltaèdres dans lesquels s'inscrivent des clusters du bore

III. 1- Les clusters boranes 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 (voir Figure 4) dans ce cas, la cage cluster se confond avec le deltaèdre. Le cluster prend donc la forme d'une cage fermée d'où son appellation *closo*.

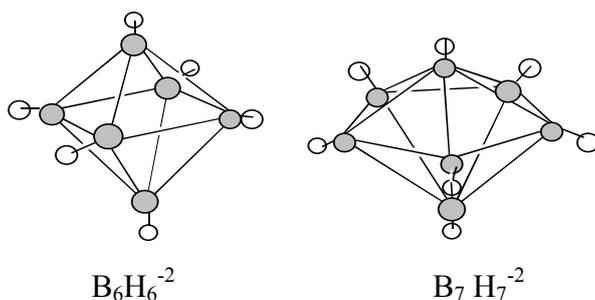


Figure 4 : Exemples de clusters *closo*-boranes

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

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

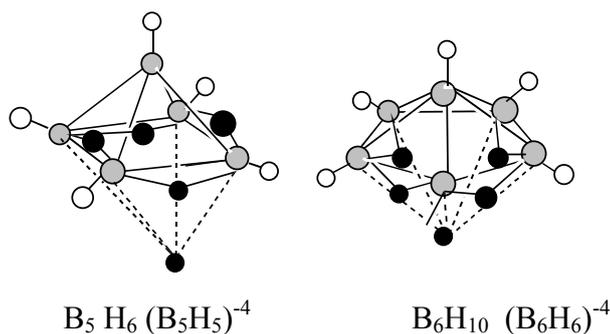


Figure 5 : Exemples de clusters boranes nido (un sommet vacant).

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

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

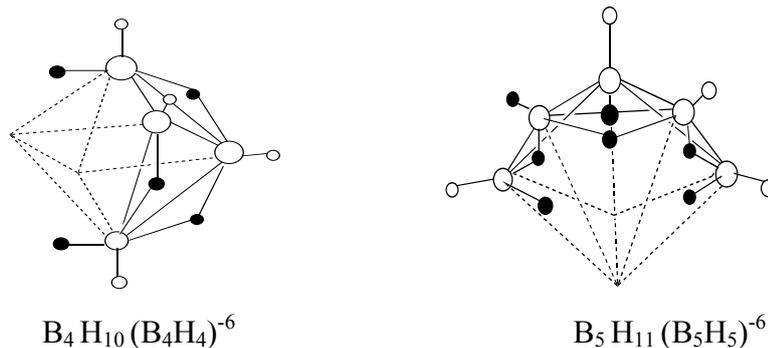


Figure 6: Exemples de clusters boranes *arachno*

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

IV- La théorie PESP

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

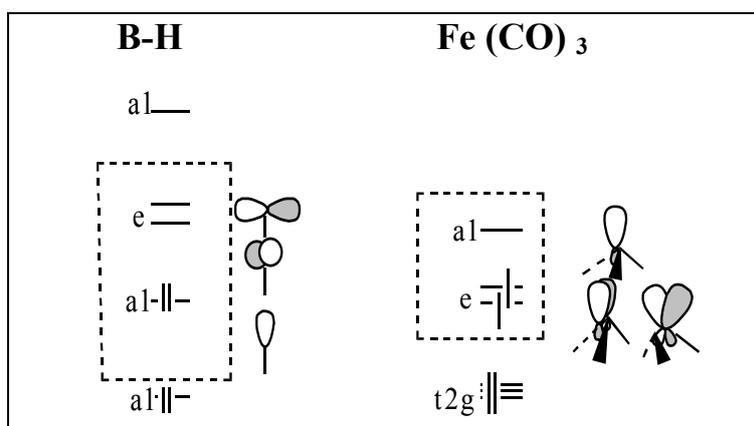


Figure 7 : Analogie isolable entre B-H et Fe (CO)₃

Le nombre de niveau liants (ou non liants) de squelette du cluster est directement lié à sa géométrie. Quelle que soit la géométrie adopté (*closo*, *nido*.....) un cluster qui s'inscrit

dans un deltaèdre, possède un nombre d'orbitales moléculaire de squelette liants ou non liants égal au nombre de sommet du deltaèdre plus une. Par conséquent, il en résulte qu'un cluster closo à n atomes de squelette possède $n+1$ orbitales de squelette liantes ou non liantes et donc $n+1$ paires électroniques de squelette (PES).

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

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

Tableau 1 : Résumé des règles de la théorie *PSEP*

géométrie	Nombre de sommets vacants sur le polyèdre fondamental	Nombre de paires électroniques de squelette	Exemple
<i>closo</i>	0	$n+1$	$B_6H_6^{-2}$
<i>nido</i>	1	$n+2$	B_5H_9
<i>arachno</i>	2	$n+3$	B_4H_{10}
<i>hypo</i>	3	$n+4$	/

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

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

Cette approche n'est pas limitée aux boranes [46]. On peut substituer un fragment B-H par un groupement C-H ou une entité organométallique $Fe(CO)_3$ qui sont isolobaux [47]. Rappelons que deux entités isolobales présentent un jeu d'orbitales frontières identiques en nombre, symétrie, proche en énergie et de formes voisines et occupées par un même nombre d'électrons. Une telle substitution affecte peu les caractéristiques générales de la structure électronique du cluster. C'est pourquoi la structure électronique des carboranes, des métaloboranes et des clusters organométallique apparentés à leurs analogues boranes. La figure 8 illustre cette substitution isolobale.

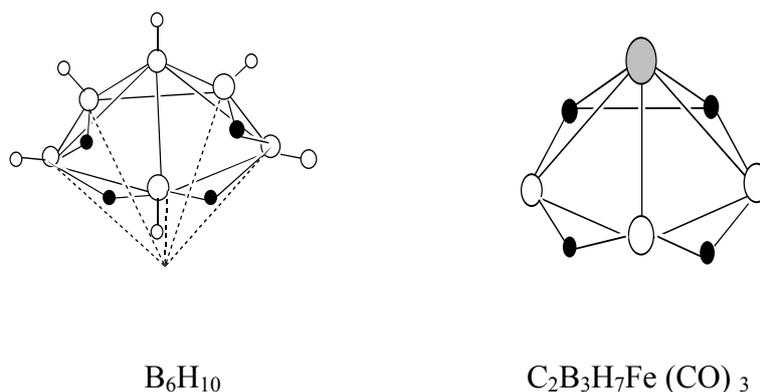


Figure 8 : le métallo-carborane $C_2B_3H_7Fe(CO)_3$ et son analogie borane

IV. 2- Limites et extensions de la théorie PESP

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

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

V - Notions générales des règles de comptage électronique

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

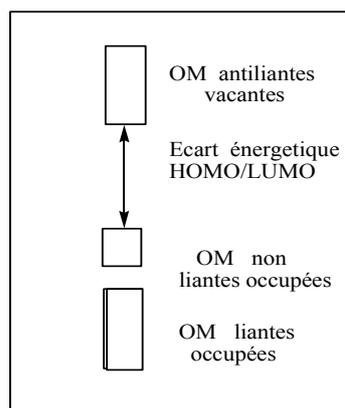


Figure 9 : Diagramme simplifié d'une molécule stable

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

Comme exprimé ci-dessus, la stabilité thermodynamique d'une molécule correspond à la l'occupation de toutes les OM liantes et non liantes. La molécule est d'autant plus stable que l'écart énergétique **HOMO/LUMO** est grand. C'est cet écart **HOMO/ LUMO** qui confère à la molécule sa stabilité vis-à-vis d'une distorsion de Jahn-Teller. Pour un grand nombre de molécules organométalliques, cette relation entre l'arrangement structural et le compte d'électrons se confond avec la règle des dix-huit électrons [48]. cette règle est basée sur un modèle qui localise la liaison chimique (liaison à deux centres / deux électrons). Elle se démontre facilement à l'aide du diagramme orbitalaire d'un complexe ML_n représenté sur la figure10 [49]. M est un métal de transition possédant 9 orbitales atomiques de valence.

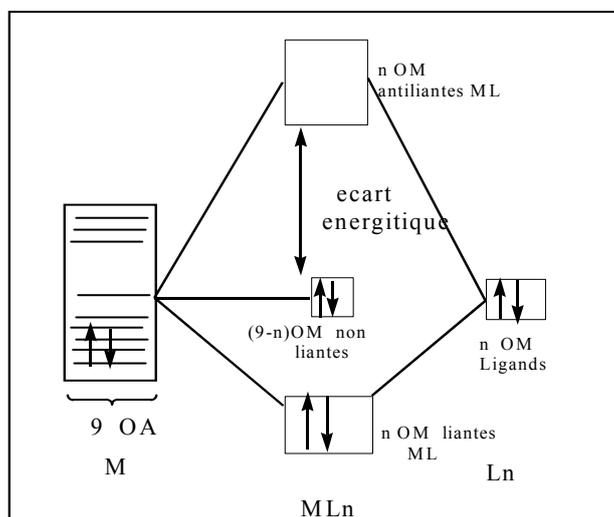


Figure 10 : Diagramme d'interaction orbitalaire pour un fragment ML_n .

L est un ligand de type σ donneur deux électrons et possède une orbitale frontière σ (OF) non liante. Dans un système à liaison localisées (liaison à deux centres/ deux électrons), les n orbitales de ligands interagissent avec autant d'orbitales atomiques du métal pour donner lieu à n orbitales moléculaires liantes et n orbitales moléculaires antiliantes. Les $9-n$ (OA)

métalliques qui n'interagissent pas restent donc non liantes. L'occupation des n OM liantes et les $9-n$ OM non liantes, au total 9 OM liantes occupées conduit à la règle dite des dix-huit électrons. Cette règle confère au métal une configuration électronique $ns^2(n-1)d^{10}np^6$. Le même principe appliqué au groupe principal conduit à la règle de l'octet. Lorsque la connectivité entre les atomes devient importante, comme souvent dans le cas des clusters, le modèle localisé sur lequel s'appuie la règle des dix-huit électrons ne peut plus s'appliquer correctement. Il faut alors faire appel à des modèles délocalisés pour décrire la structure électronique de ces composés.

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

J.W. Lauher a proposé une approche empirique basée sur une étude en méthode Huckel étendue d'un grand nombre de clusters. Il a ainsi proposé, pour chaque arrangement structural un compte électronique favorable qui satisfait le principe de la structure à couche fermée [50]. Une autre voie basée sur une approche topologique de la structure des clusters a été développée. C'est *R. B. King* qui a ouvert cette voie en s'appuyant sur la théorie des graphes [51]. La théorie topologique de comptage électronique est une méthode plus récente, *Teo* a développé une théorie topologique basée sur la théorie d'Euler [52]. 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 des faces. Assumant qu'un cluster est formé d'atomes de métaux de transition, tous satisfont la règle des 18 électrons, le nombre d'électrons de valence métallique 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 manquantes 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 transition et aux clusters bi-dimensionnels qui en principe obéissent tous la relation générale suivante: $EVM / 2 = (3 \times V_e) + (8 \times V_m) - F + \epsilon + X$ 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 $\epsilon = 1$ et 2 définit la dimension 2 et 3 respectivement du système. dans cette théorie T est appelé nombre de paires d'électrons topologique, il est lié au nombre PES (B) (*Paires d'Electrons Squelette*) [47] par la relation suivante : $T = (3 \times V_e) + (6 \times V_m) + B$.

Chapitre 02

Etude de la structure

électronique des clusters

closo et nido boranes et

carboranes

La géométrie optimisée du cluster *closo*-B₆H₆⁻² à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G * et 6-311G est en accord avec la structure expérimentale obtenue par la diffraction des Rayons-X [57, 58, 59,60]. Les distances des liaisons B₁-B_{2,3,4,5}, B₆-B_{2,3,4,5} et B-H optimisées avec la base 6-31G * sont respectivement égales à 1.735 Å, 1.735 Å et 1.223 Å, elles sont comparables aux distances expérimentales qui sont de l'ordre de 1.751 Å, 1.759 Å et 1.210 Å, respectivement. L'écart énergétique (HOMO-LUMO) calculé est de 8.10 eV.

Les résultats de l'optimisation de la géométrie du cluster *nido*-B₅H₅⁻⁴ avec la méthode DFT/B3LYP) aux niveaux 6-31G * et 6-311G sont regroupés dans le Tableau 2. Les distances interatomiques du *nido*-B₅H₅⁻⁴ sont légèrement plus longues de l'ordre de 0.05 Å à 0.06 Å à celles obtenues pour le *closo*-B₆H₆⁻² à cause de l'ouverture de la cage. Le cluster *nido*-B₅H₅⁻⁴ de géométrie à base carré plane ce résultat est confirmée par les valeurs des angles (B₂- B₅- B₄ , B₄- B₃- B₂, B₃- B₂- B₅) qui sont égales à 90° et par la valeur de l'angle dièdre B₂- B₃- B₄- B₅ qui est égale à 0.00°. L'écart énergétique (HOMO-LUMO) est de 4.84 eV

Tableau 2 : Distances interatomiques en (Å) des clusters B₆H₆⁻² et B₅H₅⁻⁴ calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G*et 6-311G.

a (O _h)			b (C _{4v})		
Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Distances	B3LYP/ 6-31G*	B3LYP/ 6-311G
B ₁ -B _{2,3,4,5}	1.73546	1.74314	B ₁ -B _{2,3,4,5}	1.77295	1.78677
B ₆ -B _{2,3,4,5}	1.73546	1.74314	B ₂ -B _{3,5}	1.79960	1.80092
B-H	1.22311	1.21320	B ₄ -B _{3,5}	1.79960	1.80092
			B ₁ -H ₁₀	1.31889	1.28815
			B-H	1.35315	1.33186

I. 3- Fréquences des modes de vibration

Les différentes valeurs des fréquences IR sont consignées dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Les fréquences des modes de vibration (W_i en cm⁻¹) et les intensités IR en Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour B₆H₆⁻².

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
a (O _h)	449.0764	449.0764	449.0764	645.9229	645.9229	645.9229
	T2U 0.00	T2U 0.00	T2U 0.00	T2G 0.00	T2G 0.00	T2G 0.00
	702.3953	702.3953	702.3953	751.1619	751.1619	751.1619
	T1U0.1322	T1U0.1322	T1U0.1322	T2G 0.00	T2G 0.00	T2G 0.00
	817.3351	817.3351	817.3351	836.1456	836.1456	836.545
			EG 0.00	EG 0.00	T2U0.00	
	836.5459	836.5459	979.3521	1071.8106	1071.8106	1071.810
	T2U0.00	T2U0.00	A1G 0.00	T1U 22.5215	T1U 22.5215	T1U22.52
	2393.0297	2393.0297	2404.6215	2404.6215	2404.6215	2460.897
	EG 0.00	EG 0.00	T1U/827.166	T1U/827.1663	T1U/827.166	A1G 0.00

D'après les valeurs données dans le Tableau 3, nous remarquons que les fréquences sont toutes réelles, indiquant que la géométrie du cluster *closo*-B₆H₆⁻² correspond à un état stationnaire caractérisé comme étant un minimum de l'hypersurface d'énergie potentielle. Les bandes d'absorption IR les plus intenses correspondent aux modes d'élongation des liaisons B-H ayant les valeurs suivantes 2394.68 cm⁻¹ (909.59 km/mol) et 2404.62 cm⁻¹ (827.16 km/mol), les valeurs expérimentales qui correspondent à cette élongation sont 2432 cm⁻¹ et 2448 cm⁻¹ [61, 62]. la déformation de la cage observée ou valeurs inférieures à 1071.81 cm⁻¹, il apparaissent à 751.16 cm⁻¹, 979.35 cm⁻¹ et 836.14 cm⁻¹ (base 6-31G*), et avec la base 6-311G, les valeurs sont comme suit 740.11 cm⁻¹, 825.15 cm⁻¹, et 958.16 cm⁻¹, les valeurs expérimentales qui correspondent à la déformation de la cage sont respectivement 731 cm⁻¹, 994 cm⁻¹ et 1051 cm⁻¹ [61, 62].

Tableau 4 : Les fréquences de vibration (W_i en cm⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) du cluster *nido*-B₅H₅⁻⁴ calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
b (C _{4v})	328.5863 E/131.2948	328.5863 E/131.2948	356.9614 B2/ 0.00	441.1214 E/41.7051	441.1214 E/41.7051	511.9075 A1/2.2928
	587.4047 B1/0.00	601.0122 B2/0.00	632.1734 E/28.2668	632.1734 E/28.2668	704.1662 A2/0.00	724.7038 B1/0.00
	746.1582 B2/0.00	759.6886 E/0.5670	759.6886 E/0.5670	791.1189 A1/25.7777	963.5381 E/321.5970	963.5381 E/321.597
	966.8225 A1/62.0878	1435.4200 E/2937.4765	1435.4200 E/2937.4765	1463.0435 B2/0.00	1576.3959 A1/91.4566	1726.1879 A1/1224.46

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) B3LYP (6-311G)						
b (C _{4v})	295.2688 E/111.7447	295.2688 E/111.7447	349.9377 B2/0.00	426.1708 E/77.0952	426.1708 E/77.0952	474.9702 A1/23.7104
	561.7132 B1/0.00	590.6985 B2/0.00	628.3802 E/72.5400	628.3802 E/72.5400	644.1368 B1/0.00	722.4037 B2/0.00
	750.4549 E/1.6190	750.4549 E/1.6190	758.2481 A2/0.00	774.4145 A1/19.1966	774.4145 A1/19.1966	918.1181 E/278.1854
	918.1181 E/278.1854	1501.9944 E/3968.6841	1501.9944 E/3968.6841	1524.2756 B2/0.00	1648.9861 A1/43.1303	1823.5001 A1/1427.98

Les fréquences de vibration et leurs intensités IR calculées à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G sont données dans le Tableau 4. Ces valeurs sont toutes réelles, confirmant ainsi l'état stationnaire du cluster étudié. Les modes d'élongation des liaisons B-H correspondent aux valeurs d'adsorption les plus intenses ayant les valeurs suivantes 1726.18 cm⁻¹ (1224.46 Km/mol), 1576.4 cm⁻¹ (1576.45 Km/mol) et 1435.24 cm⁻¹ (2937.47 Km/mol), avec la base 6-311G ces valeurs sont comme suit 1823.5 cm⁻¹ (1427.99 Km/mol), 1501.99 cm⁻¹ (3968.68 Km/mol), 1648.99 cm⁻¹ (43.13 Km/mol). Les modes de déformation de la cage correspondent aux valeurs inférieures

à 1000 cm^{-1} , ils apparaissent clairement à 356.96 cm^{-1} et 791.11 cm^{-1} (25.77 km/mol) et 966.82 cm^{-1} (62.08 km/mol) résultat obtenues au niveau 6-311G, au niveau 6-31G* ces valeurs sont de l'ordre de 349.93 cm^{-1} et 905.67 cm^{-1} (19.83 km/mol) et 750 cm^{-1} (1.61 km/mol).

La Figure 2 présente les spectres de vibration théoriques IR des deux clusters $nido\text{-B}_5\text{H}_5^{-4}$ et $closo\text{-B}_6\text{H}_6^{-2}$ obtenus au moyen de calculs en méthode DFT /B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

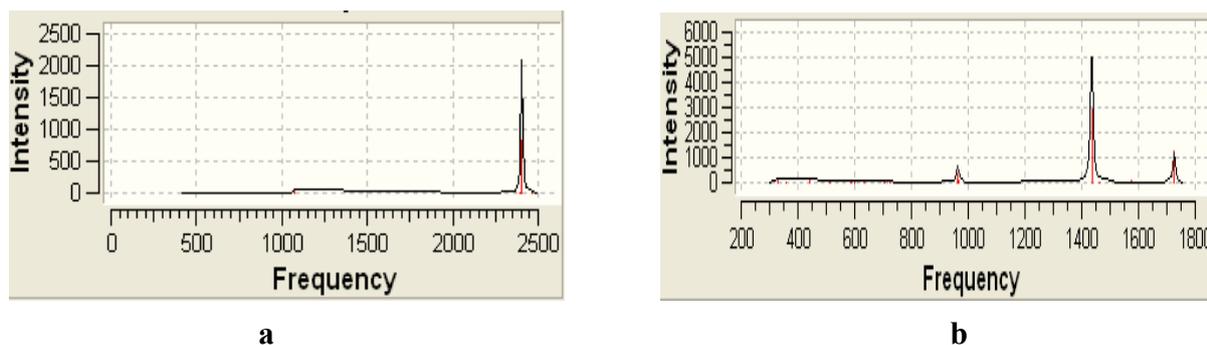


Figure 2 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des clusters $nido\text{-B}_5\text{H}_5^{-4}$ et $closo\text{-B}_6\text{H}_6^{-2}$

D'après L'analyse de la Figure 2, nous remarquons que les valeurs d'intensité les plus élevées correspondent aux élongations des liaisons B-H. Nous observons dans le cas du $nido\text{-B}_5\text{H}_5^{-4}$ un déplacement vers la gauche des pics relatifs aux élongations des liaisons B-H

I. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Les charges nettes de Mulliken des atomes des deux clusters $nido\text{-B}_5\text{H}_5^{-4}$ et $closo\text{-B}_6\text{H}_6^{-2}$ sont données dans le Tableau 5. D'après ces valeurs obtenues pour les différents atomes à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G * et 6-311G, nous remarquons que toutes les charges sont négatives et identiques pour les atomes de bore d'une part et les atomes d'hydrogène de l'autre part pour le cluster $closo\text{-B}_6\text{H}_6^{-2}$ en raison de la symétrie (O_h). Pour le cluster $nido\text{-B}_5\text{H}_5^{-4}$ les charges sont toutes négatives et plus importantes que celles du cluster $closo\text{-B}_6\text{H}_6^{-2}$.

Tableau 5 : Charges nettes de Mulliken des deux clusters $closo-B_6H_6^{-2}$ et $nido-B_5H_5^{-4}$ obtenues en méthode DFT//B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

a (O_h)			b (C_{4v})		
Atomes	B3LYP/ 6-31G (d)	B3LYP/ 6-311G	Atomes	B3LYP/ 6-31G (d)	B3LYP/ 6-311G
B ₁	-0.121470	-0.047347	B ₁	0.067494	-0.072815
B ₂	-0.121470	-0.047347	B ₂	-0.317595	-0.147279
B ₃	-0.121470	-0.047347	B ₃	-0.317595	-0.147279
B ₄	-0.121470	-0.047347	B ₄	-0.317595	-0.147279
B ₅	-0.121470	-0.047347	B ₅	-0.317595	-0.147279
B ₆	-0.121470	-0.047347	H ₆	-0.573747	-0.684408
H ₇	-0.211864	-0.285986	H ₇	-0.573747	-0.684408
H ₈	-0.211864	-0.285986	H ₈	-0.573747	-0.684408
H ₉	-0.211864	-0.285986	H ₉	-0.573747	-0.684408
H ₁₀	-0.211864	-0.285986	H ₁₀	-0.502124	-0.600435
H ₁₁	-0.211864	-0.285986			
H ₁₂	-0.211864	-0.285986			

II- Etude des clusters $closo-B_7H_7^{-2}$ et $nido-B_6H_6^{-4}$

II. 1- étude de la stabilité des clusters $closo-B_7H_7^{-2}$ et $nido-B_6H_6^{-4}$

Des calculs en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-311G et 6-31G* ont été effectués sur les deux clusters, les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : énergie totale et ΔE (HOMO-LUMO) des clusters $B_7H_7^{-2}$ et $B_6H_6^{-4}$ calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	$closo-B_7H_7^{-2}$ (D_{5h}) a		$nido-B_6H_6^{-4}$ (C_{5v}) b	
	B3LYP (6-31G*)	B3LYP (6-311G)	B3LYP (6-31G*)	B3LYP (6-311G)
ΔE (HOMO-LUMO) (ev)	8.24	6.96	5.79	3.75
E_{tot} (ev)	-4847.2738	-4847.5431	-4127.131	-4130.205

L'examen des résultats du Tableau 06 montre que les deux clusters $B_7H_7^{-2}$ et $B_6H_6^{-4}$ sont stables et les écart énergétiques significatifs HOMO/LUMO qui sont respectivement égaux à 8.24 eV et 5.79 eV pour les deux clusters $closo-B_7H_7^{-2}$ et $nido-B_6H_6^{-4}$ confirme cette grande stabilité.

II. 2- Les géométries optimisées

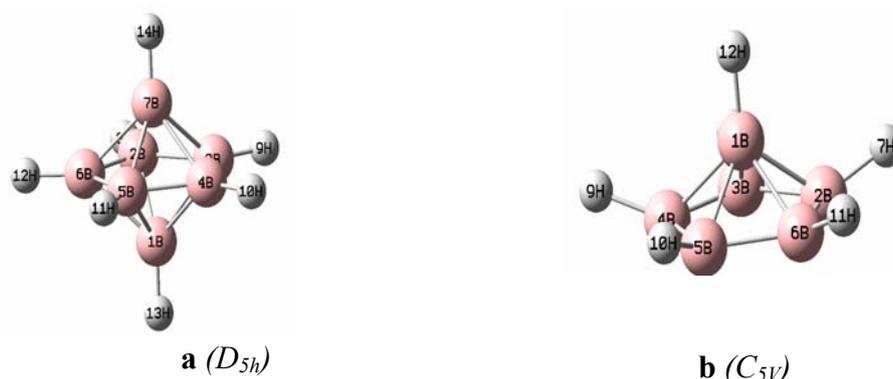


Figure3 : structures moléculaires optimisées des clusters $closo-B_7H_7^{-2}$ et $nido-B_6H_6^{-4}$

Les résultats de l'optimisation des géométries des deux clusters par la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G sont reportées dans le Tableau 7. Les distances interatomiques du cluster $nido-B_6H_6^{-4}$ sont légèrement plus longues de l'ordre de 0.01 Å à 0.07 Å que celles calculées pour le $closo-B_7H_7^{-2}$ à cause de l'ouverture de la géométrie, et nous remarquons que les distances $B_1-B_{2,3,4,5,6}$ des deux clusters sont très proches avec une différence de 0.01 Å. D'après les valeurs des angles dièdres $B_2-B_3-B_4-B_5$ et $B_5-B_6-B_2-B_3$ qui sont égales à 0.00 degrés nous constatons que le cluster $nido-B_6H_6^{-4}$ à base plane.

Tableau 7: Distances interatomiques en Å des deux clusters $B_7H_7^{-2}$ et $B_6H_6^{-4}$ Calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

$B_7H_7^{-2}$ (D_{5h}) a			$B_6H_6^{-4}$ (C_{5v}) b		
Distance	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Distance	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G
$B_1-B_{2,3,4,5,6}$	1.82802	1.83777	$B_1-B_{2,3,4,5,6}$	1.83678	1.8499
$B_7-B_{2,3,4,5,6}$	1.82802	1.83777	$B_2-B_{3,6}$	1.72873	1.73002
B_1-B_7	2.32831	2.35055	$B_4-B_{3,5}$	1.72873	1.73002
$B_2-B_{3,6}$	1.65684	1.66089	B_5-B_2	1.72873	1.73002
$B_4-B_{3,5}$	1.65684	1.66089	$B_{2,3,4,5,6}-H$	1.33363	1.3182
B_5-B_2	1.65684	1.66089	B_1-H_{12}	1.29380	1.26616
B-H	1.22341	1.21238			

II. 3- Fréquences de vibration

Tableau 8: Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) du cluster $\text{B}_7\text{H}_7^{-2}$ calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G*et 6-311G.

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
a (D_{5h})	460.4240 E1'/6.0688	460.4250 E1'/6.0706	463.7972 E2''/0.00	463.7972 E2''/0.00	528.4209 E2'/0.00	528.4209 E2'/0.00
	583.8824 E1''/0.00	583.8824 E1''/0.00	623.9887 A2''/9.9569	767.2044 E1'/0.5203	767.2050 E1'/0.5198	782.0485 E2''/0.00
	782.0547 E2''/0.00	791.8024 E2'/0.00	791.8024 E2'/0.00	812.4909 A1'/0.00	860.2333 E2''/0.00	860.2333 E2''/0.00
	868.1313 E1'/0.00	868.1330 E1'/0.00	902.8093 A1'/0.00	906.1768 E1'/10.4430	906.1794 E1'/10.4464	932.7020 A2'/0.00
	934.9868 A2'/34.0295	1004.7070 E2'/0.00	1004.7070 E2'/0.00	1116.9733 E1'/27.5279	1116.9749 E1'/27.5250	2393.2183 A1'/0.00
	2393.8700 A2''/878.870	2402.0385 E2'/0.00	2402.0385 E2'/0.00	2423.6972 E1'/1021.993	2423.6972 E1'/1022.01	2464.0544 A1'/0.00

D'après les valeurs des fréquences données dans le Tableau 8, nous remarquons que les fréquences sont toutes réelles. Indiquant que la géométrie du *closo*- $\text{B}_7\text{H}_7^{-2}$ correspond à un état stationnaire. Les absorptions IR les plus intenses correspondent aux modes d'élongation des liaisons B-H ayant les valeurs suivantes [$2393.87\text{cm}^{-1}/878.12 \text{ Km/mol}$, $2423.7 \text{ cm}^{-1}/1022.01 \text{ Km/mol}$] avec une différence entre les valeurs des deux bases utilisée de l'ordre de 3 à 20 cm^{-1} . La déformation de la cage observée aux valeurs inférieures à 1120 cm^{-1} et apparaît clairement à 1116.97 cm^{-1} (27.527Km/mol), 934.98 cm^{-1} (34.02 Km/mol) et 460.425 cm^{-1} (6.070Km/mol).

Tableau 9: Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et les intensités IR en Km/mol) du cluster $\text{B}_6\text{H}_6^{-4}$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*.

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
b (C_{5v})	424.7443 E2/0.00	424.7443 E2/0.00	513.4008 A/0.5848	513.4078 A/0.5862	514.6584 A/4.9121	561.1893 E2/0.00
	561.1893 E2/0.00	642.3787 E1/31.9687	642.3881 E1/31.9643	713.8302 E2/0.00	713.8302 E2/0.00	732.7492 E1/27.5663
	732.7492 E1/27.5663	757.3565 E2/0.00	757.3565 E2/0.00	761.3428 A1/33.5202	813.9243 E1/0.1504	813.9260 E1/0.1495
	899.2875 A2/0.00	907.8405 A2/92.7651	924.9292 E2/0.00	924.9292 E2/0.00	1050.8617 E1/268.3998	1050.8632 E1/268.3865
	1565.3944 E2/0.00	1565.3944 E2/0.00	1621.9801 E2/3143.6992	1621.9803 E1/3143.782	1704.5976 A1/0.1003	1862.6051 A1/1292.852

D'après les valeurs des fréquences données dans le Tableau 9, nous remarquons que toutes les valeurs sont réelles, indiquant que la géométrie du *nido*- $\text{B}_6\text{H}_6^{-4}$ correspondent à un état stationnaire. Les fréquences ayant les intensités les plus grande correspondent aux modes d'élongation des liaisons B-H ayant les valeurs suivantes [$1621.98\text{cm}^{-1}/3143.78 \text{ K/mol}$,

1862.60 cm^{-1} /1292.86 Km/mol]. la déformation de la cage observée aux valeurs inférieures à 1050 cm^{-1} et apparaît clairement à 1050.86 cm^{-1} / 268.38 Km/mol , $907.84 / 92.76 \text{ Km/mol}$, et 761.52 cm^{-1} /33.52 Km/mol cm^{-1} . La figure 4 représente les spectres théoriques de vibration IR pour les deux clusters *nido*- $\text{B}_6\text{H}_6^{-4}$ et *closo*- $\text{B}_7\text{H}_7^{-2}$ obtenus au moyen de calcul en méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G*

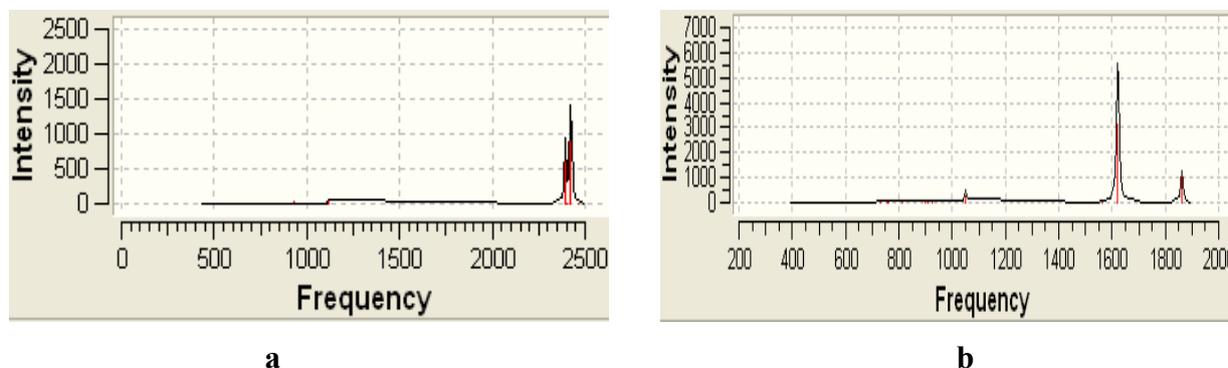


Figure 4 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des clusters $\text{B}_6\text{H}_6^{-4}$ et $\text{B}_7\text{H}_7^{-2}$

D'après L'analyse de La Figure 4, qui porte les spectres théoriques vibrationnels des clusters *closo*- $\text{B}_7\text{H}_7^{-2}$ et *nido*- $\text{B}_6\text{H}_6^{-4}$ Nous avons remarqué que les valeurs d'intensité les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H.

II. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 10 : Charges nettes de Mulliken des deux clusters $\text{B}_7\text{H}_7^{-2}$ et $\text{B}_6\text{H}_6^{-4}$ obtenues en méthode DFT//B3LYP/6-31G* ,6-311G

a (D_{5h})			b (C_{5v})		
Atomes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Atomes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G
B ₁	-0.095679	-0.502803	B ₁	0.167849	-0.144881
B ₂	-0.064001	0.174836	B ₂	-0.184885	-0.040373
B ₃	-0.064001	0.174836	B ₃	-0.184885	-0.040373
B ₄	-0.064001	0.174836	B ₄	-0.184885	-0.040373
B ₅	-0.064001	0.174836	B ₅	-0.184885	-0.040373
B ₆	-0.064001	0.174836	B ₆	-0.184885	-0.040373
B ₇	-0.095679	-0.502803	H ₇	-0.559033	-0.635579
H ₈	-0.219306	-0.276576	H ₈	-0.559033	-0.635579
H ₉	-0.219306	-0.276576	H ₉	-0.559033	-0.635579
H ₁₀	-0.219306	-0.276576	H ₁₀	-0.559033	-0.635579
H ₁₁	-0.219306	-0.276576	H ₁₁	-0.559033	-0.635579
H ₁₂	-0.219306	-0.276576	H ₁₂	-0.448257	-0.475360
H ₁₃	-0.196054	-0.242847			
H ₁₄	-0.196054	-0.242847			

D'après les valeurs des charges nettes de Mulliken obtenue pour les deux clusters, nous remarquons que les charges de tous les atomes sont négatives pour le cluster *closo*-B₇H₇⁻². Et également Pour le cluster *nido*-B₆H₆⁻⁴ les charges des atomes de bore qui forment la base de la cage sont négatives beaucoup plus que celles du cluster *closo*-B₇H₇⁻² avec une différence de l'ordre de 0.35 entre l'atome B₁ du cluster *closo*-B₇H₇⁻² et l'atome B₁ du cluster *nido*-B₆H₆⁻⁴ et pour les atomes d'hydrogène sont plus négatives dans le cas de ce dernier.

III- Etude des clusters carboranes de formule générale C₂B₄H₆

Dans cette partie, nous étudions les clusters carboranes à six sommets ayant 7 PES, de formule générale C₂B₄H₆. Ce composé présente deux isomères possibles de symétries D_{4h}, C_{2v} (figure 5). Ce carborane C₂B₄H₆ obtenu de mélanges B₅H₉/C₂H₂ par les décharges de l'incandescence électriques. [63].

III. 1- Etude de la stabilité des deux isomères du cluster C₂B₄H₆

Les valeurs des énergies totales, l'écart énergétique et l'énergie relative sont regroupés dans le Tableau 11. La stabilité relative des deux isomères (a et b) obtenue à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelles B3LYP aux niveaux 6-31G* ,6-311G.

Tableau 11: énergie totale, énergie relative et ΔE(HOMO-LUMO) pour les deux isomères du cluster C₂B₄H₆ calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	1,6-C ₂ B ₄ H ₆ (D _{4h}) a		1,2-C ₂ B ₄ H ₆ (C _{2v}) b	
	B3LYP (6-31G*)	B3LYP (6-311G)	B3LYP (6-31G*)	B3LYP (6-311G)
ΔE(HOMO-LUMO) (eV)	8.10	7.97	8.62	8.48
E _{rel} (kcal/mol)	00	00	8.35	9.63

L'examen des résultats du Tableau 11 montre que l'isomère **a** est plus stable que l'isomère **b** où les deux atomes de carbone sont adjacents, avec une différence d'énergie égal à 8.35 eV au niveau 6-31G* et 9.63 eV au niveau 6-311G, ce résultats est en accord avec les résultats qui ont été trouvés dans la bibliographie (9.34 eV est une valeur qui à été obtenue avec RMP2/ 6-31G*) [64].

III. 2-Les géométries optimisées

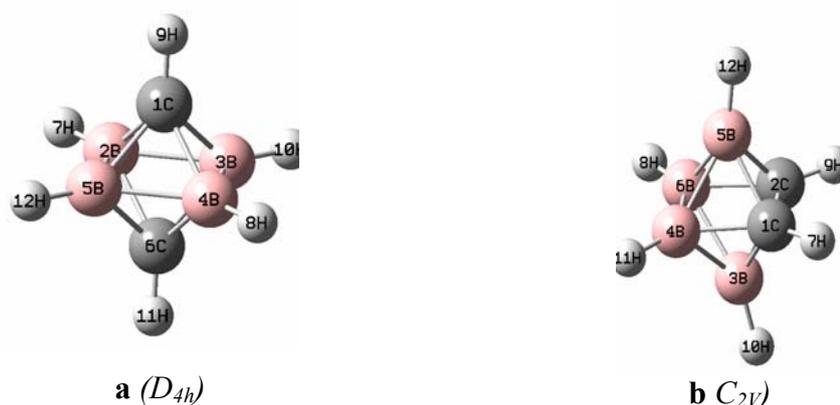


Figure 5 : structures moléculaires optimisées des deux isomères du cluster $C_2B_4H_6$

Les distances et de l'isomère 1,6- $C_2B_4H_6$ en symétrie D_{4h} sont donnés dans le Tableau 12.

Les structures moléculaires optimisées sont calculées à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-311G et 6-31G*.

Il est clair que, d'après les résultats du Tableau 12, qu'il existe un très bon accord entre les distances de la structure optimisée et celle de la structure déterminée par la diffraction des Rayons-X [65,66,67]. On observe très peu de différences entre les longueurs des liaisons de la cage du cluster, les liaisons $C_{1,6}-B_{2,3,4,5}$, B-B, B-H et C-H qui varient de l'ordre de 0.002 Å, 0.006 Å, 0.07 Å, 0.03 Å respectivement au niveau de la base 6-311G. L'écart énergétique HOMOL/LUMO est de 7.97 eV au niveau 6-311G, et de 8.10 eV au niveau 6-31G*.

Les résultats de l'optimisation de la géométrie obtenue par la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP aux niveaux 6-311G et 6-31G* pour l'isomère 1,2- $C_2B_4H_6$ de symétrie C_{2v} sont rassemblées dans le Tableau 12. L'examen des résultats de ce tableau montrent clairement qu'il existe un très bon accord entre les distances de la structure optimisée et celles de la structure déterminée par la diffraction des Rayons-X [68,69], avec une différence entre les distances calculées C-C, B_5-C_2 , B_4-C_1 , B_4-B_6 , B_5-B_6 de l'ordre de 0.003 Å, 0.007 Å, 0.024 Å, 0.013 Å, 0.013 Å respectivement (ce résultat au niveau 6-31G*), d'après les valeurs des angles, nous constatons qu'il n'existe pas de distorsion de la molécule. L'écart énergétique HOMOL/LUMO est de 8.62 eV au niveau 6-311G et de 8.48 eV au niveau 6-31G*.

Tableau 12 : Distances interatomiques en Å des deux isomères du cluster $C_2B_4H_6$ Calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

a (D_{4h})			b (C_{2v})		
Distances	B3LYP/ 6-31G (d)	B3LYP/ 6-311G	Distances	B3LYP/ 6-31G (d)	B3LYP/ 6-311G
C ₁ -B _{2,3,4,5}	1.62414	1.63517	C ₁ -C ₂	1.54300	1.56317
C ₆ -B _{2,3,4,5}	1.62414	1.63517	C ₁ -B _{3,5}	1.62001	1.63289
C-H	1.08149	1.07221	C ₁ -B ₄	1.62955	1.64278
B-H	1.18056	1.17087	C ₂ -B _{3,5}	1.62001	1.63289
B-B	1.71229	1.72652	C ₂ -B ₆	1.62955	1.64278
			C-H	1.08095	1.07133
			B _{4,6} -H _{11,8}	1.18292	1.17407
			B _{3,5} -H _{10,12}	1.18142	1.17186
			B _{5,4} -B ₆	1.73449	1.74688

III. 3-Fréquences de vibration

Tableau 13 : Les fréquences de vibration (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour 1,6- $C_2B_4H_6$

Fréquences (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
a <i>(D_{4h})</i>	387.4658	457.9882	457.9882	604.2468	739.7414	739.7414
	B2U/0.000	EU/5.7262	EU/5.7262	B2G/0.00	EU/0.0220	EU/0.022
	754.7575	863.0783	788.9924	807.8286	839.6312	853.5937
	A2U/2.7216	EG/0.00	EG/0.00	B2G/0.00	A2G/0.00	EG/0.00
	853.5937	862.0138	889.4226	947.7199	947.7199	993.1945
	EG/0.00	B1G/0.00	B2U/0.00	EU/ 0.7103	EU/ 0.7103	A1G/0.00
	1021.7213	1021.7213	1117.2677	1160.7233	1205.9649	1205.9649
	EG/0.00	EG/0.00	A1G/0.00	A2U/25.1710	EU/38.3127	EU/38.312
	2768.0775	2777.9826	2777.9826	2786.1101	3266.4419	3269.0894
	B1G/0.00	EU/113.68	EU/113.6837	AG/0.00	A1G/0.00	A2U/0.028

L'examen du Tableau 13, montre que les valeurs des fréquences, sont toutes réelles, indiquant que les deux isomères de ce carborane correspondent à des états stationnaires. Ce résultat a été trouvé par plusieurs auteurs [70, 71, 72].

Les modes de vibration les plus intenses correspondent à l'élongation de la liaison B-H, la valeur correspondante est 2762.73 cm^{-1} (111.967 Km/mol), la valeur d'élongation de la liaison C-H apparaît à l'intervalle 3283.66 cm^{-1} , 3286.45 cm^{-1} avec une intensité 0.0001 Km/mol , Ces valeurs sont proches de celles trouvées expérimentalement [73] et qui sont respectivement égales à, 2667 cm^{-1} et 3118 cm^{-1} .

En ce qui concerne la déformation de la cage apparaît aux valeurs inférieures à 1210.24 cm^{-1} . D'après L'analyse de La Figure 6, qui porte les spectres théoriques vibrationnels des deux

isomères du cluster carborane *closo*-C₂B₄H₆, nous avons remarqué que les valeurs d'intensités les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H.

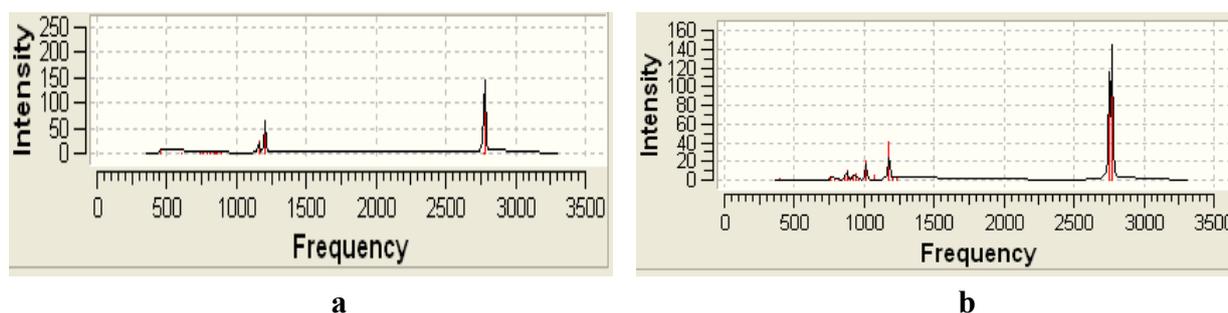


Figure 6: Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères **a** et **b** du cluster C₂B₄H₆

III. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Nous pouvons remarquer à partir de l'examen des résultats du Tableau 15, que les deux atomes de carbone de l'isomère **a** qui est le plus stable possèdent des charges négatives les plus grandes. Ces atomes sont situés dans des emplacements réalisant le principe de la règle de la stabilisation de charge topologique. Tandis que dans l'isomère **b** les deux atomes de carbone possèdent également des charges négatives, mais sont légèrement inférieures à celles de l'isomère **a**, indiquant que l'isomère **b** est prévue être le moins stable. De plus dans ce dernier les deux atomes de carbone qui de par leurs positions équatoriales (Figure 5), sont très proches et portent des charges de même signe, cette situation augmente donc leur répulsion mutuelle.

Tableau 15 : Charges nettes de Mulliken des deux isomères du cluster C₂B₄H₆ obtenues en méthode DFT//B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

a (<i>D</i> _{4h})			b (<i>C</i> _{2v})		
Atome	B3LYP/ 6-31G (d)	B3LYP/ 6-311G	Atome	B3LYP/ 6-31G (d)	B3LYP/ 6-311G
C ₁	-0.286492	-0.795481	C ₁	-0.238412	-0.649267
B ₂	0.003346	0.261115	C ₂	-0.238412	-0.649267
B ₃	0.003346	0.261115	B ₃	0.011598	0.214588
B ₄	0.003346	0.261115	B ₄	-0.038845	0.164358
B ₅	0.003346	0.261115	B ₅	0.011598	0.214588
C ₆	-0.286492	-0.795481	B ₆	-0.038845	0.164358
H ₇	0.053419	0.040786	H ₇	0.179743	0.201133
H ₈	0.053419	0.040786	H ₈	0.045947	0.036545
H ₉	0.172962	0.191680	H ₉	0.179743	0.201133
H ₁₀	0.053419	0.040786	H ₁₀	0.039969	0.032643
H ₁₁	0.172962	0.191680	H ₁₁	0.045947	0.036545
H ₁₂	0.053419	0.040786	H ₁₂	0.039969	0.032643

IV- Etude des clusters de type $E_2B_5H_7$ ($E=C$)

Dans cette partie, nous avons étudié les clusters à sept sommets ayant 8 PES, de formule générale $C_2B_5H_7$. Ce cluster présente quatre isomères possibles avec les symétries D_{5h} , C_{2v} , C_{2v} et C_s (figure 7). La différence entre les isomères **a** et **b**, tous deux de symétrie C_{2v} , réside dans le fait que dans l'isomère **b**, les atomes principaux de carbone sont adjacents. Parmi les quatre isomères du carborane $C_2B_5H_7$, une géométrie est connue et présente une symétrie C_{2v} , où les atomes de carbone occupent les positions équatoriales. Ces atomes ne sont pas adjacents [74]. La géométrie du cluster $C_2B_5H_7$ est une bipyramide à base pentagonale. Ce cluster résulte de la substitution de borane $B_7H_7^{2-}$ et sont classés avec les hétéroboranes de type *closo*. Le nombre d'électrons de valence correspondant est de 30 électrons de valence. Le comptage des paires électroniques de squelette dans les isomères de $C_2B_5H_7$ soumis à la règle $n+1$ de Wade [54], Cette règle prévoit 8 PES pour $C_2B_5H_7$.

IV. 1- Etude de la stabilité des quatre isomères du cluster $C_2B_5H_7$

Les calculs effectués sur le cluster $C_2B_5H_7$ avec les quatre symétries en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. Le Tableau 16 résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases.

Tableau16 : énergie totale, relative et ΔE (HOMO-LUMO) des quatre isomères calculées en méthode DFT/ B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

	2,4- $C_2B_5H_7$ (C_{2v}) (a)		3,4- $C_2B_5H_7$ (C_s) (b)		1,2- $C_2B_5H_7$ (C_{2v}) (c)		1,7- $C_2B_5H_7$ (D_{5h}) (d)	
	B3LYP/ (631G*)	B3LYP/ (6- 311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6- 311G)	B3LYP/ (6- 31G*)	B3LYP/ (6- 311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)
ΔE (HOMO-LUMO) (ev)	8.78	8.70	7.72	7.70	8.13	7.99	8.35	7.94
E_{tot} (ev)	-5570.73	-5569.94	-5569.995	-5569.15	-5568.93	-5568.14	-5567.84	-5567.08
E_{rel} (kcal/mol)	00	00	17.47	18.65	41.77	42.49	68.23	67.52

Les quatre isomères du cluster $C_2B_5H_7$ ont été étudiés par plusieurs auteurs, utilisant différentes méthodes théoriques, telles que la méthode DFT, la méthode des perturbations et l'approximation HF. L'analyse de ce résultat indique que l'isomère **a** est le plus stable. Les différences d'énergie entre ce dernier et les autres isomères **b**, **c** et **d** sont égales à, 17.47 Kcal/mol, 41.77 Kcal/mol et 68.23 Kcal/mol respectivement (résultat au niveau 6-31G*).

Notons que dans l'isomère **a**, les atomes de carbone sont situés dans les positions équatoriales. Tous les résultats qui sont rencontrés dans la littérature sont en accord avec nos résultats [75.76.77.78.79].

IV. 2-Les géométries optimisées

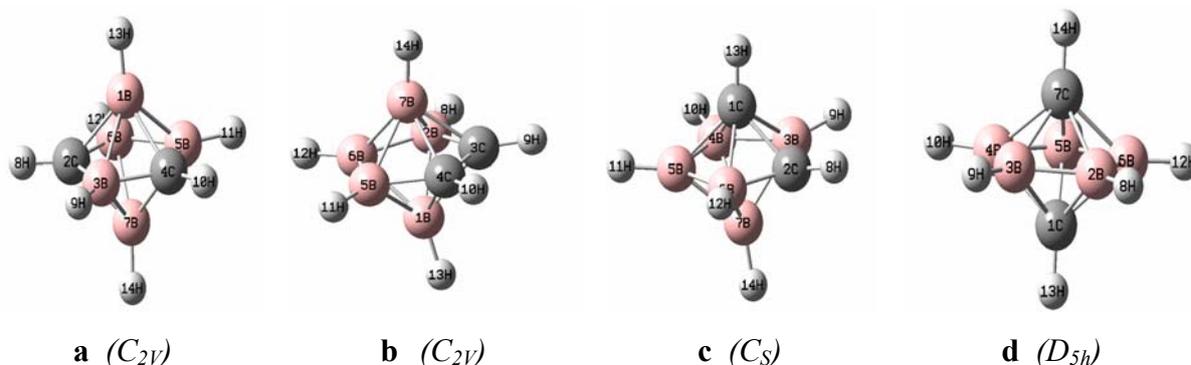


Figure7 : structures moléculaires optimisées des isomères **a**, **b**, **c** et **d**

A partir des résultats du Tableau 17, nous pouvons constater que le facteur principal qui indique que l'isomère **d** est le moins stable est la grande distance bore-carbone qui est égale à 1.738 Å. Ce résultat suggère que le recouvrement entre l'atome de bore et celui du carbone est faible. Il apparaît que la distance bore-bore, qui est de 1.627 Å, est courte par rapport à la valeur optimale [80] qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å. Cette situation conduit à une déstabilisation de la structure de cet isomère. Nous remarquons que dans l'isomère **a**, les valeurs des distances interatomiques obtenues dans notre calcul B_3-C_4 , B_6-B_5 , B_6-C_2 , B_3-B_1 , C_2-B_1 sont respectivement égales à 1.543 Å, 1.650 Å, 1.56Å, 1.839 Å, et 1.715 Å, sont proches des valeurs expérimentales de l'ordre de 0.08 Å, 0.001 Å, 0.003 Å, 0.021 Å, 0.007 Å respectivement [81]. La préférence de l'isomère **a** sur l'isomère **b** est due aux répulsions entre les deux atomes de carbone dans ce dernier, parceque ces atomes sont adjacents et préfèrent être loin les uns des autres. Par ailleurs, ces deux atomes sont situés loin l'un de l'autre dans l'isomère **a**, réduisant ainsi leur répulsion mutuelle.

Tableau 17 : Distances interatomiques en Å des quatre isomères du cluster $C_2B_5H_7$ Calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

a (C_{2v})		b (C_{2v})		c (C_s)		d (D_{5h})	
Distances	B3LYP/ (631G*)	Distances	B3LYP/ (631G*)	Distances	B3LYP/ (631G*)	Distances	B3LYP/ (631G*)
B ₁ -C	1.71559	C ₃ -C ₄	1.46508	C ₁ -C ₂	1.63868	C ₁ -B _{2,3,4,5,6}	1.73874
B ₁ -B _{5,6}	1.79946	B ₁ -C	1.75105	C ₁ -B _{3,6}	1.75752	C ₇ -B _{2,3,4,5,6}	1.73874
B ₁ -B ₃	1.83958	B ₁ -B _{2,5}	1.81801	C ₁ -B _{4,5}	1.72034	C-H	1.08590
B ₇ -C	1.71559	B ₁ -B ₆	1.78804	C ₂ -B _{3,6}	1.54598	B-B	1.62728
B ₇ -B _{5,6}	1.79946	B ₇ -C	1.75105	C ₂ -B ₇	1.76494	B-H	1.18531
B _{1,7} -	1.18299	B ₇ -B _{2,5}	1.81801	C ₂ -H ₈	1.08513		
H _{13,14}	1.54359	B ₇ -B ₆	1.78804	C ₁ -H ₁₃	1.08488		
B ₃ -C	1.56542	B _{1,7} -H _{13,14}	1.18380	B-H	1.18513		
B ₅ -C ₄	1.65058	C-H	1.08366	B ₇ -H ₁₄	1.18442		
B ₅ -B ₆	1.18322	B _{2,5} -H _{8,11}	1.18501	B ₄ -B ₇	1.79272		
B ₃ -H ₉	1.18453	B ₆ -H ₁₂	1.18600	B ₄ -B ₃	1.64351		
B _{5,6} -		B _{2,5} -C _{3,4}	1.54134	B ₄ -B ₅	1.65773		
H _{11,12}		B ₅ -B ₆	1.66223	B ₅ -B ₇	1.79272		
				B ₆ -B ₇	1.84351		
a (C_{2v})		b (C_{2v})		c (C_s)		d (D_{5h})	
Distances	B3LYP/ (6311G)	Distances	B3LYP/ (6311G)	Distances	B3LYP/ (6311G)	Distances	B3LYP/ (6311G)
B ₁ -C	1.72936	C ₃ -C ₄	1.47324	C ₁ -C ₂	1.66928	C ₁ -B _{2,3,4,5,6}	1.75216
B ₁ -B _{5,6}	1.80961	B ₁ -C	1.78091	C ₁ -B _{3,6}	1.78146	C ₁ -B _{2,3,4,5,6}	1.75216
B ₁ -B ₃	1.85954	B ₁ -B _{2,5}	1.82839	C ₁ -B _{4,5}	1.72607	C-H	1.07666
B ₇ -C	1.72936	B ₁ -B ₆	1.78674	C ₂ -B _{3,6}	1.55176	B-B	1.63603
B ₇ -B _{5,6}	1.80961	B ₇ -C	1.82839	C ₂ -B ₇	1.79345	B-H	1.17563
B _{1,7} -	1.17338	B ₇ -B _{2,5}	1.82839	C ₂ -H ₈	1.07748		
H _{13,14}	1.54816	B ₇ -B ₆	1.78674	C ₁ -H ₁₃	1.07560		
B ₃ -C	1.57300	B _{1,7} -H _{13,14}	1.17387	B-H	1.17692		
B ₅ -C ₄	1.65260	C-H	1.07491	B ₇ -H ₁₄	1.17635		
B ₅ -B ₆	1.17460	B _{2,5} -H _{8,11}	1.17632	B ₄ -B ₇	1.79116		
B ₃ -H ₉	1.17590	B ₆ -H ₁₂	1.17732	B ₄ -B ₃	1.65073		
B _{5,6} -		B _{2,5} -C _{3,4}	1.54515	B ₄ -B ₅	1.66632		
H _{11,12}		B ₅ -B ₆	1.66905	B ₅ -B ₇	1.79116		
				B ₆ -B ₇	1.85610		

IV. 3-Fréquences de vibration

Tableau 18: Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en (Km/mol) des quatre isomères calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol B3LYP (6-31G*)						
a (C_{2v})	441.3079 B2/0.3002	493.5639 A2/0.00	501.6943 A1/1.0288	503.3050 B1/04990	631.6632 B1/0.0084	639.2458 A1/0.0366
	652.6019 A2/0.00	666.1374 B2/0.1221	691.9507 B1/8.8411	795.9538 B1/0.1085	805.6568 A1/1.9816	814.8075 B2/4.0166
	840.4729 A2/0.00	849.7472 A1/0.1957	874.3195 B1/0.1159	874.8418 A2/0.00	880.0804 A1/2.7625	898.8778 B2/1.7707
	913.0655 B1/2.7457	932.0651 B2/4.1013	962.2064 A1/2.9172	1006.0274 A1/2.4431	1048.5758 A2/0.00	1056.0802 B2/2.1636
	1085.1496 B1/28.0350	1088.1896 A1/4.0979	1103.6100 B2/11.9117	1203.2206 B2/12.8840	1248.0278 A1/31.5231	2734.7912 B2/63.1120
	2738.5342 A1/57.6741	2750.2528 A1/105.9092	2751.5804 B1/145.2466	2760.0907 A1/5.4015	3238.0372 A1/0.0060	3239.4401 B2/0.1182

Le Tableau 18 rassemble les résultats des fréquences des modes normaux de vibration des quatre isomères de carborane $C_2B_5H_7$. L'analyse des résultats de ce tableau montre que les fréquences des quatre isomères sont réelles, indiquant qu'ils correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongations des liaisons B-H et C-H, obtenues dans nos calculs pour l'isomère **a**, sont respectivement égales à 2751.59 cm^{-1} (145.24 Km/mol), 3239.44 cm^{-1} (0.118 Km/mol). La déformation de la cage apparaît aux alentours de 1250 cm^{-1} . Pour l'isomère **b** les valeurs d'élongations des liaisons B-H et C-H sont respectivement égales à 2747.41 cm^{-1} (155.44 Km/mol), 3237.51 cm^{-1} (0.175 Km/mol), la déformation de la cage apparaît aux alentours de 1335 cm^{-1} . Dans le cas de l'isomère **c** et **d** les valeurs d'élongations des liaisons B-H sont respectivement égales à 2733.68 cm^{-1} (181.66 Km/mol), 2727.28 cm^{-1} (153.15 Km/mol) et les valeurs d'élongations des liaisons C-H sont respectivement égales à 3228.21 cm^{-1} (0.40 Km/mol), 3219.37 cm^{-1} (3.20 Km/mol).

La déformation de la cage pour les deux isomères **c** et **d** apparaît aux valeurs aux environs de 1220 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} respectivement, ces valeurs sont un peu plus grandes que les valeurs expérimentales qui sont égale à 2633 cm^{-1} et 3096 cm^{-1} [82]

La Figure 7, représente les spectres de vibration pour le carborane $C_2B_5H_7$ avec les quatre isomères **a**, **b**, **c** et **d** obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

D'après L'analyse de La Figure 7 ,qui porte les spectres théoriques vibrationnels du cluster carborane $C_2B_5H_7$ avec les isomères **a,b,c** et **d** nous avons remarqués que les valeurs d'intensités les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H.

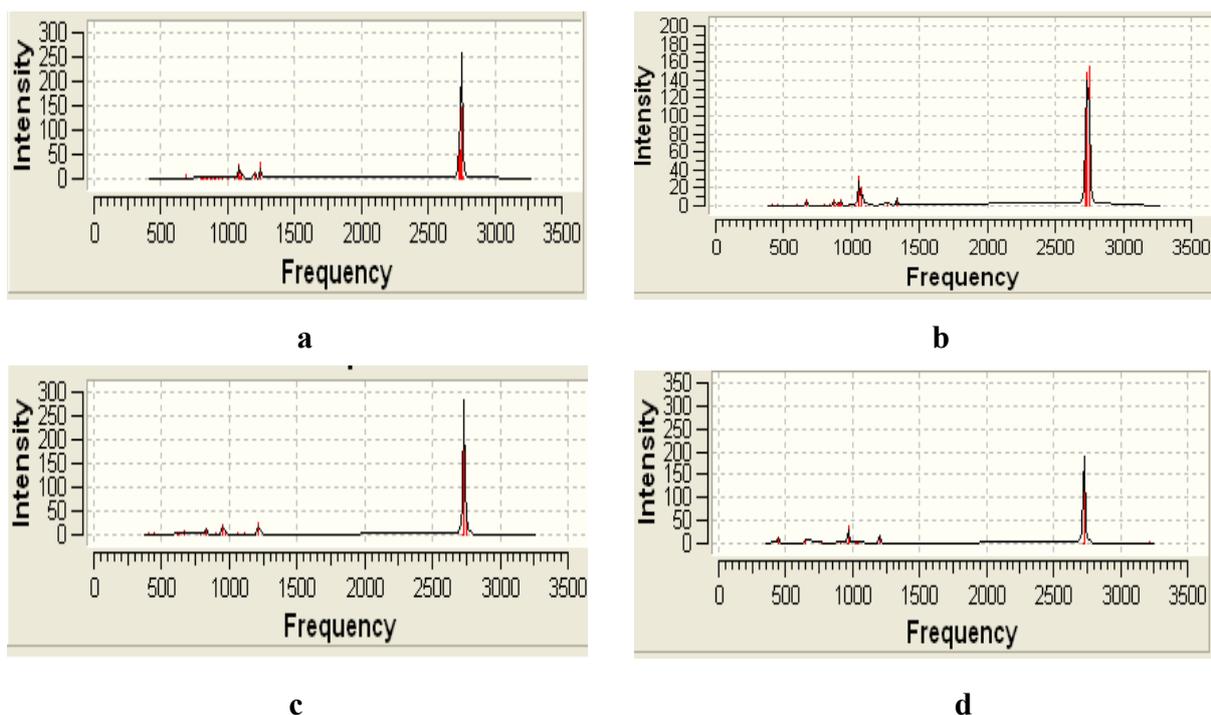


Figure 7 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des quatre isomères **a**, **b**, **c** et **d** du cluster $C_2B_5H_7$

IV. 4-L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 19 : Charges nettes de Mulliken des quatre isomères **a**, **b**, **c** et **d** du cluster $C_2B_5H_7$ obtenues en méthode DFT//B3LYP aux niveaux 6-31G* ,6-311G

a (C_{2v})		b (C_{2v})		c (C_s)		d (D_{5h})	
atomes	B3LYP/ (6311G)	atomes	B3LYP/ (6311G)	atomes	B3LYP/ (6311G)	atomes	B3LYP/ (6311G)
B ₁	0.177775	B ₁	0.050066	C₁	-0.810807	C₁	-0.772915
C₂	-0.784825	B ₂	0.149495	C₂	-0.510695	B ₂	0.187542
B ₃	0.341977	C₃	-0.528976	B ₃	0.198624	B ₃	0.187542
C₄	-0.784825	C₄	-0.528976	B ₄	0.203753	B ₄	0.187542
B ₅	0.148607	B ₅	0.149495	B ₅	0.203753	B ₅	0.187542
B ₆	0.148607	B ₆	0.121454	B ₆	0.198624	B ₆	0.187542
B ₇	0.177775	B ₇	0.050066	B ₇	-0.066782	C₇	-0.772915
H ₈	0.206610	H ₈	0.011552	H ₈	0.210975	H ₈	0.045803
H ₉	0.039523	H ₉	0.210469	H ₉	0.033311	H ₉	0.045803
H ₁₀	0.206610	H ₁₀	0.210469	H ₁₀	0.018540	H ₁₀	0.045803
H ₁₁	0.019192	H ₁₁	0.011552	H ₁₁	0.018540	H ₁₁	0.045803
H ₁₂	0.019192	H ₁₂	0.008411	H ₁₂	0.033311	H ₁₂	0.045803
H ₁₃	0.041892	H ₁₃	0.042463	H ₁₃	0.214083	H ₁₃	0.189552
H ₁₄	0.041892	H ₁₄	0.042463	H ₁₄	0.054770	H ₁₄	0.189552

Nous pouvons constater à partir de l'examen des résultats du Tableau 19, que l'ordre de stabilité des quatre isomères de $C_2B_5H_7$ est en bon accord avec les prévisions de la règle de la stabilisation des charges topologiques. En effet, dans l'isomères **a** qui est le plus stable, les

deux atomes de carbone sont situés dans des emplacements où les charges négatives sont plus grandes. De plus, dans cet isomère les deux atomes de carbone ne sont pas adjacents, ce qui minimise leur répulsion mutuelle. Ce résultat est en accord avec la règle de Williams [83-84]. Par contre dans l'isomère **b**, ces deux atomes sont adjacents et portent des charges de même signe, ce qui augmente la répulsion et conduit ainsi à une géométrie moins stable.

V- Etude des clusters de type $E_2B_3H_5^{-2}$ ($E=C$)

V. 1- Etude de la stabilité des trois isomères **a**, **b** et **c** du cluster $C_2B_3H_5^{-2}$

Les calculs effectués sur les trois isomères du cluster $C_2B_3H_5^{-2}$ à l'aide la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. Le Tableau 20 résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases.

Les structures moléculaires optimisées des trois isomères sont représentées dans la Figure 8.

Tableau 20 : Energie totale, relative et ΔE (HOMO-LUMO) des trois isomères du cluster $C_2B_3H_5^{-2}$ calculées en DFT/ B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	2,4- $C_2B_3H_5^{-2}$ (C_{2v}) a		2,3- $C_2B_3H_5^{-2}$ (C_s) b		1,2- $C_2B_3H_5^{-2}$ (C_s) c	
	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)
ΔE (HOMO-LUMO) (ev)	5.79	4.10	5.93	4.10	5.68	4.05
E_{tot} (ev)	-4177.605	-4178.286	-4177.279	-4177.850	-4176.843	-4177.333
E_{rel} (kcal/mol)	00	00	8.87	11.86	20.73	25.93

L'analyse des résultats du Tableau 20 montre que l'isomère **a** du cluster *nido*- $C_2B_3H_5^{-2}$ est le plus stable et la différence d'énergie entre ce dernier et les autres isomères **b** et **c** sont égales respectivement 8.87 Kcal/mol, 20.73 Kcal/mol (résultats au niveau 6-31G*) Notons que dans l'isomère **a**, les atomes de carbone ne sont pas adjacents.

V. 2- Les géométries optimisées

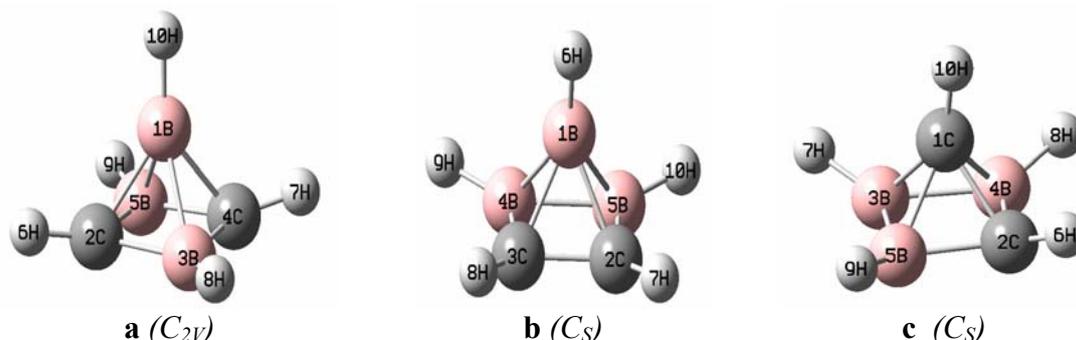


Figure 8 : structures moléculaires optimisées des trois isomères du cluster $C_2B_3H_5^{-2}$

A partir des résultats du Tableau 21, nous pouvons constater que le facteur principal qui indique que l'isomère **c** est le moins stable est la position des atomes de carbone où l'atome C₁ occupe la position axiale et l'autre occupe la position équatoriale, cette situation est inconfortable conduit à la déstabilisation de l'isomère **c**, la préférence de l'isomère **b** sur l'isomère **c** est due à la position équatoriale des deux atomes de carbone, dans ce dernier., ces deux atomes sont situés loin l'un de l'autre dans l'isomère **a**, réduisant ainsi leur répulsion mutuelle. En ce qui concerne la planéité des bases des ces clusters, nous constatons d'après les valeurs des angles dièdres qui sont respectivement pour les isomères **a**, **b** et **c** [B₃-C₂ (1.741°), B₃-B₄-C₃-C₂ (0.0°), B₅-C₂-B₄-B₃ (0.151°)], de ce fait, nous pouvons dire que l'isomère **b** est à base plane, par contre les deux autre **a** et **c** sont légèrement distordus.

Tableau 21 : Distances interatomiques en Å des trois isomères du cluster C₂B₃H₆⁻² Calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G).

a (C_{2v})			b (C_s)			c (C_s)		
Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G
C ₂ -C ₄	2.21754	2.22725	C ₂ -C ₃	1.50639	1.52244	C ₁ -C ₂	1.57923	1.60527
C-B _{3,5}	1.59513	1.59908	C _{2,3} -B _{5,4}	1.60024	1.60195	C ₁ -B ₃	1.66165	1.68541
C _{2,4} -B ₁	1.67644	1.69518	C _{2,3} -B ₁	1.65338	1.66233	C ₁ -B _{4,5}	1.63637	1.66458
B _{3,5} -B ₁	1.71962	1.75116	B _{4,5} -B ₁	1.76011	1.79696	C ₂ -B _{4,5}	1.61116	1.61633
B ₁ -H ₁₀	1.22009	1.20826	B ₄ -B ₅	1.70899	1.70897	C ₁ -H ₁₀	1.09729	1.08634
C-H	1.10625	1.09809	B ₁ -H ₆	1.22467	1.21288	C ₂ -H ₆	1.11610	1.10780
B-H	1.23450	1.22690	B-H	1.23553	1.23032	B-H	1.24143	1.23446
			C-H	1.10857	1.09858	B-B	1.72395	1.73218

V. 3- Fréquences des modes de vibration

Dans le Tableau 22, sont données les valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. Pour les trois isomères du cluster carborane *nido*-C₂B₃H₅⁻² nous observons que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le cluster C₂B₃H₅⁻² se présente dans des états stationnaires.

Les modes de vibration les plus intenses correspondent à l'élongation de la liaison B-H observés aux valeurs situées dans l'intervalle 2315 cm⁻¹ à 2431 cm⁻¹, pour l'isomère **a** et 2304 cm⁻¹ à 2398 cm⁻¹, 2248 cm⁻¹ à 2296 cm⁻¹ pour l'isomère **b** et **c** respectivement. L'élongation de la liaison C-H les valeurs correspondantes pour les trois isomères **a**, **b** et **c** sont respectivement (2919.31 cm⁻¹ et 2942.1 cm⁻¹), (2912.26 cm⁻¹ et 2872.81 cm⁻¹), (2995.32 cm⁻¹ et 2804.11 cm⁻¹), Tandis que, les modes de vibration inférieurs à 1260 cm⁻¹ correspondant à la déformation de la cage pour les trois isomères du cluster *nido*-C₂B₃H₅⁻².

Tableau 22 : Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des trois isomères calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
a (C_{2v})	-111.2963 B1/0.0127	506.9288 A1/5.5893	533.5916 B2/0.770	594.2699 B1/49.7710	604.7674 A1/13.7155	635.4416 B2/33.4709
	681.2342 B1/34.793	756.9395 B2/0.9959	792.0694 A2/0.00	796.0207 A1/20.7351	825.5940 A1/2.8090	874.0412 B1/3.3995
	903.6820 B2/8.4179	943.7657 A2/0.00	1002.731 A2/0.00	1029.7174 A1/0.0344	1084.1287 A1/0.1953	1141.6895 B2/137.7032
	1177.3007 B1/11.244	2315.1048 B1/968.01	2333.745 A1/9.068	2430.3824 A1/332.2894	2919.3147 B2/639.8688	2942.1018 A1/ 2.9652

La Figure 9 représente les spectre théorique des fréquences de vibration des trois isomères **a**, **b** et **c** du cluster $nido-C_2B_3H_5^{-2}$ obtenus au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G*.

D'après L'analyse de cette Figure, nous avons remarqués que les valeurs d'intensités les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H. et une intensité moins importante pour l'élongation des liaisons C-H, on observe un décalage des pics d'élongation des liaisons B-H vers la droite du spectre dans le cas de l'isomère **c**, en ce qui concerne les pics de déformation de la cage leurs intensité est très faible.

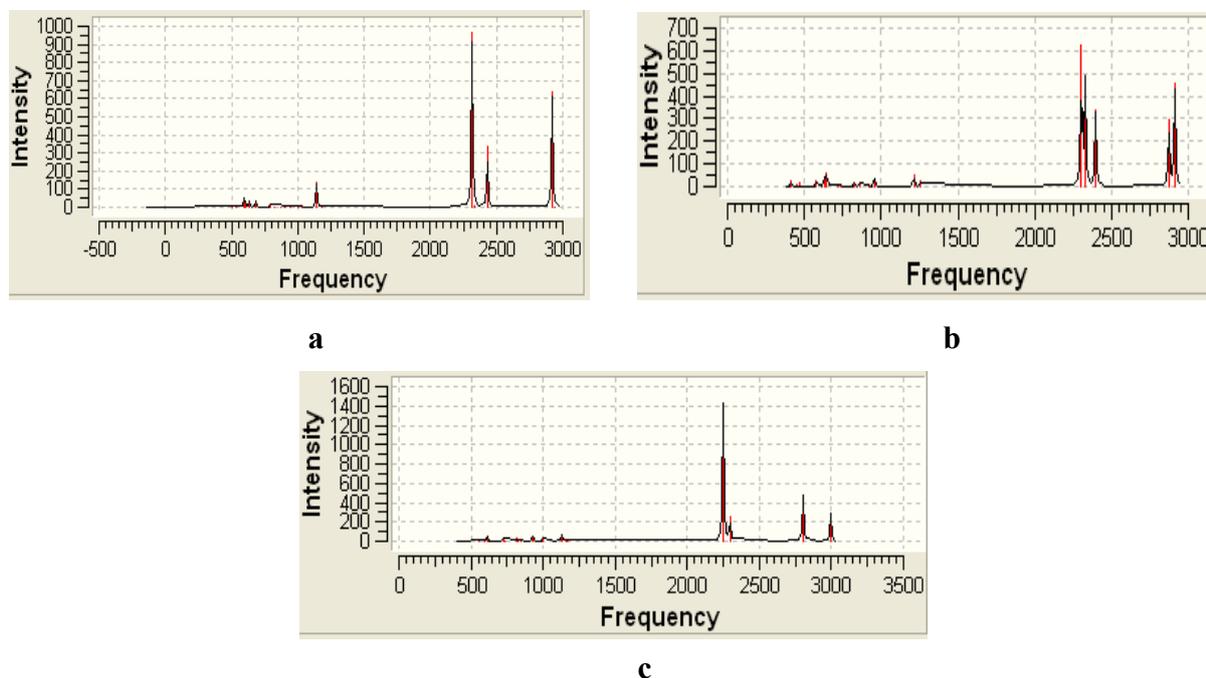


Figure 9 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des trois isomères du cluster $C_2B_3H_5^{-2}$

V. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 23 : Charges nettes de Mulliken des trois isomères du cluster $C_2B_3H_5^{-2}$ obtenues en méthode DFT//B3LYP aux niveaux 6-31G * et 6-311G

a (C_{2v})			b (C_s)			c (C_s)		
Atomes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Atomes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Atomes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G
B ₁	-0.01634	0.09446	B ₁	-0.02221	-0.00136	C₁	-0.17392	-0.57299
C₂	-0.31448	-0.68949	C₂	-0.25288	-0.52160	C₂	-0.23759	-0.52141
B ₃	-0.19339	0.12937	C₃	-0.25288	-0.52160	B ₃	-0.18887	-0.05276
C₄	-0.31448	-0.68949	B ₄	-0.26391	0.02725	B ₄	-0.17093	0.09532
B ₅	-0.19339	0.12937	B ₅	-0.26391	0.02725	B ₅	-0.17093	0.09532
H ₆	-0.10704	-0.04801	H ₆	-0.22560	-0.27708	H ₆	-0.10725	-0.05720
H ₇	-0.10704	-0.04801	H ₇	-0.10090	-0.04482	H ₇	-0.29407	-0.33390
H ₈	-0.27510	-0.30760	H ₈	-0.10090	-0.04482	H ₈	-0.30077	-0.32465
H ₉	-0.27510	-0.30760	H ₉	-0.25838	-0.32159	H ₉	-0.30077	-0.32465
H ₁₀	-0.20359	-0.26299	H ₁₀	-0.25838	-0.32159	H ₁₀	-0.05484	-0.00304

Nous pouvons constater à partir de l'examen des résultats du Tableau 23, que l'ordre de stabilité des trois isomères du cluster $nido-C_2B_3H_5^{-2}$ est en bon accord avec les prévisions de la règle de la stabilisation des charges topologiques. En effet, dans l'isomère **a** qui est le plus stable, les deux atomes de carbone sont situés dans des emplacements où les charges négatives sont plus grandes. De plus, dans cet isomère les deux atomes de carbone ne sont pas adjacents, ce qui minimise leur répulsion mutuelle. Par contre dans l'isomère **b**, ces deux atomes sont adjacents et portent des charges de même signe, ce qui augmente la répulsion et conduit à la déstabilisation de la géométrie.

VI- Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires

La comparaison entre les niveaux énergétiques des clusters étudiés et ces isomères, ainsi que, les écarts énergétiques HOMO/LUMO, sont aussi examinés à partir des diagrammes orbitales représentés sur la Figure 10. A partir des diagrammes orbitales nous remarquons que le passage de clusters *closo* vers les clusters *nido* augmente l'énergie de la HOMO ainsi que l'énergie de la LUMO avec une valeur significative. Nous constatons aussi que, l'effet de la substitution de deux groupes BH avec deux groupes CH^+ diminue la valeur de l'énergie de la HOMO et de la LUMO sans influence sur l'écart énergétique dans le cas du cluster $nido-C_2B_3H_5^{-2}$, pour les carboranes *closo* $C_2B_4H_6$ et $C_2B_5H_7$ on remarque que les valeurs des énergie des orbitales HOMO –LUMO augmente cette fois-ci, contrairement au cas du clusters *nido*, les écarts énergétiques HOMO/LUMO calculés sont significatifs et proche de celle des clusters $B_6H_6^{-2}$ et $B_7H_7^{-2}$. Pour la localisation des orbitales moléculaire HOMO et LUMO des clusters étudiés dans la première partie sont portés dans la Figure 11.

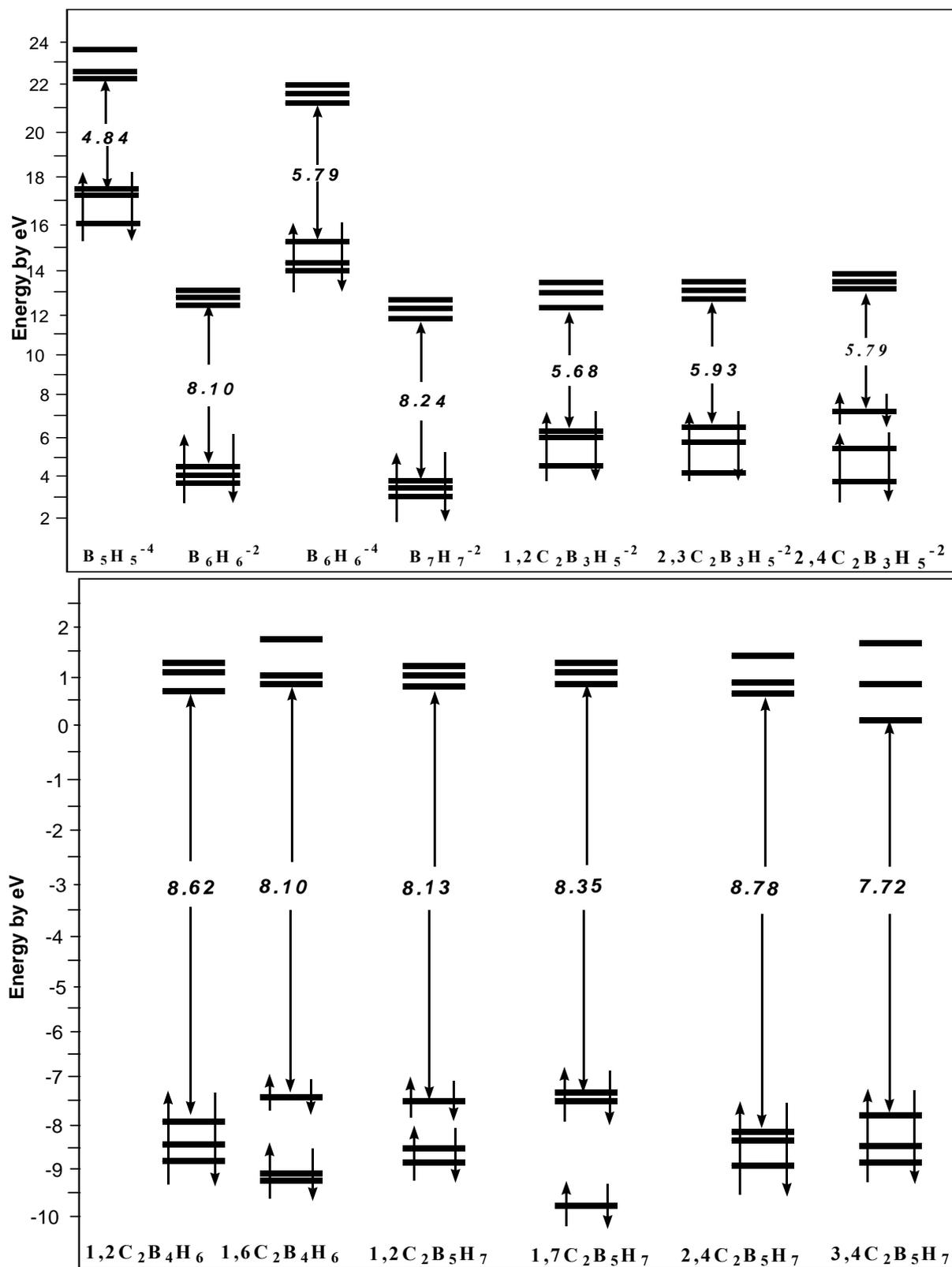


Figure 10: Diagrammes des orbitales moléculaires des clusters $B_5H_5^{-4}$, $B_6H_6^{-2}$, $B_6H_6^{-4}$, $B_7H_7^{-2}$, $C_2B_3H_5^{-2}$, $C_2B_4H_6$, $C_2B_5H_7$ et leurs isomères obtenus à l'aide de la méthode DFT/6-31G

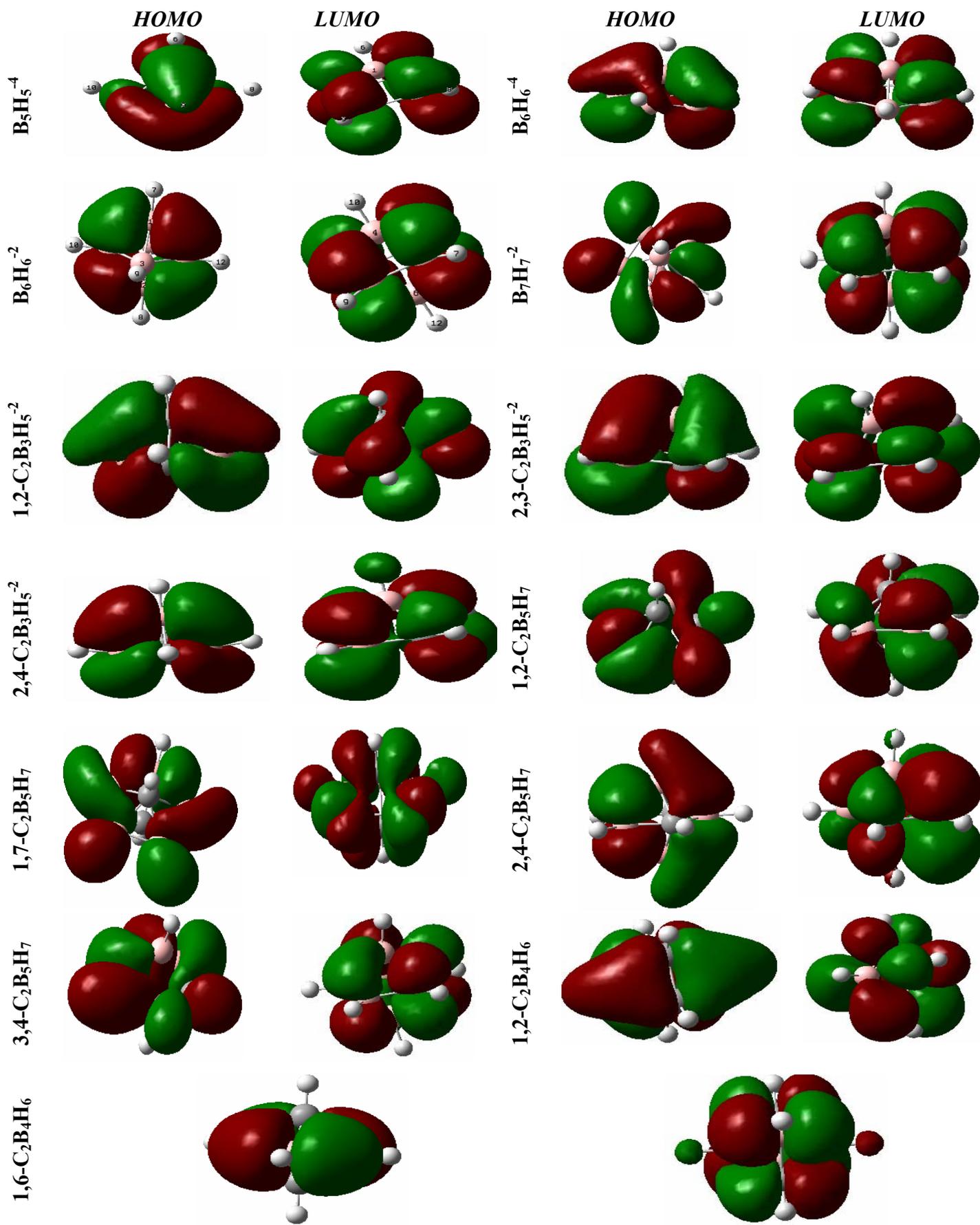


Figure 11 : localisation des orbitales **HOMO- LUMO** pour les différents clusters obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G*

2^{ème} partie

Etude des clusters de type $C_nB_{6-n}H_6^{n-4}$

Dans cette partie, nous étudions les clusters *nido* carboranes à six sommets ayant 8 PES (*Paires d'Electrons de Squelette*) correspondent a 28 électrons de valence de formule générale $C_nB_{6-n}H_6^{n-4}$. Ces composés présentent des isomères différents selon la position des atomes de carbone.

I- Etude des clusters de type $CB_5H_6^{-3}$

I. 1- Etude de la stabilité des deux isomères $1-CB_5H_6^{-3}$ et $2-CB_5H_6^{-3}$

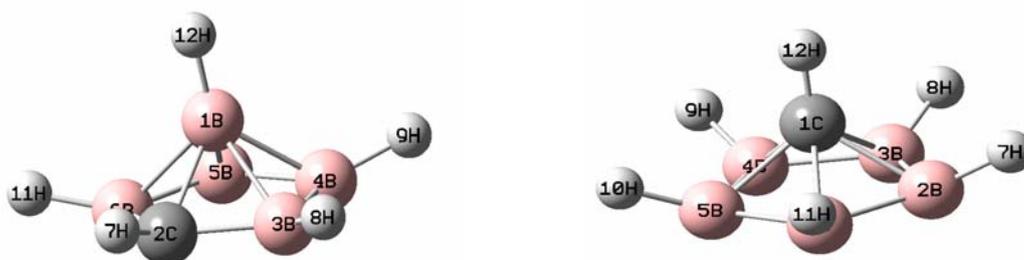
Les calculs effectués sur les deux isomères de symétrie (C_s) du cluster $CB_5H_6^{-3}$ en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. Le Tableau 24 résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases.

Tableau24: énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des isomères **a** et **b** du cluster $CB_5H_6^{-3}$ calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	2- $CB_5H_6^{-3}$ (C_s) a		1- $CB_5H_6^{-3}$ (C_s) b	
	B3LYP (6-31G*)	B3LYP (6-31G*)	B3LYP (6-31G*)	B3LYP (6-311G)
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (ev)	5.82	5.82	6.14	4.46
E_{rel} (kcal/mol)	00	00	31.472	33.408

Les deux isomères du cluster $CB_5H_6^{-3}$ ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G, L'analyse de ces résultats indique que l'isomère **a** est le plus stable, et la différence d'énergie entre ce dernier et l'autre isomère **b**, est égale à 31.47 Kcal/mol (au niveau 6-31G*) et 33.40 Kcal/mol (résultats au niveau 6-311G) notons que dans l'isomère **a** l'atome de carbone est situé dans la position équatoriale, où cette atome moins coordiné par rapport à l'atome C_1 de l'isomère **b**

I. 2- Les géométries optimisées



a (C_S)**b** (C_{5V})

Figure 11 : structures moléculaires optimisées des deux isomères **a** et **b** du cluster $CB_5H_6^{-3}$. A partir des résultats du Tableau 25, nous pouvons constater que le facteur principal qui indique que l'isomère **b** est le moins stable est la grande distance bore-carbone qui égale à 1.753 Å. Ce résultat suggère que le recouvrement entre les atomes de bore et celle de carbone est faible. Il apparaît que la distance bore-bore, qui est de 1.701 Å, est courte par rapport à la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å. Cette situation conduit à une déstabilisation de la structure de cet isomère. Nous remarquons que dans l'isomère **a**, les valeurs des distances interatomiques obtenues dans notre calcul C-B_{3,6} est égale à 1.579. Ce résultat indique que le recouvrement entre les atomes de bore et l'atome de carbone est fort, et d'après les valeurs des angles dièdre C₂-B₃-B₄-B₅ et B₄-B₅-B₆-C₂ qui sont respectivement égales à -1.817 degré, 1.817 degré on constate que la base de l'isomère **a** n'est pas plane par contre l'isomère **b** la planéité de la base est confirmée par les valeurs des angles dièdres B₂-B₃-B₄-B₅, B₄-B₅-B₆-B₂ qui sont égales à 0.00 degré.

Tableau 25 : Distances interatomiques en Å des deux isomères **a** et **b** Calculées en méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux (6-31G* et 6-311G).

a (C_S)			b (C_S)		
Distances	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-311G	Distances	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-311G
B ₁ -C	1.718	1.739	C-B	1.729	1.753
B ₁ -B _{3,6}	1.819	1.840	B-B	1.701	1.706
B ₁ -B _{4,5}	1.825	1.835	B-H	1.278	1.270
B ₁ -H ₁₂	1.253	1.235	C-H ₁₂	1.109	1.095
C-H ₇	1.124	1.113			
B _{3,6} -H _{8,11}	1.278	1.270			
B _{4,5} -H _{9,10}	1.277	1.269			
C-B _{3,6}	1.579	1.582			
B ₄ -B ₅	1.716	1.719			
B _{3,6} -B _{4,5}	1.688	1.691			

I. 3- Fréquences de vibration

Tableau 26 : Les fréquences de vibration (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des deux isomères **a** et **b** du cluster $CB_5H_6^{-3}$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*

fréquences (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)
--

a (C_s)	426.5967 E2/0.00	426.5967 E2/0.00	541.0583 A1/2.3574	550.6902 E2/0.00	550.6902 E2/0.00	557.6888 E1/3.8904
	557.7000 E1/3.894	723.9803 E1/13.2539	723.9931 E1/13.2605	777.7060 E2/0.00	777.7060 E2/0.00	801.5784 E1/2.7466
	801.5828 E1/2.744	812.6300 A1/20.6069	814.0779 E2/0.00	814.0779 E2/0.00	943.5706 A2/0.00	961.0307 E2/0.00
	961.0307 E2/0.00	973.0600 E1/2.1244	973.0619 E1/2.1210	1001.9762 A1/100.330	1092.4629 E1/152.2970	1092.4633 E1/152.3245
	1944.939 E2/0.00	1944.9391 E2/0.00	1987.8137 E1/2003.721	1987.8140 E1/2003.739	2055.5245 A1/326.2336	2828.2801 A1/454.7641

Nous avons regroupé dans le Tableau 26 les résultats des fréquences des modes normaux de vibration des deux isomères du carborane *nido*-CB₅H₆⁻³. L'analyse des résultats de ce tableau montre que les fréquences de vibration pour les deux isomères sont réelles, indiquant qu'ils correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H, obtenues dans nos calculs pour l'isomère **b** sont proche à cause de la symétrie C_{5v}, sont respectivement égales à 2055.52 cm⁻¹, 1987.81 cm⁻¹, pour l'élongation des liaisons B-H de l'isomère **a** il existe cinq valeurs qui sont situés entre 1968 cm⁻¹ et 2157 cm⁻¹. Les valeurs d'élongations des liaisons C-H pour les deux isomères **a** et **b** sont respectivement 2768.09 cm⁻¹ et 2933.26 cm⁻¹, notons qu'il existe une différence entre les valeurs calculées avec la base 6-31G* et 6-311G de l'ordre de 70 cm⁻¹ à 100 cm⁻¹ pour l'élongation de liaison C-H. La déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1100 cm⁻¹. Pour l'isomère **a** et 1210 cm⁻¹.

La Figure 12 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour le carborane *nido*-CB₅H₆⁻³ avec les deux isomères **a** et **b** obtenus au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G*

D'après L'analyse de cette Figure nous avons remarqués que les valeurs d'intensités les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H.

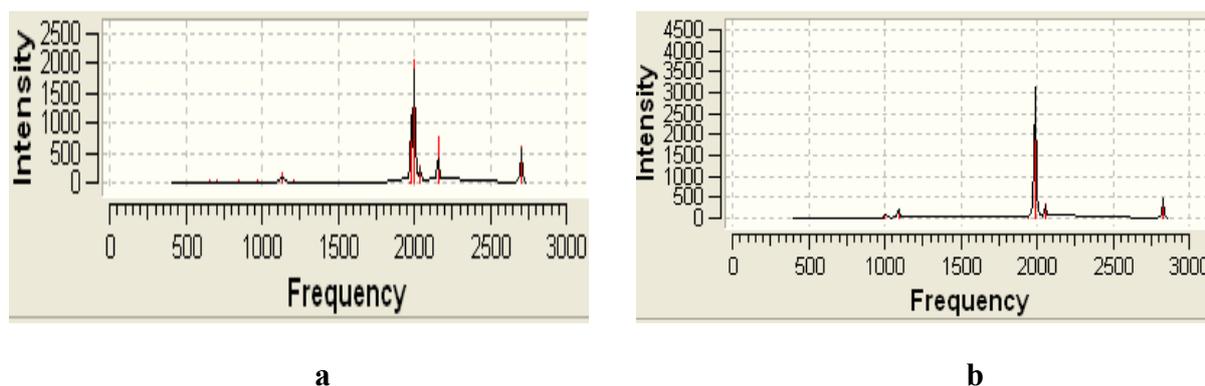


Figure 12 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères **a** et **b** du cluster *nido*-CB₅H₆⁻³

I. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 27 : Charges nettes de Mulliken des deux isomères **a** et **b** du cluster $\text{CB}_5\text{H}_6^{-3}$ obtenues en méthode DFT//B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

a (C_{5v})			b (C_s)		
Atomes	B3LYP/6-31G *	B3LYP/6-311G	Atomes	B3LYP/6-31G *	B3LYP/6-311G
B ₁	0.101280	-0.137308	C₁	-0.138510	-0.682622
C₂	-0.222839	-0.587189	B ₂	-0.128819	-0.012293
B ₃	-0.170060	0.081825	B ₃	-0.128819	-0.012293
B ₄	-0.161015	-0.021004	B ₄	-0.128819	-0.012293
B ₅	-0.161015	-0.021004	B ₅	-0.128819	-0.012293
B ₆	-0.170060	0.081825	B ₆	-0.128819	-0.012293
H ₇	-0.167352	-0.095550	H ₇	-0.429771	-0.452782
H ₈	-0.421772	-0.473429	H ₈	-0.429771	-0.452782
H ₉	-0.439529	-0.497855	H ₉	-0.429771	-0.452782
H ₁₀	-0.439529	-0.497855	H ₁₀	-0.429771	-0.452782
H ₁₁	-0.421772	-0.473429	H ₁₁	-0.429771	-0.452782
H ₁₂	-0.326336	-0.359027	H ₁₂	-0.068541	0.008000

Nous pouvons constater à partir de l'examen des résultats du Tableau 27, que l'ordre de stabilité des deux isomères de carborane *nido*- $\text{CB}_5\text{H}_6^{-3}$ est en bon accord avec les prévisions de la règle de la stabilisation des charges topologiques. En effet, dans l'isomère **a** qui est le plus stable, l'atome de carbone est situé dans la position équatoriale ce qui minimise leur répulsion avec les autres atomes de Bore qui sont négatives. Par contre dans l'isomère **b**, l'atome de carbone est situé dans la position axiale et porte la charge de même signe de celles des atomes de Bore ce qui augmente la répulsion et conduit à la déstabilisation de cet isomère.

II- Etude des clusters de type $E_2B_4H_6^{-2}$ (E=C)

II. 1- Etude de la stabilité des trois isomères du cluster $C_2B_4H_6^{-2}$ a, b et c

Les calculs effectués sur les trois isomères du cluster $C_2B_4H_6^{-2}$ à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. Le Tableau 28 résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases.

Les structures moléculaires optimisées des trois isomères sont représentées dans la figure 13.

Tableau 28: énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des trois isomères calculées par la méthode DFT /B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	2,4-C ₂ B ₄ H ₆ ⁻² (C _s) a		2,3-C ₂ B ₄ H ₆ ⁻² (C _s) b		1,2-C ₂ B ₄ H ₆ ⁻² (C _s) c	
	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (ev)	6.28	4.84	6.44	4.81	6.74	4.92
E _{tot} (ev)	-4873.174	-4873.66	-4872.521	-4872.984	-4871.188	-4871.596
E _{rel} (kcal/mol)	00	00	15.15	15.68	46.09	47.90

L'analyse des résultats du Tableau 28 montre que l'isomère **a** du cluster *nido*-C₂B₄H₆⁻² est le plus stable et la différence d'énergie entre ce dernier et les autres isomères, **b** et **c** est respectivement égale à, 15.15 Kcal/mol, 46.09 Kcal/mol (résultats au niveau 6-31G*) notons que dans l'isomère **a**, les atomes de carbone sont situés dans les positions équatoriales et non adjacentes.

II. 2- Les géométries optimisées

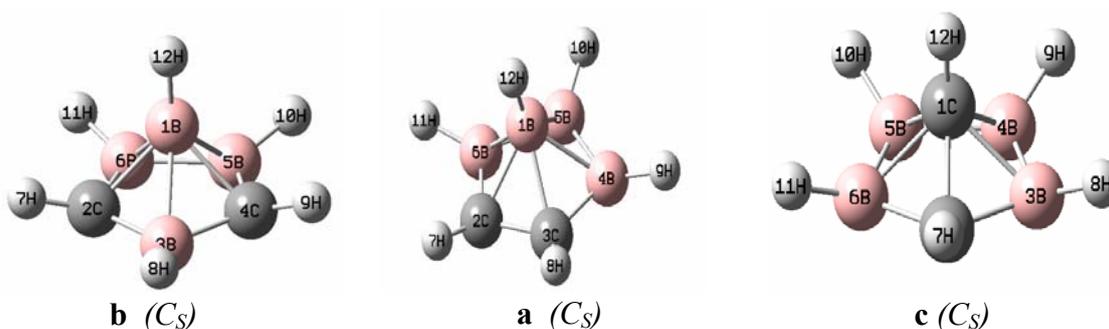


Figure 13 : structures moléculaires optimisées des isomères **a**, **b** et **c** du cluster C₂B₄H₆⁻²

A partir des résultats du Tableau 29, nous pouvons constater que le facteur principal qui indique que l'isomère **c** est le moins stable est les grandes distances bore-carbone C₁-B₃₋₆ et C₁-B₄₋₅ qui sont égales à 1.76396 Å et 1.75206 Å. Ce résultat montre que le recouvrement entre les atomes de bore et celui de carbone C₁ est faible. Il paraît que les distances bore-bore B₃₋₅-B₄₋₆ et B₄-B₅, qui sont égales à 1.66 Å et 1.69 Å sont relativement courtes par rapport à la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å. Cette situation conduit à la déstabilisation de la structure de cet isomère. La préférence de l'isomère **a** sur l'isomère **b** est due aux répulsions entre les deux atomes de carbone dans ce dernier parce que ces atomes sont adjacents dans les isomère **b**. Par ailleurs, ces deux atomes sont situés loin l'un de l'autre dans l'isomère **a**, réduisant ainsi leur répulsion mutuelle. Pour les valeurs des angles, ils sont proches dans les trois isomères ainsi que les trois isomères à base non plane.

Tableau 29: Distances interatomiques en Å des isomères **a**, **b** et **c** du cluster $C_2B_4H_6^{-2}$ Calculées en méthode DFT/B3LYP/ (6-31G*,6-311G).

a (C_S)			b (C_S)			c (C_S)		
Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G
B ₁ -C	1.71141	1.73016	C ₂ -C ₃	1.47560	1.48494	C ₁ -C ₂	1.62701	1.65489
B ₁ -B ₃	1.80498	1.83669	C _{2,3} -B _{6,4}	1.55092	1.55141	C ₁ -B _{3,6}	1.73156	1.76396
B ₁ -B _{5,6}	1.80606	1.82841	C-H	1.10523	1.09766	C ₁ -B _{4,5}	1.72934	1.75206
B ₁ -H ₁₂	1.21992	1.20660	C ₃ -B ₄	1.55092	1.55141	C ₁ -H ₁₂	1.09740	1.08607
B ₃ -C	1.54614	1.54912	B ₁ -C	1.70542	1.73045	C ₂ -B _{3,6}	1.56932	1.57362
C ₂ -B ₆	1.57550	1.57776	B ₁ -B _{5,6}	1.82638	1.83705	C ₂ -H ₇	1.10955	1.10310
C-H	1.10613	1.09902	B ₁ -B ₄	1.82660	1.84895	B _{3,5} -B _{4,6}	1.66867	1.67335
B ₅ -B ₆	1.66231	1.66315	B ₁ -H ₁₂	1.22181	1.20818	B ₄ -B ₅	1.69026	1.69608
B _{5,6} -H _{10,11}	1.23865	1.23321	B _{4,5} -B _{5,6}	1.67684	1.67939	B ₃ -H ₈	1.24042	1.23536
			B _{4,6} -H _{9,11}	1.23990	1.23420	B _{4,5} -H _{9,10}	1.24133	1.23609
			B ₅ -H ₁₀	1.23903	1.23349	B ₆ -H ₁₁	1.24042	1.23536

II. 3- Fréquences des modes de vibration

Tableau 30 : Les fréquences de vibration (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des isomères **a**, **b** et **c** du cluster $C_2B_4H_6^{-2}$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*

fréquences (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
a (C_S)	478.5966	506.5333	575.6494	580.4525	628.4983	671.3449
	A''/2.3059	A'/3.3263	A''/0.8093	A'/8.2780	A'/0.0559	A''/0.5927
	683.1567	687.1476	751.9813	810.2124	826.6034	832.1284
	A'/3.9697	A'/5.5273	A''/17.0973	A'/0.2090	A''/1.3925	A'/6.3302
	846.8285	858.6679	888.6193	919.5895	964.0337	964.7500
	A''/5.2047	A'/21.1699	A''/1.5637	A'/4.8073	A'/1.4248	A''/6.8424
1010.8912	1047.0215	1083.0184	1156.4324	1204.5167	1259.0832	
A'/0.2262	A''/14.8893	A'/6.2217	A''/1.2540	A''/80.1557	A'/14.3548	
2280.7550	2308.6393	2327.1089	2425.4867	2928.2581	2934.1548	
A''/426.8961	A'/901.2555	A'/183.8262	A'/382.7569	A''/458.9527	A'/86.2609	

Dans le Tableau 30, sont données les valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux

6-31G* et 6-311G. Pour l'isomère le plus stable du cluster carborane $nido-C_2B_4H_6^{-2}$ on observe que les valeurs pour les fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique qu'il correspond à un état stationnaire. Ainsi pour les isomères **c** et **d**

Les modes de vibration les plus intenses correspondent à l'élongation de la liaison B-H observés aux valeurs situées dans l'intervalle 2240 cm^{-1} à 2425 cm^{-1} pour l'isomère **a** et 2272 cm^{-1} à 2410 cm^{-1} , 2247 cm^{-1} à 2310 cm^{-1} pour l'isomère **b** et **c** respectivement. L'élongation des liaisons C-H les valeurs correspondantes apparaît dans la région située entre 2930 cm^{-1} et 3070 cm^{-1} pour les trois isomères, Tandis que, les modes de vibration inférieurs à 1300 cm^{-1} correspondent à la déformation de la cage pour les trois isomères du cluster $nido-C_2B_4H_6^{-2}$.

La Figure 14 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les isomères **a**, **b** et **c** du cluster $nido-C_2B_4H_6^{-2}$ obtenues au moyen de calculs en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G*.

D'après l'analyse de cette Figure nous avons remarqué que les valeurs d'intensités les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H. Et une intensité moins importante pour l'élongation des liaisons C-H, en ce qui concerne les pics correspondant à la déformation de la cage leur intensité est très faible.

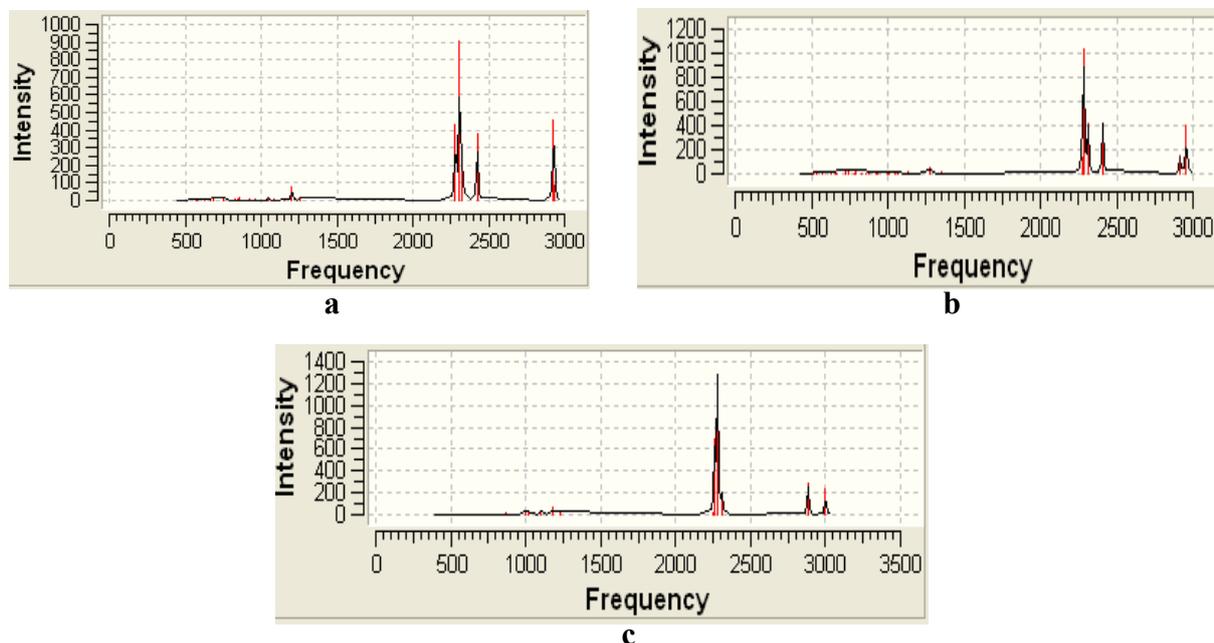


Figure 14 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster $nido-C_2B_4H_6^{-2}$ avec les trois isomères **a**, **b** et **c**

II. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Nous pouvons remarquer à partir de l'examen des résultats du Tableau 31, que les deux atomes de carbone de l'isomère **a** qui est le plus stable possèdent des charges négatives les plus grandes. Ces atomes sont situés dans des emplacements réalisant le principe de la règle

de la stabilisation de charge topologique. Tandis que, dans le cas des isomères **b** et **c** les deux atomes de carbone possèdent également des charges négatives, mais sont légèrement inférieures à celles de l'isomère **a**. L'isomère **c** est prévue être le moins stable, dans ce dernier l'atome de carbone C₁ occupe la position axiale cette dernière augmente la répulsion entre l'atome de carbone C₁ et les autres atomes de bore qui portent des charges de même signe de celle de carbone ainsi que les deux atomes de carbone sont adjacentes (Figure 13).

Tableau 31 : Charges nettes de Mulliken des isomères **a**, **b** et **c** du cluster C₂B₄H₆⁻² obtenues en méthode DFT//B3LYP/ aux niveaux 6-31G * ,6-311G

a (C_S)			b (C_S)			c (C_S)		
Ato- mes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Ato- mes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Ato- mes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G
B ₁	0.073523	-0.017248	B ₁	0.050684	-0.107442	C₁	-0.175837	-0.648946
C₂	-0.245771	-0.639894	C₂	-0.228040	-0.443758	C₂	-0.204053	-0.430441
B ₃	-0.100417	0.280912	C₃	-0.228040	-0.443758	B ₃	-0.101901	0.099978
C₄	-0.245771	-0.639894	B ₄	-0.123152	0.138225	B ₄	-0.080918	0.021969
B ₅	-0.140754	0.101294	B ₅	-0.128016	-0.067851	B ₅	-0.080918	0.021969
B ₆	-0.140754	0.101294	B ₆	-0.123152	0.138225	B ₆	-0.101901	0.099978
H ₇	-0.072051	-0.014924	H ₇	-0.058724	-0.007743	H ₇	-0.053894	-0.003027
H ₈	-0.275354	-0.292850	H ₈	-0.058724	-0.007743	H ₈	-0.292347	-0.296443
H ₉	-0.072051	-0.014924	H ₉	-0.299438	-0.320263	H ₉	-0.313825	-0.317562
H ₁₀	-0.294211	-0.318375	H ₁₀	-0.306229	-0.335031	H ₁₀	-0.313825	-0.317562
H ₁₁	-0.294211	-0.318375	H ₁₁	-0.299438	-0.320263	H ₁₁	-0.292347	-0.296443
H ₁₂	-0.192178	-0.227016	H ₁₂	-0.197733	-0.222597	H ₁₂	0.011764	0.066531

III- Etude des clusters de type E₃B₃H₆⁻ (E=C)

III.1- Etude de la stabilité des quatre isomères du cluster C₃B₃H₆⁻

Les calculs effectués sur le cluster C₃B₃H₆⁻ présenté sous forme de quatre isomères possibles 2,3,5-C₃B₃H₆⁻ (**a**), 2,3,4-C₃B₃H₆⁻ (**b**), 1,2,4-C₃B₃H₆⁻ (**c**) et 1,2,3-C₃B₃H₆⁻ (**d**) à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G * et 6-311G. Le Tableau 32, résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases

Tableau 32 : énergie totale, relative et ΔE(HOMO-LUMO) pour le cluster C₃B₃H₆⁻ avec les quatre isomères calculées avec DFT/B3LYP au niveau 6-31G* et 6-311G.

2,3,5-C ₃ B ₃ H ₆ ⁻ (C _S) a		2,3,4-C ₃ B ₃ H ₆ ⁻ (C _S) b		1,2,4-C ₃ B ₃ H ₆ ⁻ (C _S) c		1,2,3-C ₃ B ₃ H ₆ ⁻ (C _S) d	
B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)

ΔE (HOMO-LUMO) (eV)	7.29	6.47	6.47	5.79	6.91	6.01	6.96	5.95
E_{rel} (kcal/mol)	00	00	19.12	20.77	50.05	48.40	63.51	72.24

Les résultats du Tableau 32, montrent que les quatre isomères du cluster $C_3B_3H_6^-$ sont stables, cette stabilité justifiée par les écarts énergétiques significatifs (HOMO-LUMO) qui sont de 7.29 eV pour l'isomère **a** et de 6.47 eV, 6.91 eV, 6.96 eV pour les isomères **b**, **c** et **d** respectivement, notons que l'isomère **a** est le plus stable, avec une différence d'énergie entre ce dernier et les autres isomère **b**, **c** et **d** qui est égale à, 19.12 Kcal/mol, 50.05 Kcal/mol et 63.24 Kcal/mol (résultat calculé au niveau 6-31G*)

III. 2- Les géométries optimisées

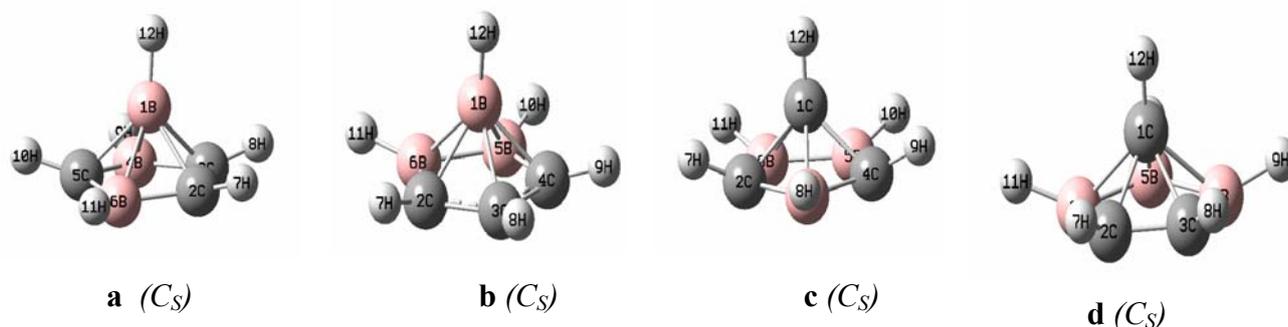


Figure 15 : Structures moléculaires optimisées des isomères **a**, **b**, **c** et **d** du cluster $C_3B_3H_6^-$

A partir des résultats du Tableau 33, et la Figure15, nous pouvons constater que les facteurs principaux qui indiquent que l'isomère **d** est le moins stable est la position des atomes de carbone où l'atome C_1 occupe la position axial et les deux autres atomes sont adjacent dans la base du cluster cette situation augmente la répulsion mutuelle entre les deux atomes de carbone d'une part et l'atome de carbone C_1 et les atomes de Bore de l'autre part ainsi que la grande distance bore-carbone qui est égale à 1.76 Å. Ce résultat suggère que le recouvrement entre les atomes de bore B_4 , B_6 et celui de carbone C_1 est faible. Il apparaît que la distance bore-bore, qui est de 1.66Å, est courte par rapport à la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å. La préférence de l'isomère **c** sur l'isomère **d** est due aux répulsions entre les deux atomes de carbone dans ce dernier, parceque ces atomes sont adjacents. Par ailleurs, ces deux atomes sont situés loin l'un de l'autre dans la géométrie **c**, réduisant ainsi leur répulsion mutuelle. Ainsi que La préférence de l'isomère **a** qui le plus stable les atomes de carbone occupent les positions équatoriale et non adjacentes.

Tableau 33 : Distances interatomiques en Å des quatre isomères du cluster $C_3B_3H_6^-$ calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

a (C_S)		b (C_S)		c (C_S)		d (C_S)	
Distances	B3LYP/ (631G*)	Distances	B3LYP/ (631G*)	Distances	B3LYP/ (631G*)	Distances	B3LYP/ (631G*)
B ₁ -C _{2,3}	1.69383	B ₁ -C _{2,4}	1.71450	C ₁ -C _{2,4}	1.62073	C ₁ -C _{2,3}	1.61717
B ₁ -B _{4,6}	1.81676	B ₁ -B _{5,6}	1.83232	C ₁ -B _{5,6}	1.73140	C ₁ -B _{4,6}	1.76306
B ₁ -C ₅	1.71150	B ₁ -C ₃	1.69737	C ₁ -B ₃	1.74596	C ₁ -B ₅	1.74882
B ₁ -H ₁₂	1.19613	B ₁ -H ₁₂	1.19699	C ₁ -H ₁₂	1.08646	C ₁ -H ₁₂	1.08866
C _{2,3} -H _{7,8}	1.09180	C _{2,4} -H _{7,9}	1.09307	C _{2,4} -H _{7,9}	1.09610	C _{2,3} -H _{7,8}	1.09532
B _{4,6} -C _{3,2}	1.52897	B _{5,6} -C _{4,2}	1.54383	B _{5,6} -C _{4,2}	1.56709	B _{4,6} -C _{3,2}	1.54790
B _{4,6} -H _{9,11}	1.20846	B _{5,6} -H _{10,11}	1.21114	B _{5,6} -H _{10,11}	1.21266	B _{4,6} -H _{9,11}	1.21365
C ₅ -B _{4,6}	1.54399	C ₃ -C _{4,2}	1.44695	B ₃ -C _{4,2}	1.54082	B ₅ -B _{4,6}	1.66105
C ₅ -H ₁₀	1.09243	C ₃ -H ₈	1.08978	B ₃ -H ₈	1.20944	B ₅ -H ₁₀	1.21443
a (C_S)		b (C_S)		c (C_S)		d (C_S)	
Distances	B3LYP/ (6311G)	Distances	B3LYP/ (6311G)	Distances	B3LYP/ (6311G)	Distances	B3LYP/ (6311G)
B ₁ -C _{2,3}	1.71486	B ₁ -C _{2,4}	1.73920	C ₁ -C _{2,4}	1.64594	C ₁ -C _{2,3}	1.64357
B ₁ -B _{4,6}	1.84930	B ₁ -B _{5,6}	1.85644	C ₁ -B _{5,6}	1.76405	C ₁ -B _{4,6}	1.80279
B ₁ -C ₅	1.72833	B ₁ -C ₃	1.72680	C ₁ -B ₃	1.79080	C ₁ -B ₅	1.77366
B ₁ -H ₁₂	1.18478	B ₁ -H ₁₂	1.18539	C ₁ -H ₁₂	1.07653	C ₁ -H ₁₂	1.07865
C _{2,3} -H _{7,8}	1.08525	C _{2,4} -H _{7,9}	1.08673	C _{2,4} -H _{7,9}	1.09062	C _{2,3} -H _{7,8}	1.08922
B _{4,6} -C _{3,2}	1.52880	B _{5,6} -C _{4,2}	1.54392	B _{5,6} -C _{4,2}	1.57205	B _{4,6} -C _{3,2}	1.54987
B _{4,6} -H _{9,11}	1.20295	B _{5,6} -H _{10,11}	1.20598	B _{5,6} -H _{10,11}	1.20792	B _{4,6} -H _{9,11}	1.20896
C ₅ -B _{4,6}	1.54658	C ₃ -C _{4,2}	1.45371	B ₃ -C _{4,2}	1.54510	B ₅ -B _{4,6}	1.66629
C ₅ -H ₁₀	1.08671	C ₃ -H ₈	1.08288	B ₃ -H ₈	1.20424	B ₅ -H ₁₀	1.20983

III. 3-Fréquences de vibration

Tableau 34 : Les fréquences de vibration (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des quatre isomères du cluster $C_3B_3H_6^-$ calculés en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*.

fréquences (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
	492.6466	523.1322	582.3734	611.3551	684.0684	731.9750

a (Cs)	A'/2.1832	A''/5.6722	A'/1.6047	A''/1.8966	A'/3.4811	A'/0.3063
	732.1107	740.5186	791.6868	846.5519	857.3655	877.8863
	A''/4.3731	A''/1.0885	A'/20.4649	A'/10.0193	A''/0.7286	A'/9.8138
	901.7453	932.9017	969.0082	973.4969	1015.5421	1028.7672
	A''/1.4278	A''/2.8517	A''/0.4242	A'/6.3139	A'/6.1393	A'/4.2748
	1057.1908	1122.0380	1205.3100	1217.2143	1282.4842	1372.4901
A'/5.8553	A''/6.7421	A''/6.7402	A'/26.4880	A'/24.1705	A''/0.0393	
2539.4107	2544.3500	2629.9426	3106.0525	3110.7051	3128.2008	
A''/503.19	A'/42.1495	A'/177.259	A''/55.0122	A'/92.5055	A'/91.8071	

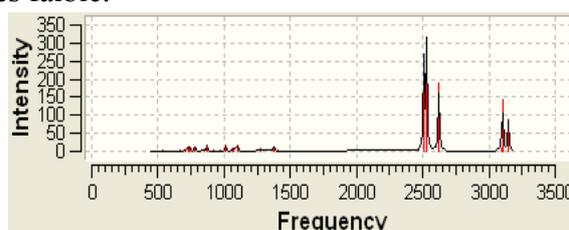
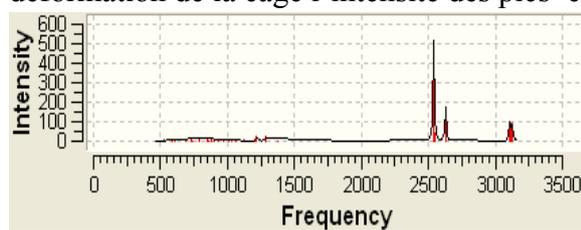
Nous portons dans le Tableau 34, les résultats des fréquences des modes normaux de vibrations des quatre isomères de carborane *nido*-C₃B₃H₆⁻. L'analyse des résultats de ce Tableau montre que les fréquences des quatre isomères sont réelles, indiquant qu'ils correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H et C-H, obtenues dans nos calculs pour l'isomère **a**, sont respectivement situés dans les intervalles [2540cm⁻¹, 2630 cm⁻¹] et [3106 cm⁻¹, 3129cm⁻¹], la déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1380 cm⁻¹.

Pour l'isomère **b** les valeurs d'élongation des liaisons B-H et C-H sont respectivement situés dans les intervalles [2620cm⁻¹, 2529 cm⁻¹] et [3197 cm⁻¹, 3103cm⁻¹], la déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1400 cm⁻¹.

Dans le cas de l'isomère **c** et **d** les valeurs d'élongation des liaisons B-H et C-H sont respectivement situés dans les intervalles [2492cm⁻¹, 2534cm⁻¹] et [2478cm⁻¹, 2512cm⁻¹] et les valeurs d'élongations des liaisons C-H sont respectivement situés dans les intervalles [3063cm⁻¹, 3167cm⁻¹], [3058cm⁻¹, 3138cm⁻¹]. La déformation de la cage pour les deux isomères **c** et **d** apparaît aux valeurs moins de 1280 cm⁻¹ et 1300 cm⁻¹ respectivement.

La Figure 14 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour le carborane *nido*-C₃B₃H₆⁻ avec les quatre isomères **a**, **b**, **c** et **d** obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G*.

D'après L'analyse de la Figure16, qui porte les spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster C₃B₃H₆⁻ avec les quatre isomères **a**,**b**,**c** et **d** nous avons remarqués que les valeurs d'intensités les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H des quatre isomères, pour l'intensité des élongations des liaisons C-H sont moins importantes dans le cas des isomères **a** et **d** et plus importante pour les isomères **c** et **b**. Pour la déformation de la cage l'intensité des pics est très faible.



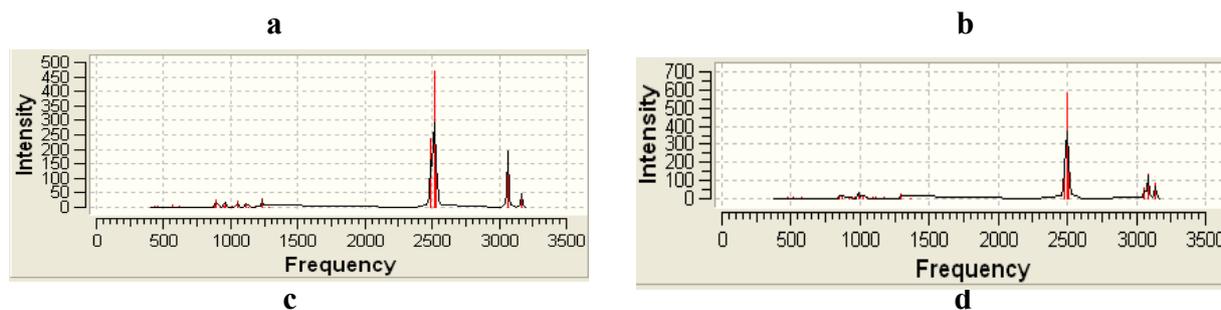


Figure16: Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des quatre isomères **a**, **b**, **c** et **d**

III. 4-L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 35 : Charges nettes de Mulliken des quatre isomères **a**, **b**, **c** et **d** du cluster

$C_3B_3H_6^{-1}$ Calculées en méthode DFT/B3LYP/(6-31G*,6-311G).

a (C_S)		b (C_S)		c (C_S)		d (C_S)	
atomes	B3LYP/ (631G*)	atomes	B3LYP/ (631G*)	atomes	B3LYP/ (631G*)	atomes	B3LYP/ (631G*)
B ₁	0.071730	B ₁	0.040631	C₁	-0.185550	C₁	-0.208252
C₂	-0.236128	C₂	-0.214086	C₂	-0.211780	C₂	-0.189779
C₃	-0.236128	C₃	-0.190673	B ₃	-0.009661	C₃	-0.189779
B ₄	-0.024011	C₄	-0.214086	C₄	-0.211780	B ₄	-0.033237
C₅	-0.288685	B ₅	-0.083195	B ₅	-0.035273	B ₅	-0.022144
B ₆	-0.024011	B ₆	-0.083195	B ₆	-0.035273	B ₆	-0.033237
H ₇	0.041601	H ₇	0.044350	H ₇	0.042585	H ₇	0.054436
H ₈	0.041601	H ₈	0.060671	H ₈	-0.151887	H ₈	0.054436
H ₉	-0.156450	H ₉	0.044350	H ₉	0.042585	H ₉	-0.174291
H ₁₀	0.031578	H ₁₀	-0.167679	H ₁₀	-0.172900	H ₁₀	-0.187863
H ₁₁	-0.156450	H ₁₁	-0.167679	H ₁₁	-0.172900	H ₁₁	-0.174291
H ₁₂	-0.064646	H ₁₂	-0.069411	H ₁₂	0.101833	H ₁₂	0.104003
a (C_S)		b (C_S)		c (C_S)		d (C_S)	
atomes	B3LYP/ (6311G)	atomes	B3LYP/ (6311G)	atomes	B3LYP/ (6311G)	atomes	B3LYP/ (6311G)
B ₁	0.118059	B ₁	-0.013951	C₁	-0.583455	C₁	-0.575811
C₂	-0.471749	C₂	-0.466094	C₂	-0.456922	C₂	-0.302613
C₃	-0.471749	C₃	-0.200756	B ₃	0.309008	C₃	-0.302613
B ₄	0.319995	C₄	-0.466094	C₄	-0.456922	B ₄	0.157544
C₅	-0.665828	B ₅	0.155741	B ₅	0.167530	B ₅	0.028755
B ₆	0.319995	B ₆	0.155741	B ₆	0.167530	B ₆	0.157544
H ₇	0.078907	H ₇	0.082289	H ₇	0.080493	H ₇	0.090418
H ₈	0.078907	H ₈	0.095814	H ₈	-0.131996	H ₈	0.090418
H ₉	-0.146980	H ₉	0.082289	H ₉	0.080493	H ₉	-0.155353
H ₁₀	0.077979	H ₁₀	-0.167508	H ₁₀	-0.156260	H ₁₀	-0.173497
H ₁₁	-0.146980	H ₁₁	-0.167508	H ₁₁	-0.156260	H ₁₁	-0.155353
H ₁₂	-0.090555	H ₁₂	-0.089962	H ₁₂	0.136763	H ₁₂	0.140560

L'examen des résultats du Tableau 35, indique que les trois atomes de carbone de l'isomère **a** qui est le plus stable possèdent des charges négatives les plus grandes. Ces atomes sont situés dans des emplacements réalisant le principe de la règle de la stabilisation de charge topologique. Tandis que, dans le cas des isomères **b**, **c** et **d** les trois atomes de carbone possèdent également des charges négatives, mais sont légèrement inférieures à celles de l'isomère **a**, indiquant que l'isomère **d** est prévue être le moins stable., dans cet isomère , l'atome de carbone C₁ occupe la position axiale cette situation augmente la répulsion entre cet atome et les autres atomes de bore qui portent des charge de même signe, ainsi que les deux atomes de carbone situés dans la base sont adjacents et possèdent des charges de même signe (figure 15).

IV- Etude des clusters de type E₄B₂H₆ (E=C)

IV. 1- Etude de la stabilité des trois isomères du cluster C₄B₂H₆

Les calculs effectués sur les trois isomères du cluster C₄B₂H₆ à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G * et 6-311G. Le Tableau 36 résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases.

Les structures moléculaires optimisées des trois isomères sont représentées dans la figure 17.

Tableau 36: énergie totale, relative et ΔE(HOMO-LUMO) des trois isomères **a** , **b** et **c** du cluster C₄B₂H₆ calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

	2,3,4,5-C ₄ B ₂ H ₆ (C _s) a		1,2,3,5-C ₄ B ₂ H ₆ (C _s) b		1,2,3,4-C ₄ B ₂ H ₆ (C _s) c	
	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)
ΔE(HOMO-LUMO) (ev)	7.48	7.48	8.13	7.78	6.91	6.88
E _{rel} (kcal/mol)	00	00	37.28	38.555	59.756	62.967

Les résultats du Tableau 36, montrent que les trois isomères du cluster C₄B₂H₆ sont stables, cette stabilité justifiée par les écart énergétiques significatifs (HOMO-LUMO) qui sont de 7.48 eV pour l'isomère **a** et de 8.13 eV et 6.91 eV pour les isomères **b** et **c** respectivement , notons que l'isomère **a** est le plus stable, où la différence d'énergie entre ce dernier et les autres isomère **b** et **c** est égale à 37.28 Kcal/mol et 59.75 Kcal/mol (résultat calculé au niveau 6-31G*).

IV. 2- Les géométries optimisées

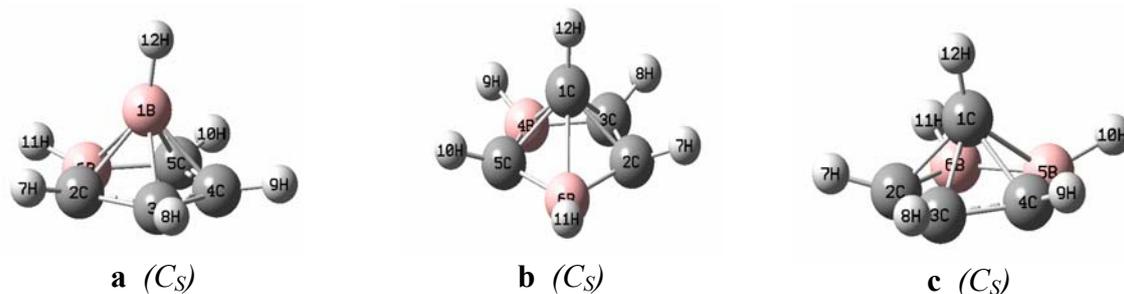


Figure 17 : structures moléculaires optimisées des trois isomères **a**, **b** et **c** du cluster $C_4B_2H_6$.

A partir des résultats du Tableau 37, et la Figure17, nous pouvons constater que les facteurs principaux qui indiquent que l'isomère **c** est le moins stable est la position axial de l'atome de carbone C_1 et les trois autres atomes sont adjacents dans la base du cluster cette situation augmente la répulsion mutuelle entre les trois atomes de carbone de carbone C_1 , ainsi que la grande distance bore-carbone $C_1-B_{5,6}$ qui est égale à 1.79 Å. Ce résultat suggère que le recouvrement entre les atomes de bore B_5 , B_6 et celui de carbone C_1 est faible. Il apparaît que la distance bore-bore, qui est de 1.65Å, est courte par rapport à la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å. La préférence de l'isomère **b** sur l'isomère **c** est due aux répulsions entre les trois atomes de carbone situés dans la base de ce dernier parceque ces atomes sont adjacents. Par ailleurs, ces trois atomes sont situés loin les un des autre dans l'isomère **b**, réduisant ainsi leur répulsion mutuelle. Ainsi que La préférence de l'isomère **a** qui est le plus stable, les quatre atomes de carbone occupent les positions équatoriales.

Tableau 37 : Distances interatomiques en Å des trois isomères du cluster $C_4B_2H_6$ Calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

a (C_s)			b (C_s)			c (C_s)		
Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G
$B_1-C_{3,4}$	1.717	1.748	$C_1-C_{2,3}$	1.605	1.625	C_1-C_3	1.616	1.643
$B_1-C_{2,5}$	1.715	1.736	C_1-C_5	1.623	1.649	$C_1-C_{2,4}$	1.633	1.661
B_1-B_6	1.844	1.877	$C_1-B_{4,6}$	1.785	1.840	$C_1-B_{5,6}$	1.796	1.845
C_3-C_4	1.423	1.427	C_1-H_{12}	1.081	1.071	C_1-H_{12}	1.082	1.073
$C_{2,5}-C_{3,4}$	1.443	1.450	$C_{2,3}-H_{7,8}$	1.086	1.080	$C_3-C_{2,4}$	1.447	1.456
$B_6-C_{2,5}$	1.531	1.532	C_5-H_{10}	1.087	1.082	$C_{4,2}-B_{5,6}$	1.546	1.549
B_1-H_{12}	1.180	1.169	$B_{4,6}-H_{9,10}$	1.191	1.186	B_5-B_6	1.651	1.655
B_6-H_{11}	1.189	1.183	$B_{4,6}-C_{3,2}$	1.532	1.535	B-H	1.193	1.189
$C_{3,4}-H_{8,9}$	1.083	1.077	$C_5-B_{4,6}$	1.543	1.549	$C_{2,4}-H_{9,7}$	1.088	1.082
$C_{2,5}-H_{7,10}$	1.084	1.078				C_3-H_8	1.085	1.078

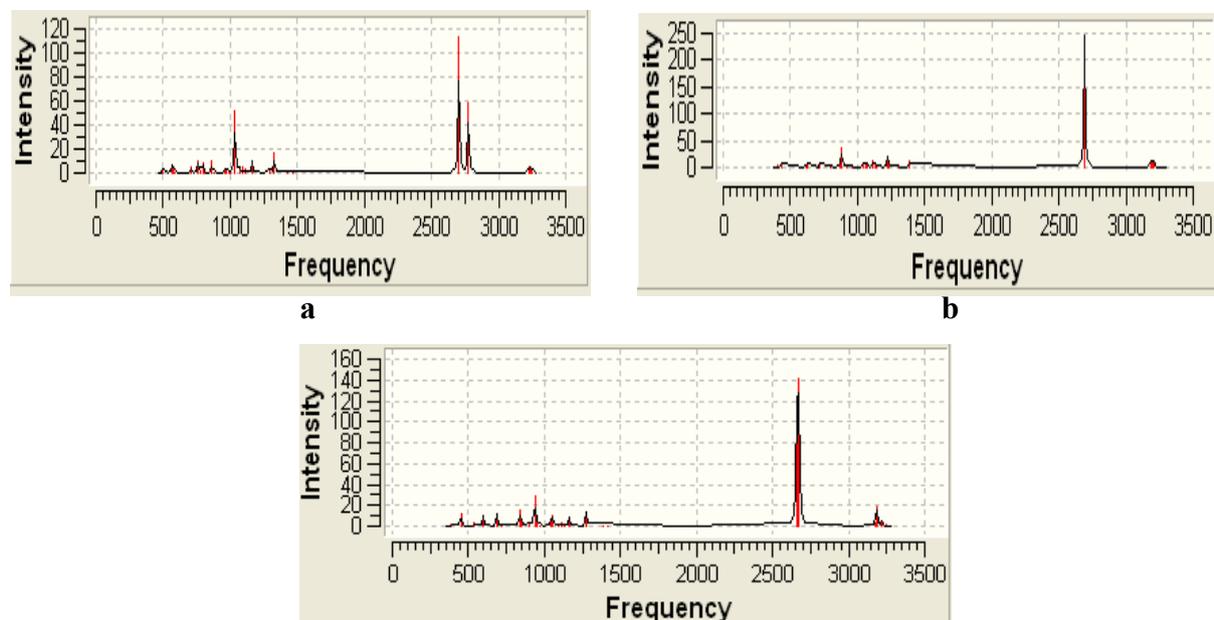
IV. 3- Fréquences de vibration

Tableau 38 : Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des trois isomères du cluster $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ calculées en méthode DFT/B3LYP(6-31G*)

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
a (C_s)	497.1655 A'/2.738	566.3873 A''/6.275	573.5947 A'/2.6866	588.4667 A''/0.3223	712.1740 A'/5.6635	760.8022 A'/9.44
	780.4057 A'/2.1504	795.4363 A''/9.1324	810.3432 A''/0.8406	864.5650 A'/10.1142	884.9151 A''/0.2899	957.9317 A'/2.0932
	966.4064 A''/1.8578	992.7255 A''/1.5023	1001.3436 A'/0.7216	1035.3663 A'/51.0027	1068.5558 A''/5.0185	1097.2355 A'/5.1022
	1115.3588 A'/4.0948	1162.7644 A''/10.3985	1290.5204 A''/4.0394	1329.2742 A'/16.5825	1421.3875 A''/1.0397	1462.3493 A'/0.8448
	2704.3554 A'/113.467	2775.0474 A'/58.5157	3222.8845 A''/5.2567	3224.0574 A'/1.9249	3236.5427 A''/4.4142	3248.1945 A'/3.2614

Dans le Tableau 38, sont données les valeurs des fréquences de vibration relatives aux spectres IR obtenues par la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. Pour les trois isomères du cluster $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ on observe que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que les isomères du cluster $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ présentent des états stationnaires. Les modes de vibration les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons B-H observés aux valeurs qui sont respectivement égales à $[2704.36\text{cm}^{-1}, 2775.05\text{cm}^{-1}]$, $[2690.78\text{cm}^{-1}, 2694.06\text{cm}^{-1}]$ et $[2658.65\text{cm}^{-1}, 2673.16\text{cm}^{-1}]$ pour les trois isomères **a**, **b** et **c**. L'élongation des liaisons C-H, les valeurs correspondantes apparaissent dans la région située entre 3222.88cm^{-1} et 3248.19cm^{-1} pour l'isomère **a**, pour les deux isomères **c** et **b** L'élongation des liaisons C-H sont situées dans les intervalles $[3175\text{cm}^{-1}$ à $3288\text{cm}^{-1}]$, $[3172\text{cm}^{-1}$ à $3273\text{cm}^{-1}]$. Tandis que, les modes de vibration inférieurs à 1450cm^{-1} pour les trois isomères correspondent aux déformations de la cage.

La Figure18 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les trois isomères du cluster $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ obtenus au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G*.



c

Figure 18 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des trois isomères du cluster $C_4B_2H_6$

D'après L'analyse de la Figure18, qui porte les spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster $C_4B_2H_6$ avec les trois isomères **a**, **b** et **c** nous avons remarqués que les valeurs d'intensités les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H des trois isomères ainsi que dans le cas de l'isomère **a** deux pics qui correspondent à l'élongation des liaisons B-H avec des intensités différentes, pour l'élongation des liaisons C-H l'intensité des pics est moins importante. L'intensité des pics correspondent à la déformation de la cage est très faible à l'exception du cas de l'isomère **a**

IV. 4-L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 39 : Charges nettes de Mulliken des trois isomères du cluster $C_4B_2H_6$ avec obtenues en méthode DFT//B3LYP/6-31G *, 6-311G

a (C_S)			b (C_S)			c (C_S)		
Ato- mes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Ato- mes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Ato- mes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G
B ₁	0.087868	0.183680	C ₁	-0.183301	-0.478891	C ₁	-0.484921	-0.215420
C ₂	-0.234663	-0.477611	C ₂	-0.179470	-0.296906	C ₂	-0.305044	-0.160017
C ₃	-0.148349	-0.188345	C ₃	-0.179470	-0.296906	C ₃	-0.078868	-0.124224
C ₄	-0.148349	-0.188345	B ₄	0.108342	0.408824	C ₄	-0.305044	-0.160017
C ₅	-0.234663	-0.477611	C ₅	-0.237597	-0.477770	B ₅	0.225031	0.042049
B ₆	0.057068	0.426642	B ₆	0.108342	0.408824	B ₆	0.225031	0.042049
H ₇	0.147209	0.173849	H ₇	0.152576	0.175631	H ₇	0.177699	0.155982
H ₈	0.162363	0.183175	H ₈	0.152576	0.175631	H ₈	0.193307	0.169177
H ₉	0.162363	0.183175	H ₉	-0.039963	-0.002517	H ₉	0.177699	0.155982
H ₁₀	0.147209	0.173849	H ₁₀	0.142444	0.170046	H ₁₀	-0.021647	-0.053556
H ₁₁	-0.042672	-0.017527	H ₁₁	-0.039963	-0.002517	H ₁₁	-0.021647	-0.053556
H ₁₂	0.044618	0.025070	H ₁₂	0.195485	0.216550	H ₁₂	0.218402	0.201551

Nous pouvons remarqués à partir de l'examen des résultats du Tableau 39, que les quatre atomes de carbone des trois isomères possèdent des charges négatives. Ces charges sont homogènes dans le cas de l'isomère **a** qui est le plus stable, indiquant que l'isomère **c** est prévue être le moins stable, dans cet isomère, l'atome de carbone C₁ occupe la position axiale cette dernière augmente la répulsion entre cet atome et les autres atomes de bore et les atomes de carbone qui portent des charge de même signe.

V-Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires

La comparaison entre les niveaux énergétiques des clusters étudiés et ces isomères, ainsi que, les écarts énergétiques HOMO-LUMO, sont aussi examinés à partir des diagrammes orbitales représentés sur la Figure 19. Nous remarquons que la substitution des groupes BH avec des groupes CH^+ conduit à la stabilisation des énergies des orbitales HOMO et LUMO selon l'ordre croissant des groupes BH substitués par CH^+ . Ainsi l'écart énergétique HOMO-LUMO est important pour tous les clusters. La localisation des orbitales HOMO-LUMO est montrée sur la Figure 20.

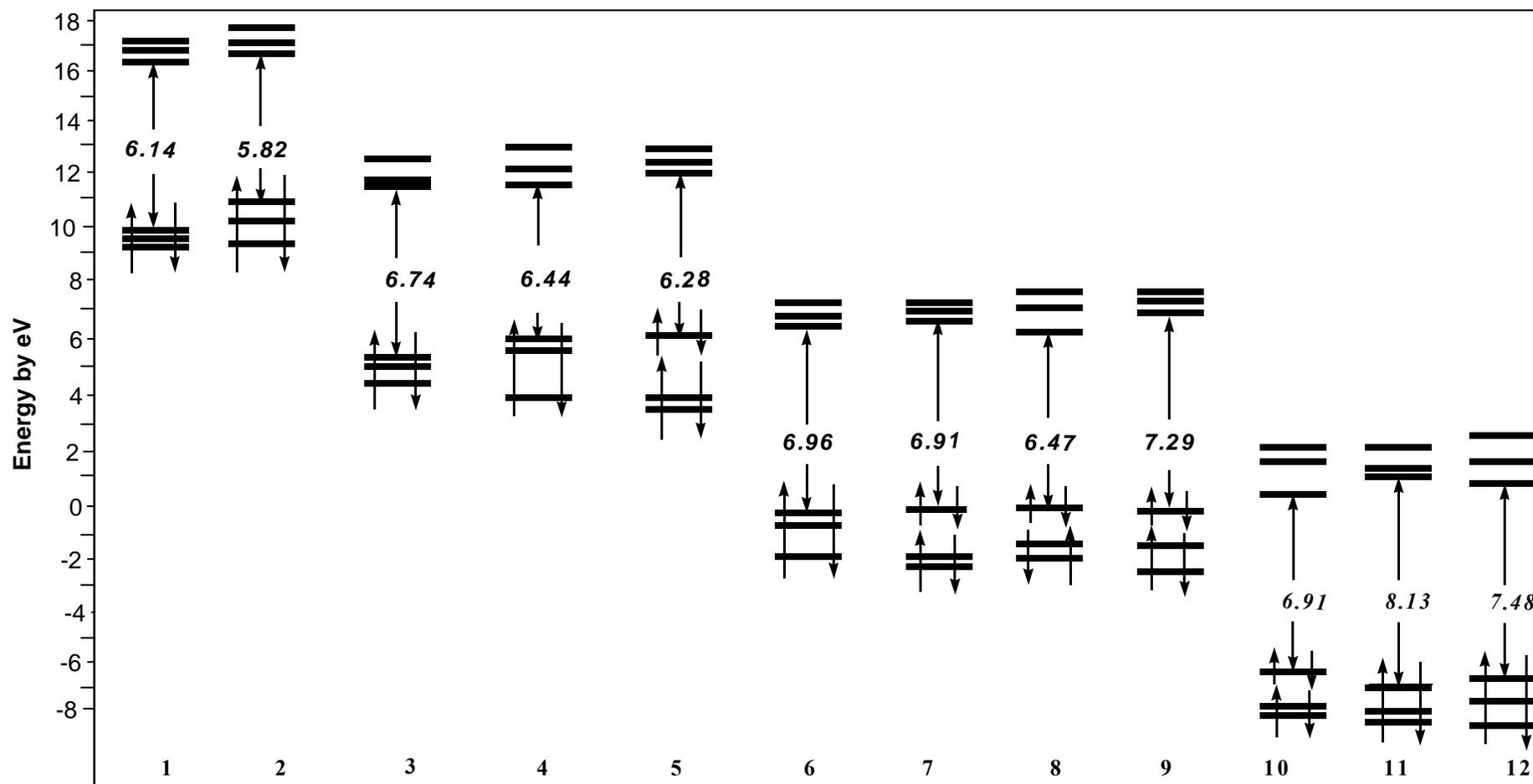


Figure 19 : Diagrammes des orbitales moléculaires des clusters $1\text{-CB}_5\text{H}_6^{-3}$ (**1**), $2\text{-CB}_5\text{H}_6^{-3}$ (**2**), $1,2\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6^{-2}$ (**3**), $2,3\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6^{-2}$ (**4**), $2,4\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6^{-2}$ (**5**), $1,2,3\text{-C}_3\text{B}_3\text{H}_6^-$ (**6**), $1,2,4\text{-C}_3\text{B}_3\text{H}_6^-$ (**7**), $2,3,4\text{-C}_3\text{B}_3\text{H}_6^-$ (**8**), $2,3,5\text{-C}_3\text{B}_3\text{H}_6^-$ (**9**), $1,2,3,4\text{-C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ (**10**), $1,2,3,5\text{-C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ (**11**), $2,3,4,5\text{-C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ (**12**) obtenue par la méthode DFT au niveau 6-31G*

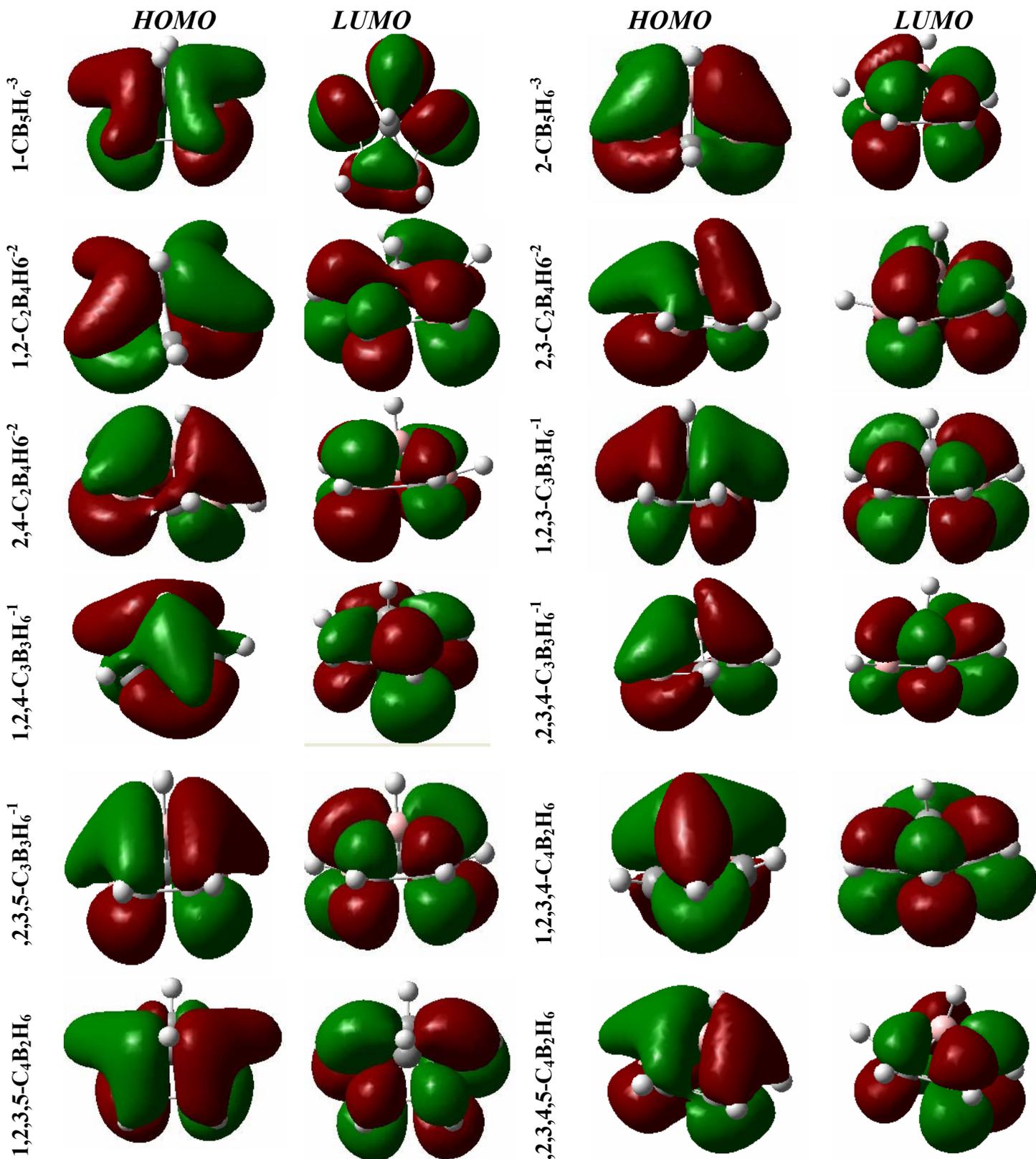


Figure 20 : localisation des orbitales **HOMO- LUMO** pour les différents clusters obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G*.

Chapitre03

Etude de la structure

Electronique des clusters



1^{ère} partie

Etude du cluster $C_3B_3H_6^-$ et l'effet de l'halogénéation

Les calculs effectués sur les deux clusters $C_3B_3H_6^-$ et $C_4B_2H_6$ dans le deuxième chapitre montrent que les isomères les plus stables sont $2,3,5-C_3B_3H_6^-$ et $2,3,4,5-C_4B_2H_6$, ces derniers sont synthétisés par l'allemand Walter Siebert [85, 86, 87, 88], dans notre travail les éthyles sont remplacés par des hydrogènes par analogie isolobale pour réduire le temps de calcul sans qu'il ait influence sur la cage des deux clusters.

I. 1- Etude de la stabilité du cluster $2,3,5-nido-C_3B_3H_6^-$

Les calculs ont été effectués sur le cluster $2,3,5-C_3B_3H_6^-$ à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. Le Tableau 1, résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases.

La structure moléculaire optimisée de ce cluster est représentée sur la Figure 1.

Tableau 1: Energie totale et ΔE (HOMO-LUMO) pour $2,3,5-C_3B_3H_5^-$ calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

	$2,3,5-C_3B_3H_6^- (C_s)$	
	B3LYP/(6-31G*)	B3LYP/(6-311G)
ΔE (HOMO-LUMO) (ev)	7.29	6.47
E_{tot} (ev)	-5238.57	-5238.36

Les résultats du Tableau 1, montrent que le cluster est stable, cette stabilité justifiée par l'écart énergétique significatif (HOMO-LUMO) qui est de 7.29 eV, avec une différence entre les valeurs obtenues par la base 6-31G* et la base 6-311G de l'ordre de 0.82 eV.

I. 2La géométrie optimisée



Figure1 : Structure moléculaire optimisée $2,3,5-C_3B_3H_6^- (C_s)$

La structure moléculaire optimisée du cluster *nido*- $2,3,5-C_3B_3H_5^-$ à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G est en accord avec la structure expérimentale synthétisée par l'allemand Walter Siebert. Les distances optimisées

(B₁-B_{4,6}), avec le niveau 6-31G* sont de l'ordre de 1.816 Å, cette valeur est proche de la valeur optimale comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å. Cette situation conduit à la stabilisation de la structure de cette géométrie. L'écart énergétique (HOMO-LUMO) est de 8.10 eV avec la base 6-31G* et de 6.99 eV avec la base 6-311G.

Tableau 2 : Distances interatomiques en Å pour 2,3,5-C₃B₃H₅⁻¹ Calculées avec la méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux (6-31G et 6-311G

2,3,5-C ₃ B ₃ H ₆ ⁻ (C _s)		
Distances	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)
B ₁ -C _{2,3}	1.69383	1.71486
B ₁ -B _{4,6}	1.81676	1.84930
B ₁ -C ₅	1.71150	1.72833
B ₁ -H ₁₂	1.19613	1.18478
C _{2,3} -H _{7,8}	1.09180	1.08525
B _{4,6} -C _{3,2}	1.52897	1.52880
B _{4,6} -H _{9,11}	1.20846	1.20295
C ₅ -B _{4,6}	1.54399	1.54658
C ₅ -H ₁₀	1.09243	1.08671
C ₂ -C ₃	1.65512	1.65512

I. 3 Fréquences des modes de vibration

Tableau 3 : Les fréquences de vibration (Wi en cm⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) du 2,3,5-C₃B₃H₅⁻¹ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*

fréquences (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
2,3,5- C ₃ B ₃ H ₅ ⁻ (C _s)	492.6466	523.1322	582.3734	611.3551	684.0684	731.9750
	A''/2.1832	A''/5.6722	A''/1.6047	A''/1.8966	A''/3.4811	A''/0.3063
	732.1107	740.5186	791.6868	846.5519	857.3655	877.8863
	A''/4.3731	A''/1.0885	A''/20.464	A''/10.0193	A''/0.7286	A''/9.8138
	901.7453	932.9017	969.0082	973.4969	1015.5421	1028.7672
	A''/1.4278	A''/2.8517	A''/0.4242	A''/6.3139	A''/6.1393	A''/4.2748
1057.1908	1122.0380	1205.3100	1217.2143	1282.4842	1372.4901	
A''/5.8553	A''/6.7421	A''/6.7402	A''/26.4880	A''/24.1705	A''/0.0393	
2539.4107	2544.3500	2629.9426	3106.0525	3110.7051	3128.2008	
A''/503.19	A''/42.1495	A''/177.25	A''/55.012	A''/92.5055	A''/91.8071	

Nous reportons dans le Tableau 3, les résultats des fréquences des modes normaux de vibration du cluster *nido*-2,3,5-C₃B₃H₅⁻. L'analyse des résultats montre que les fréquences sont réelles, ce qui permet de conclure que le cluster *nido*-2,3,5-C₃B₃H₅⁻ correspond à un état stationnaire. Les valeurs d'élongation des liaisons C-H et B-H, obtenues dans nos calculs sont respectivement situées dans les intervalles (3106 cm⁻¹-3129 cm⁻¹) et (2539 cm⁻¹-2630 cm⁻¹), tandis que, la déformation de la cage est négligeable, apparaît aux alentours de 1370 cm⁻¹.

La figure 2 représente le spectre de vibration pour le carborane *nido*-2,3,5- $C_3B_3H_5^-$ obtenue au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

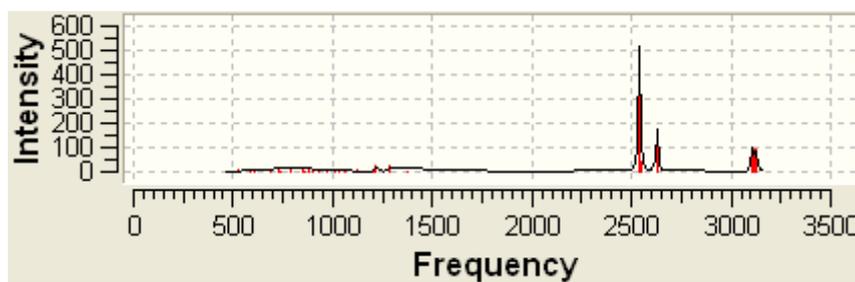


Figure 2 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster $C_3B_3H_5^-$

L'analyse de ce spectre du cluster carborane *nido*-2,3,5- $C_3B_3H_5^-$ donné sur la Figure 2, montre que les valeurs d'intensité les plus élevées correspondent aux pics relatifs aux élongations des liaisons B-H.

I. 4 L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 4 : Charges nettes de Mulliken du *nido*-2,3,5- $C_4B_2H_5^-$ obtenues en méthode DFT//B3LYP/aux niveaux 6-31G * et 6-311G ,

2,3,5- $C_3B_3H_6^-$ (C_s)		
atomes	B3LYP/(6-31G*)	B3LYP/(6-311G)
B ₁	0.071730	0.118059
C₂	-0.236128	-0.471749
C₃	-0.236128	-0.471749
B ₄	-0.024011	0.319995
C₅	-0.288685	-0.665828
B ₆	-0.024011	0.319995
H ₇	0.041601	0.078907
H ₈	0.041601	0.078907
H ₉	-0.156450	-0.146980
H ₁₀	0.031578	0.077979
H ₁₁	-0.156450	-0.146980
H ₁₂	-0.064646	-0.090555

A partir des résultats du Tableau 04, nous pouvons constater que les charges des atomes de carbone sont les plus négatives. Ce résultat est en bon accord avec les prévisions de la règle de la stabilisation des charges topologiques.

II- Etude des clusters de type $E_3B_3H_5L_1^-$ ($E = C, L=F, Cl, Br, I$)

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la substitution d'un atome d'hydrogène par un halogène.

II. 1- étude de la stabilité du cluster $C_3B_3H_5F^-$

Des calculs avec la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G ont été effectués sur les deux isomères du cluster $C_3B_3H_5F^-$, les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 05.

Tableau 5 : énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des isomères 6- $C_3B_3H_5F^-$, 1- $C_3B_2H_5F^-$ calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	6- $C_3B_3H_5F^-$ (C_1) a		1- $C_3B_3H_5F^-$ (C_s) b	
	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (ev)	7.26	6.53	6.99	6.44
E_{rel} (Kcal/mol)	00	00	5.78	7.72

Les deux isomères du cluster $C_3B_3H_5F^-$ ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G, L'analyse des résultats du Tableau 5 indique que l'isomère **a** est le plus stable et la différence d'énergie entre ce dernier et l'autre isomère **b**, est égale à, 5.78 Kcal/mol au niveau 6-31G* et 7.72 Kcal/mol (résultat au niveau 6-311G) notons que dans l'isomère **a** l'atome de fluor est situé en position équatoriale.

II. 2- Les géométries optimisées

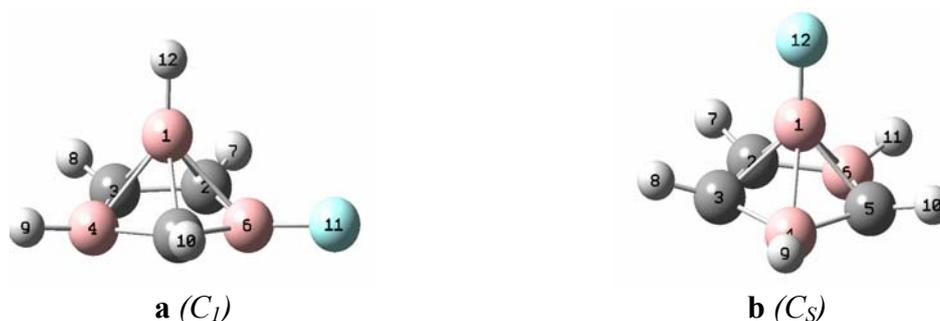


Figure 03 : Structures moléculaires optimisées des deux isomères du cluster $C_3B_3H_5F^-$
A partir des résultats du Tableau 6, nous pouvons constater que le facteur principal indiquant que l'isomère **b** est le moins stable est la position axiale de l'atome de fluor, cette situation conduit à une déstabilisation de la structure de cet isomère. Nous remarquons aussi que dans l'isomère **a**, les valeurs des distances interatomiques obtenues dans notre calcul sont proches de celles de l'isomère **b**. D'après les valeurs des angles dièdres $C_2-C_3-B_4-C_5$ et $B_4-C_5-B_6-C_2$

qui sont respectivement égales à 5.27 degré, 12.39 degré pour l'isomère **a** et de 5.82 degré, 9.72 degré pour l'isomère **b**, nous constatons que ces deux isomères sont à base non plane.

Tableau 06 : Distances interatomiques en Å des deux isomères du cluster $C_3B_3H_5F^-$ Calculées en méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux 6-31G* et 6-311G

a (C_1)			b (C_S)		
Distances	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G	Distances	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G
B ₁ -C ₂	1.69367	1.71211	B ₁ -C _{2,3}	1.68577	1.69914
B ₁ -C ₃	1.67953	1.69796	B ₁ -B _{4,6}	1.81154	1.83930
B ₁ -B ₄	1.80913	1.84281	B ₁ -C ₅	1.69435	1.70564
B ₁ -B ₆	1.85585	1.88659	B ₁ -F ₁₂	1.38611	1.42234
B ₆ -F ₁₁	1.38595	1.42578	C _{2,3} -H _{7,8}	1.09093	1.08434
B ₁ -C ₅	1.72144	1.74036	B _{4,6} -C _{3,2}	1.52820	1.52804
B ₁ -H ₁₂	1.19563	1.18380	C ₃ -C ₂	1.48460	1.49484
C ₂ -H ₇	1.09058	1.08341	B _{4,6} -H _{9,11}	1.20743	1.20114
C ₃ -H ₈	1.09066	1.08393	C ₅ -B _{4,6}	1.54934	1.55187
B ₄ -C ₃	1.52645	1.52651	C ₅ -H ₁₀	1.09169	1.08556
B ₆ -C ₂	1.52514	1.51989			
C ₃ -C ₂	1.48148	1.49128			
B ₄ -H ₉	1.20762	1.20141			
C ₅ -B ₄	1.54814	1.55059			
C ₅ -B ₆	1.53357	1.53062			
C ₅ -H ₁₀	1.09189	1.08523			

II. 3- Fréquences de vibration

Dans le Tableau 7, nous avons donné les valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. Pour les deux isomères du cluster *nido*- $C_3B_3H_5F^-$ on observe que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que les deux isomères du cluster $C_3B_3H_5F^-$ correspondent à des états stationnaires.

Les modes de vibration correspondent à l'élongation de la liaison B-H observés aux valeurs suivantes 2548.32 cm^{-1} et 2634.88 cm^{-1} pour l'isomère **a** et 2548.11 cm^{-1} et 2554.07 cm^{-1} pour l'isomère **b** respectivement. L'élongation de la liaison C-H, les valeurs correspondantes apparaissent dans la région située entre 3117 cm^{-1} et 3142 cm^{-1} pour les deux isomères. Tandis que, les modes de vibration inférieurs à 1412 cm^{-1} correspondent à la déformation de la cage des deux isomères du cluster *nido*- $C_3B_3H_5F^-$.

Tableau 07: Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour l'isomères **a** du cluster $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{F}^-$

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP/6-31G*						
a (C_1)	242.0302	342.5322	500.5824	533.0074	585.4961	610.0522
	A/1.088	A/0.415	A/3.171	A/6.978	A/1.222	A/4.111
	643.6133	698.3525	738.7866	749.7902	790.8335	840.6811
	A/4.522	A/10.186	A/8.141	A/11.056	A/11.382	A/7.394
	858.3670	902.2484	936.4816	963.2540	983.5003	1020.0634
	A/12.003	A/7.446	A/1.989	A/6.851	A/3.613	A/11.086
1040.2296	1100.7759	1128.6170	1232.7502	1241.3600	1313.4779	
A/5.29	A/9.492	A/12.549	A/50.151	A/64.597	A/79.813	
1412.4526	2548.3255	2634.8897	3121.0353	3121.6647	3141.7061	
A/133.917	A/260.992	A/166.215	A/48.319	A/76.746	A/79.268	

La Figure 4 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les isomères **a**, **b** du cluster $nido\text{-C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{F}^-$ obtenus au moyen de calcul en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G*.

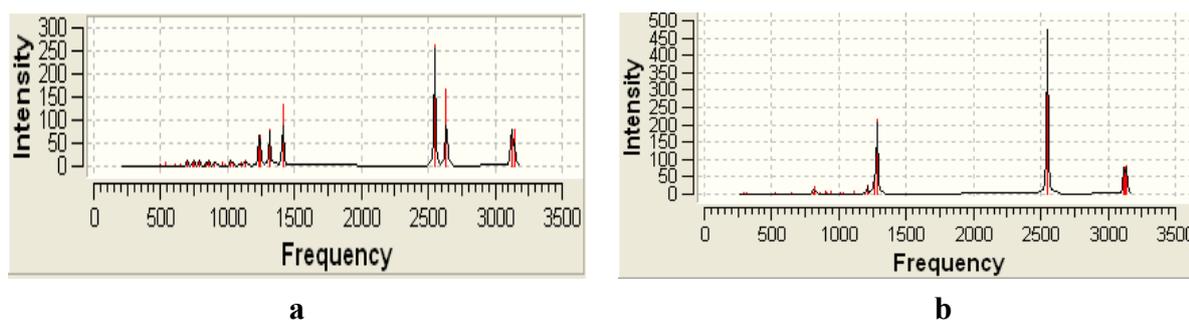


Figure 04 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères

D'après L'analyse de cette Figure qui porte les spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères **a** et **b** du cluster $nido\text{-C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{F}^-$, nous avons remarqué que les valeurs d'intensité les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H. et une intensité moins importante pour l'élongation des liaisons C-H, ainsi que la déformation de la cage.

II. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 8 : Charges nettes de Mulliken des deux isomères du cluster $C_3B_3H_5F^-$ obtenues en méthode DFT//B3LYP/ aux niveaux 6-31G* et 6-311G

a			b		
Atomes	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G	Atomes	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G
B ₁	0.045543	0.11424	B ₁	0.33556	0.42962
C ₂	-0.281977	-0.4840	C ₂	-0.25855	-0.4801
C ₃	-0.236813	-0.4853	C ₃	-0.25855	-0.4801
B ₄	-0.017545	0.32364	B ₄	-0.02997	0.29018
C ₅	-0.336344	-0.6818	C ₅	-0.30941	-0.6693
B ₆	0.219425	0.58956	B ₆	-0.02997	0.29018
H ₇	0.047347	0.0928	H ₇	0.04906	0.0896
H ₈	0.046253	0.0870	H ₈	0.04906	0.0896
H ₉	-0.152009	-0.1369	H ₉	-0.15222	-0.1329
H ₁₀	0.038237	0.0909	H ₁₀	0.04099	0.0912
F ₁₁	-0.313047	-0.4278	H ₁₁	-0.1522	-0.1329
H ₁₂	-0.05907	-0.0821	F ₁₂	-0.28374	-0.3850

Nous pouvons remarquer à partir de l'examen des résultats du Tableau 8, que les trios atomes de carbone des deux isomères **a** et **b** possèdent des charges négatives les plus grandes. Ces atomes sont situés dans des emplacements réalisant le principe de la règle de la stabilisation des charges topologiques. Tandis que dans le cas de l'isomères **b** les atomes de carbone possèdent des charges négatives mais sont légèrement inférieures à celles de l'isomère **a**, aussi pour les charge des atomes du fluor possèdent également des charges négatives pour les deux isomères et elle est plus importante dans le cas de l'isomère **a**, dans cet isomère, l'atome de fluor occupe la position équatoriale.

III. 1- étude de la stabilité du cluster $C_3B_3H_5Cl$

Des calculs en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYPaux niveaux 6-31G* et 6-311G ont été effectués sur les deux clusters, les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 09, les structures moléculaires optimisées sont portées dans la Figure 05

Tableau 9 : énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des deux isomères $6-C_3B_3H_5Cl^-$ (C_1) $1-C_3B_3H_5Cl^-$ (C_5) calculées avec B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	$6-C_3B_3H_5Cl^-$ a (C_1)		$1-C_3B_3H_5Cl^-$ b (C_5)	
	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (ev)	7.29	6.58	7.83	6.61
E_{rel} (Kcal/mol)	00	00	5.78	7.69

Les résultats du Tableau 9, montrent que les deux isomères du cluster $C_3B_3H_5Cl^-$ sont stables, cette stabilité est justifiée par les écarts énergétiques significatifs (HOMO-LUMO) qui sont

de 7.29 eV pour l'isomère **a** et de 7.83 eV pour les isomères **b**, notons que l'isomère **a** est le plus stable et la différence d'énergie entre ce dernier et l'autre isomère **b** est égale à 5.78 Kcal/mol

III.2- Les géométries optimisées



Figure 5 : Structures moléculaires optimisées des deux isomères du cluster $C_3B_3H_5Cl$

Les résultats de l'optimisation des structures moléculaires des deux isomères du cluster *nido*- $C_3B_3H_5Cl$ à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G, sont regroupés dans le Tableau 10. Les distances interatomiques de l'isomère **a** sont proche de celle de l'isomère **b** aussi pour les valeurs des angles et le facteur qui détermine l'ordre de stabilité des deux isomères est la position des atomes de chlore, où la substitution est préférable dans la position équatoriale. D'après les valeurs des angles dièdres $C_2-C_3-B_4-C_5$ et $B_4-C_5-B_6-C_2$ qui sont respectivement égales à 5.34 degré, 11.02 degré pour l'isomère **a** et de 5.83 degré, 9.75 degré pour l'isomère **b**, nous constatons que ces deux isomères sont à bases non plane.

Tableau 10 : Distances interatomiques en (Å) des deux isomères du cluster $C_3B_3H_5Cl$ Calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

a (C_1)			b (C_s)		
Distance	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G	Distance	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G
B ₁ -C ₂	1.69888	1.71922	B ₁ -C _{2,3}	1.67644	1.68909
B ₁ -C ₃	1.68557	1.70380	B ₁ -B _{4,6}	1.80683	1.83369
B ₁ -B ₄	1.81242	1.84616	B ₁ -C ₅	1.69057	1.70052
B ₁ -B ₆	1.82733	1.85654	B ₁ -Cl ₁₂	1.84763	1.88843
B ₆ -Cl ₁₁	1.85717	1.90887	C _{2,3} -H _{7,8}	1.08991	1.08353
B ₁ -C ₅	1.72103	1.74099	B _{4,6} -C _{3,2}	1.52994	1.53011
B ₁ -H ₁₂	1.19314	1.18154	C ₃ -C ₂	1.48177	1.49324
C ₂ -H ₇	1.08874	1.08186	B _{4,6} -H _{9,11}	1.20491	1.49324
C ₃ -H ₈	1.09021	1.08364	C ₅ -B _{4,6}	1.54820	1.49324
B ₄ -C ₃	1.52737	1.52714	C ₅ -H ₁₀	1.09060	1.49324
B ₆ -C ₂	1.51557	1.50984			
C ₃ -C ₂	1.47645	1.48699			
B ₄ -H ₉	1.20572	1.19959			
C ₅ -B ₄	1.54685	1.55028			
C ₅ -B ₆	1.52592	1.52153			
C ₅ -H ₁₀	1.08991	1.08344			

III. 3- Fréquences de vibration

Tableau 11: Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G pour les deux isomères du cluster $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Cl}^-$

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP/6-31G*						
a (C_1)	195.2782 A/0.514	239.1860 A/0.287	378.1371 A/9.297	508.6393 A/8.372	556.1373 A/1.072	586.1616 A/3.901
	628.7737 A/2.278	701.3916 A/11.213	746.0325 A/7.815	755.1295 A/9.957	772.9948 A/36.915	797.5701 A/27.168
	859.8222 A/10.977	889.5445 A/18.872	932.0236 A/3.53	964.9069 A/5.882	972.0292 A/4.833	1019.7331 A/14.888
	1041.1001 A/5.857	1071.5516 A/41.244	1110.2189 A/1.172	1203.7911 A/106.335	1237.4889 A/28.642	1272.3713 A/24.127
	1379.4022 A/24.121	2564.5609 A/262.568	2656.5257 A/149.965	3133.6414 A/52.684	3146.2028 A/47.73	3161.0693 A/56.086

Les résultats des fréquences des modes normaux de vibration des deux isomères du cluster *nido*- $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Cl}^-$ sont consignés au niveau du Tableau 11. L'analyse des résultats de ce Tableau montre que les fréquences des deux isomères sont réelles, indiquant qu'elles correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H obtenues dans nos calculs pour l'isomère **a**, sont égales à 2564.56 cm^{-1} et 2656.52 cm^{-1} avec une intensité maximal qui est égale à 262.56 Km/mol , pour l'isomère **b** les valeurs sont 2568.59 cm^{-1} et 2573.84 cm^{-1} avec une intensité maximal qui est égale à 441.53 Km/mol , en ce qui concerne les valeurs d'élongation des liaisons C-H sont situées dans l'intervalle 3133 cm^{-1} à 3162 cm^{-1} pour les deux isomères, la déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1365 cm^{-1} . Pour les deux isomères.

La Figure 06 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les deux isomères **a** et **b** du cluster *nido*- $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Cl}^-$ obtenus au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

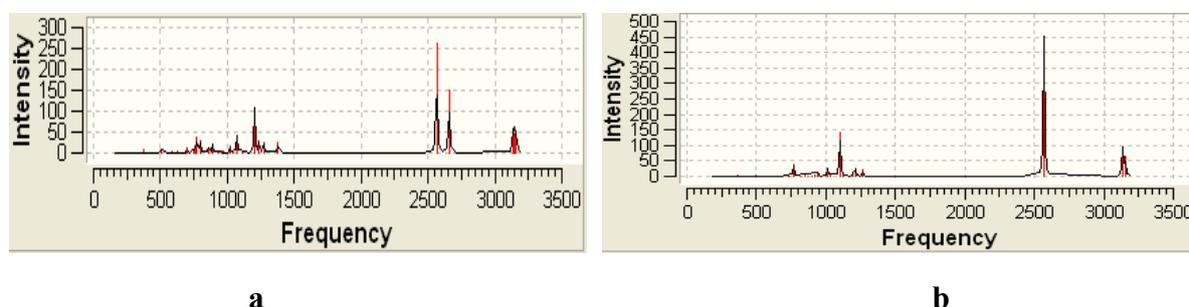


Figure 6 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères du cluster $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Cl}^-$

D'après L'analyse les spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster *nido*-C₃B₃H₅Cl⁻ avec les deux isomères **a** et **b** nous avons remarqué que les valeurs d'intensité les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H et une intensité moins importante pour l'élongation des liaisons C-H, aussi pour la déformation de la cage.

III. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 12: Charges nettes de Mulliken des deux isomères du cluster C₃B₃H₅Cl⁻ obtenues en méthode DFT//B3LYP/aux niveaux 6-31G* et 6-311G

a (C₁)			b (C_s)		
Atomes	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G	Atomes	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G
B ₁	0.0817	0.1354	B ₁	0.2127	0.11137
C₂	-0.2361	-0.4523	C₂	-0.2490	-0.4448
C₃	-0.2401	-0.4838	C₃	-0.2490	-0.4448
B ₄	-0.0147	0.3386	B ₄	-0.0029	0.36435
C₅	-0.2894	-0.6584	C₅	-0.3021	-0.6371
B ₆	0.0770	0.4391	B ₆	-0.0029	0.36435
H ₇	0.0673	0.1097	H ₇	0.0640	0.1015
H ₈	0.0559	0.0943	H ₈	0.0640	0.1015
H ₉	-0.1415	-0.1237	H ₉	-0.1367	-0.1180
H ₁₀	0.058	0.1091	H ₁₀	0.0530	0.1010
Cl₁₁	-0.3718	-0.4386	H ₁₁	-0.1367	-0.1180
H ₁₂	-0.0469	-0.0694	Cl₁₂	-0.3142	-0.3813

D'après l'examen des résultats du Tableau 12, nous remarquons que les trois atomes de carbone des deux isomères **a** et **b** possèdent les plus grandes charges négatives. Ces atomes sont situés dans des emplacements réalisant le principe de la règle de la stabilisation de charge topologique. Tandis que dans le cas de l'isomères **b** les atomes de carbone possèdent des charges négatives, mais sont légèrement inférieures à celles de l'isomère **a**, aussi pour les charges des atomes du chlore possèdent également des charges négatives pour les deux isomères où elle est plus importante dans le cas de l'isomère **a**, dans cet isomère, l'atome de chlore occupe la position équatoriale.

IV. 1- Etude de la stabilité du cluster C₃B₃H₅Br⁻

Les calculs effectués sur les deux isomères du cluster *nido*-C₃B₃H₅Br⁻ à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. Le Tableau13 résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases.

Les structures moléculaires optimisées des deux isomères sont représentées dans la figure 07

Tableau 13 : énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des deux isomères du cluster *nido*- $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Br}^-$ calculées avec B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

	6- $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Br}^- (C_1)$ a		1- $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Br}^- (C_s)$ a	
	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (ev)	7.04	6.42	6.74	6.23
Erel (kcal/mol)	00	00	5.14	6.42

Les résultats du Tableau 13, montrent que les deux isomères du cluster *nido*- $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Br}^-$ sont stables, cette stabilité est justifiée par les écarts énergétiques significatifs (HOMO-LUMO) qui sont de 7.04 eV pour l'isomère **a** et 6.74 eV pour l'isomère **b** où l'isomère **a** est le plus stable avec une différence d'énergie qui est égale à 5.14 Kcal/mol

IV. 2- Les géométries optimisées

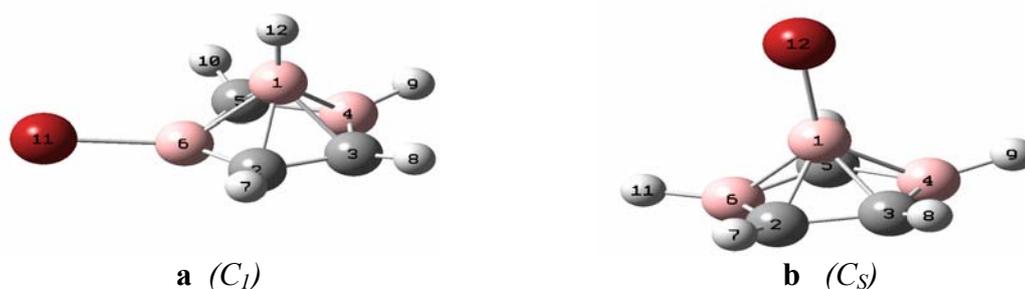


Figure 07 : Structures moléculaires optimisées pour les deux isomères du cluster $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Br}^-$. A partir des résultats du Tableau 13, nous pouvons constater que le facteur principal indiquant que l'isomère **b** est le moins stable est la position axiale de l'atome de brome, cette situation conduit à une déstabilisation de la structure de cet isomère. Nous remarquons aussi que dans l'isomère **a**, les valeurs des distances interatomiques obtenues dans nos calculs sont proches de celles de l'isomère **b**. Pour les valeurs des angles nous remarquons qu'elles sont très proches pour les deux isomères **a** et **b**. D'après les valeurs des angles dièdres $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-B}_4\text{-C}_5$ et $\text{B}_4\text{-C}_5\text{-B}_6\text{-C}_2$ qui sont respectivement égales à 5.38 degré, 10.91 degré pour l'isomère **a** et de 5.76 degré 9.64 degré pour l'isomère **b**, nous constatons que ces deux isomères sont à base non plane.

Tableau 10 : Distances interatomiques en Å des deux isomères **a** et **b** du cluster $C_3B_3H_5Br^{-1}$ Calculées en méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

a (C_1)			b (C_3)		
Distances	B3LYP/6-31G *	B3LYP/6-311G	Distances	B3LYP/6-31G *	B3LYP/6-311G
B ₁ -C ₂	1.69910	1.71966	B ₁ -C _{2,3}	1.67492	1.69000
B ₁ -C ₃	1.68786	1.70595	B ₁ -B _{4,6}	1.80426	1.83394
B ₁ -B ₄	1.81409	1.84711	B ₁ -C ₅	1.68791	1.70237
B ₁ -B ₆	1.82044	1.85338	B ₁ -Br ₁₂	1.99453	2.01754
B ₆ -Br ₁₁	2.01062	2.04397	C _{2,3} -H _{7,8}	1.08963	1.08345
B ₁ -C ₅	1.72052	1.73980	B _{4,6} -C _{3,2}	1.53024	1.53017
B ₁ -H ₁₂	1.19257	1.18144	C ₃ -C ₂	1.48103	1.49211
C ₂ -H ₇	1.08832	1.08169	B _{4,6} -H _{9,11}	1.20434	1.19898
C ₃ -H ₈	1.09017	1.08372	C ₅ -B _{4,6}	1.54799	1.55086
B ₄ -C ₃	1.52752	1.52702	C ₅ -H ₁₀	1.09036	1.08464
B ₆ -C ₂	1.51391	1.51036			
C ₃ -C ₂	1.47540	1.48599			
B ₄ -H ₉	1.20540	1.19954			
C ₅ -B ₄	1.54675	1.54988			
C ₅ -B ₆	1.52434	1.522			

IV. 3- Fréquences de vibration

Tableau 14 : Les fréquences de vibration (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des deux isomères **a** et **b** du cluster $C_3B_3H_5Br^{-1}$ calculées en méthode DFT/B3LYP (6-31G*)

fréquences (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
a (C_1)	168.0156	201.7878	284.8110	506.0105	545.4246	584.5994
	A/0.615	A/0.173	A/3.115	A/8.662	A/0.885	A/3.193
	626.1313	701.6916	746.2812	756.9094	759.1327	799.0217
	A/1.81	A/13.366	A/8.314	A/12.27	A/38.061	A/22.221
	860.2234	886.9379	932.9841	965.9230	971.1550	1020.0825
	A/10.793	A/18.235	A/2.711	A/6.358	A/2.270	A/15.241
	1040.1794	1066.7705	1110.5705	1197.4933	1237.2431	1269.5190
	A/4.831	A/34.342	A/0.896	A/101.748	A/26.332	A/16.694
1377.2188	2567.2546	2660.9484	3135.2611	3151.3223	3165.4455	
A/18.689	A/267.68	A/144.493	A/54.532	A/42.265	A/50.023	
1034.8387	1086.1178	1118.8171	1198.9162	1210.9295	1269.3368	
A'/10.313	A'/112.104	A''/6.681	A''/7.993	A'/23.197	A'/17.792	
1366.0512	2572.8299	2577.9722	3136.71	3138.3170	3155.4003	
A''/0.942	A''/429.318	A'/36.898	A''/36.025	A'/56.891	A'/61.168	

Dans le Tableau 14, sont données les valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G* pour les deux isomères du cluster carborane *nido*- $C_3B_3H_5Br^{-1}$ nous observons que les valeurs pour les fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le cluster *nido*- $C_3B_3H_5Br^{-1}$ se présente dans des états stationnaires.

Les modes de vibration les plus intenses correspondent à l'élongation de la liaison B-H observés aux valeurs 2567.25 cm^{-1} et 2660.94 cm^{-1} pour l'isomère **a** et 2572.82 cm^{-1} et

2577.82 cm^{-1} pour l'isomère **b**. L'élongation de la liaison C-H les valeurs correspondantes pour les deux isomères **a** et **b** sont situées dans l'intervalle [3135 cm^{-1} à 3165 cm^{-1}]. Tandis que les modes de vibration inférieurs à 1377 cm^{-1} correspondent à la déformation de la cage pour les deux isomères du cluster *nido*- $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Br}^-$.

La Figure 08 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les isomères **a** et **b** du cluster $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Br}^-$ obtenus au moyen de calcul avec la méthode DFT en utilisant fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G* .

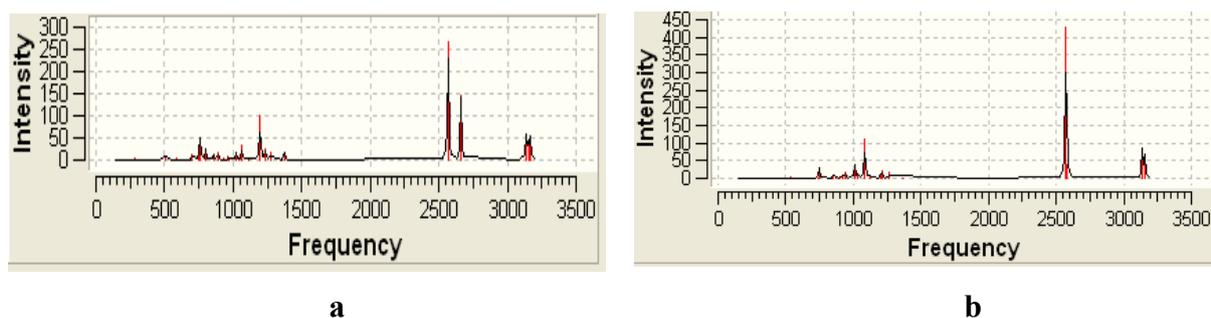


Figure 8 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères du cluster *nido*- $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Br}^-$

A partir de l'examen des spectres du cluster *nido*- $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_5\text{Br}^-$ avec les deux isomères **a** et **b** nous avons remarqué que les valeurs d'intensités les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H, et une intensité moins importante pour la déformation de la cage et nous observons que l'intensité des pics d'élongation des liaisons C-H est faible.

IV. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 15 : Charges nettes de Mulliken des deux isomères du cluster $C_3B_3H_5Br^-$ obtenues en méthode DFT//B3LYP/6-31G * ,6-311G

a (C_1)			b (C_s)		
Atomes	B3LYP/6-31G *	B3LYP/6-311G	Atomes	B3LYP/6-31G *	B3LYP/6-311G
B ₁	0.068	0.1491	B ₁	0.31009	-0.0283
C₂	-0.2458	-0.45335	C₂	-0.2539	-0.4388
C₃	-0.2402	-0.48204	C₃	-0.2539	-0.4388
B ₄	-0.0118	0.33375	B ₄	-0.01204	0.3723
C₅	-0.3000	-0.65357	C₅	-0.3036	-0.635
B ₆	0.1732	0.30178	B ₆	-0.01204	0.3723
H ₇	0.0710	0.10823	H ₇	0.06667	0.1005
H ₈	0.0578	0.09427	H ₈	0.06667	0.1005
H ₉	-0.1395	-0.12404	H ₉	-0.1346	-0.1177
H ₁₀	0.0624	0.10846	H ₁₀	0.05525	0.0989
Br₁₁	-0.4514	-0.31434	H ₁₁	-0.1346	-0.1177
H ₁₂	0.04448	-0.06831	Br₁₂	-0.39369	-0.2675

D'après l'analyse des résultats du Tableau 15 nous remarquons que les trios atomes de carbone des deux isomères **a** et **b** possèdent des charges négatives les plus grandes. Tandis que dans le cas de l'isomères **b** les atomes de carbone possèdent des charges négatives mais elles sont légèrement inférieures à celles de l'isomère **a**, aussi pour la charge de l'atome du brome possède également la charges négative pour les deux isomères où elle est plus importante dans le cas de l'isomère **a**, notons que pour cet isomère, l'atome de brome occupe la position équatoriale.

V. 1- étude de la stabilité du cluster $C_3B_3H_5I^-$

Des calculs à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 3-21G et 3-21G** ont été effectués sur les deux isomères du cluster *nido*- $C_3B_3H_5I^-$ Le Tableau16 résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases. Les structures moléculaires optimisées des deux isomères sont représentées dans la Figure 09

Tableau 16 : Energie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des deux isomères du cluster *nido*- $C_3B_3H_5I^-$ calculées avec B3LYP aux niveaux 3-21G et 3-21G**.

	6-$C_3B_3H_5I^-$ (C_1) a		1-$C_3B_3H_5I^-$ (C_s) b	
	B3LYP/3-21G	B3LYP/3-21G**	B3LYP/3-21G	B3LYP/3-21G**
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (ev)	5.08	5.11	4.70	4.81
E_{rel} (Kcal/mol)	00	00	7.59	5.78

Les résultats du Tableau 16, montrent que les deux isomères du cluster *nido*- $C_3B_3H_5I^-$ sont stables, cette stabilité est justifiée par les écarts énergétiques significatifs (HOMO-LUMO)

qui sont de 5.08 eV pour l'isomère **a** et 4.70 eV pour l'isomère **b**, où l'isomère **a** est le plus stable avec une différence d'énergie qui est égale à 7.59 Kcal/mol

V. 2- Les géométries optimisées

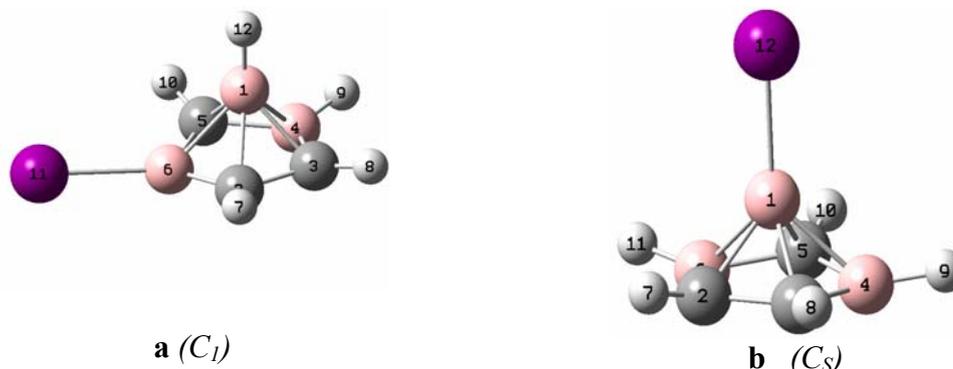


Figure 9 : Structures moléculaires optimisées des deux isomères du cluster *nido*- $C_3B_3H_5I$
A partir des résultats du Tableau 16, nous pouvons constater que les facteurs qui indiquent que l'isomère **b** est le moins stable, sont les grandes distances bore-carbone C_1-B_2 et C_1-B_3 qui sont égales à 1.737 Å, 1.7726 Å. Ce résultat montre que le recouvrement entre les atomes de carbone et celui de bore B_1 est faible, aussi la position axiale de l'atome de l'iode. Pour les valeurs des angles ils sont proches dans les deux isomères. D'après les valeurs des angles dièdres $C_2-C_3-B_4-C_5$ et $B_4-C_5-B_6-C_2$ qui sont respectivement égales à 6.37 degré, 12.35 degré pour l'isomère **a** et de 6.79 degré 11.37 degré pour l'isomère **b**, nous constatons que ces deux isomères sont à base non plane.

Tableau 16 : Distances interatomiques en Å des deux isomères du cluster *nido*- $C_3B_3H_5I$
Calculées en méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux 3-21G et 3-21G**

a (C_1)			b (C_s)		
Distances	B3LYP /3-21G	B3LYP/3-21G**	Distances	B3LYP /3-21G	B3LYP/3-21G**
B_1-C_2	1.73772	1.73983	$B_1-C_{2,3}$	1.70106	1.70864
B_1-C_3	1.72646	1.72914	$B_1-B_{4,6}$	1.84522	1.85369
B_1-B_4	1.86398	1.86619	B_1-C_5	1.71460	1.72698
B_1-B_6	1.86249	1.86530	B_1-I_{12}	2.24396	2.19968
B_6-I_{11}	2.28128	2.24126	$C_{2,3}-H_{7,8}$	1.08575	1.08188
B_1-C_5	1.75751	1.76035	$B_{4,6}-C_{3,2}$	1.54026	1.54015
B_1-H_{12}	1.18348	1.18307	C_3-C_2	1.49946	1.49896
C_2-H_7	1.08346	1.08004	$B_{4,6}-H_{9,11}$	1.19947	1.19870
C_3-H_8	1.08604	1.08226	$C_5-B_{4,6}$	1.56059	1.55917
B_4-C_3	1.53671	1.53721	C_5-H_{10}	1.08745	1.08342
B_6-C_2	1.51773	1.52117			
C_3-C_2	1.49306	1.49411			
B_4-H_9	1.20007	1.19908			
C_5-B_4	1.56016	1.55939			
C_5-B_6	1.53007	1.53399			
C_5-H_{10}	1.08581	1.08209			

V. 3- Fréquences de vibration

Dans le Tableau 17, sont données les valeurs des fréquences de vibration relative aux spectres IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 3-21G et 3-21G**. Pour les deux isomères du cluster *nido*-C₃B₃H₅I nous observons que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le cluster C₃B₃H₅I se présente dans des états stationnaires.

Les modes de vibration correspondent à l'élongation de la liaison B-H observés aux valeurs suivantes 2616.94 cm⁻¹ et 2752.70 cm⁻¹ avec une intensité maximal qui est égale à 219.27 Km/mol pour l'isomère **a** et 2618.64 cm⁻¹ et 2624.17cm⁻¹ avec une intensité maximal qui est égale à 340.56 Km/mol pour l'isomère **b** respectivement. L'élongation de la liaison C-H les valeurs correspondantes apparaissent dans la région située entre 3164cm⁻¹ et 3209 cm⁻¹ pour Les deux isomères. Tandis que, les modes de vibration inférieurs à 1370 cm⁻¹ correspondent à la déformation de la cage des deux isomères du cluster *nido*-C₃B₃H₅I.

Tableau 17: Les fréquences de vibration (Wi en cm⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) des deux isomères du cluster *nido*- C₃B₃H₅I calculées en méthode DFT/B3LYP.

fréquences (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP/3-21G						
a (C1)	148.0238 A/0.509	176.7337 A/0.232	229.2970 A/1.513	476.6540 A/10.969	510.028 A/1.555	522.6073 A/2.947
	568.7736 A/0.383	675.423 A/20.125	737.8870 A/32.955	750.9645 A/38.688	756.2247 A/9.0407	794.8811 A/21.012
	852.1862 A/10.334	876.1606 A/18.756	924.3875 A/2.005	962.8016 A/5.593	969.9011 A/1.394	998.5093 A/29.796
	1037.7625 A/25.732	1045.9966 A/7.376	1122.7826 A/25.135	1181.3984 A/98.57	1218.9215 A/6.366	1235.1914 A/35.079
	1370.9807 A/23.390	2616.9477 A/219.270	2752.7046 A/98.704	3171.5215 A/36.147	3185.1632 A/22.854	3209.1657 A/25.194

La Figure 10 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les isomères **a** et **b** du cluster *nido*-C₃B₃H₅I obtenus au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 3.21G**

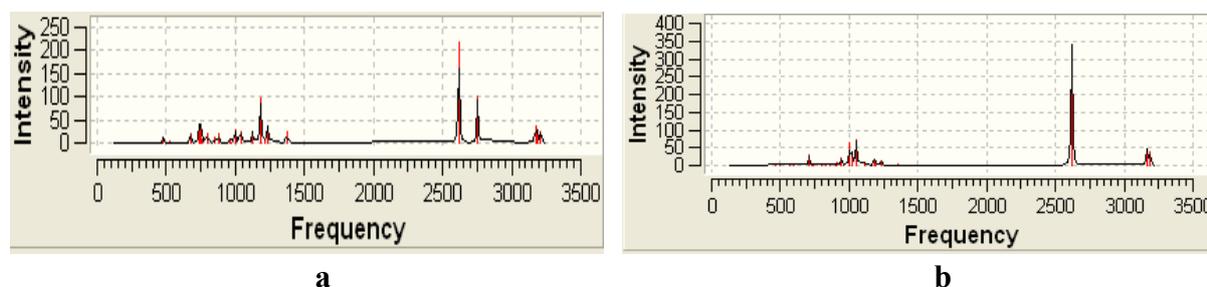


Figure 10 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères du cluster *nido*-C₃B₃H₅I

D'après L'analyse de la Figure 10 qui porte les spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster *nido*-C₃B₃H₅I⁻ avec les deux isomères **a** et **b** nous avons remarqué que les valeurs des intensités les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H et une intensité moins importante pour l'élongation des liaisons C-H et la déformation de la cage.

V. 4-L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 18 : Charges nettes de Mulliken des deux isomères du cluster *nido*-C₃B₃H₅I⁻ obtenues en méthode DFT//B3LYP aux niveaux 3-21G et 3-21G**

a (C₁)			b (C_s)		
Atome	B3LYP /3-21G	B3LYP/3-21G**	Atome	B3LYP /3-21G	B3LYP/3-21G**
B ₁	0.01344	0.0037	B ₁	-0.1151	0.098
C₂	-0.52780	-0.4759	C₂	-0.5209	-0.4315
C₃	-0.50177	-0.4188	C₃	-0.5209	-0.4315
B ₄	0.354670	0.38802	B ₄	0.3785	0.4057
C₅	-0.69007	-0.6243	C₅	-0.6825	-0.5662
B ₆	0.327145	0.57652	B ₆	0.3785	0.4057
H ₇	0.12886	0.05649	H ₇	0.1193	0.0487
H ₈	0.11247	0.04258	H ₈	0.1193	0.0487
H ₉	-0.0685	-0.1108	H ₉	-0.0644	-0.1046
H ₁₀	0.11564	0.0471	H ₁₀	0.1047	0.0350
I₁₁	-0.19891	-0.3753	H ₁₁	-0.0644	-0.1046
H ₁₂	-0.0651	-0.1092	I₁₂	-0.13194	0.40374

D'après l'examen des résultats du Tableau 18 nous remarquons que les trois atomes de carbone des deux isomères **a** et **b** possèdent des charges négatives les plus grandes. Tandis que dans le cas de ce cluster *nido*-C₃B₃H₅I⁻ ces charges sont légèrement plus grande à celles des clusters *nido*-C₃B₃H₅F⁻, *nido*-C₃B₃H₅Cl⁻, *nido*-C₃B₃H₅Br⁻. Aussi pour les charges des atomes du iode possèdent également des charges négatives pour les deux isomères.

VI- Etude des clusters de type C₃B₃H₄L₂⁻ (L= F, Cl, Br, I)

VI. 1- Etude de la stabilité des quatre clusters : C₃B₃H₄F₂⁻, C₃B₃H₄Cl₂⁻, C₃B₃H₄Br₂⁻ et C₃B₃H₄I₂⁻

Dans cette partie on étudie l'effet de la substitution de deux atomes d'hydrogène par des atomes d'halogène. Les calculs effectués sur les clusters **a**, **b** et **c** à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G * et 6-311G, et les calculs effectués sur le cluster C₃B₃H₄I₂⁻ aux niveaux 3-21G et 3-21G**. Le Tableau 19 résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés par les différentes bases.

Les structures moléculaires optimisées des clusters sont représentées dans la Figure 11.

Tableau 19 : énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des clusters **a**, **b**, **c** et **d** calculées avec la méthode DFT/ B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

	$\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_4\text{F}_2^-$ (a)		$\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_4\text{Cl}_2^-$ (b)		$\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_4\text{Br}_2^-$ (c)		$\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_4\text{I}_2^-$ (d)	
	B3LYP/ (631G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (631G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (3-21G)	B3LYP/ (3-21G**)
ΔE (HOMO-LUMO) (ev)	6.96	6.53	6.93	6.53	6.53	6.09	0.925	0.789

Les quatre clusters ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux différents niveaux telle que 6-31G* ,6-311G ,3-21G et 3-21G**. L'analyse de ces résultats indique que les trois clusters **a**, **b** et **c** sont stables. Cette stabilité est justifiée par les écarts énergétiques (HOMO-LUMO) significatifs qui sont égaux à respectivement 6.96 eV, 6.93 eV et 6.53 eV. En ce qui concerne le cluster **d** ce dernier l'écart énergétique (HOMO-LUMO) est égale à 0.92 eV.

VI. 2- Les géométries optimisées

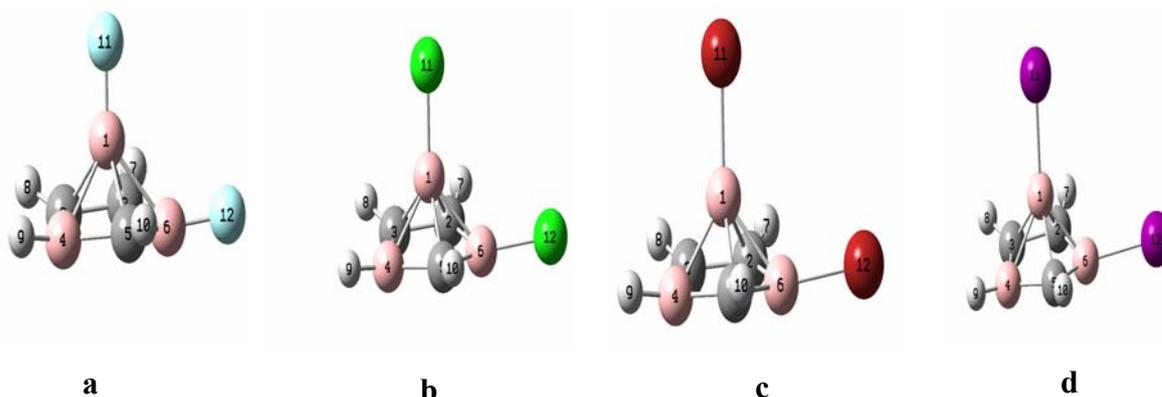


Figure 11 : Structures moléculaires optimisées des clusters **a**, **b**, **c** et **d**

Les Distances interatomiques en angström et les Angles en degré pour les clusters **a**, **b**, **c** et **d** calculées à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride aux différentes bases sont regroupé dans le Tableau 20.

A partir des résultats de ce Tableau nous pouvons constater que les facteurs principaux qui indiquent que le cluster **d** est le moins stable sont, la contribution des OA des atomes de l'iode dans les OM de cluster où il y a une augmentation de l'énergie de la HOMO ce qui minimise l'écart HOMO-LUMO ainsi que les grandes distances bore-carbone ($\text{B}_1\text{-C}_{2,3,5}$) qui sont égale à 1.70Å ,1.69 Å et 1.72 Å. Ce résultat suggère que le recouvrement entre l'atome de bore B_1 et les autres atomes de carbone est faible. Il apparaît que les distances bore-bore qui sont égale à 1.84Å et 1.85 Å dans le cas du cluster **d** sont légèrement plus grand par rapport à celui des

clusters **a**, **b** et **c** qui sont égale respectivement à (1.80Å ,1.81 Å) (1.80Å ,1.82 Å) et (1.80Å, 1.85 Å) pour les clusters **a**, **b** et **c** Cette situation conduit à une déstabilisation de la structure du cluster **d**. Nous remarquons que les valeurs des angles sont proches pour les quatre clusters indiquant que cette substitution n'a pas influée sur la forme de la cage, on ce qui concerne la planté des bases des quatre clusters nous constatons après avoir les résultats des angles dièdres C₂-C₃-B₄-C₅ et B₄-C₅-B₆-C₂ qui sont respectivement égales à (6.09 degré,13.87degré),(6.08degré,12.47degré),(6.00 degré,12.04degré) et (6.99 degré,13.78degré) pour les quatre clusters **a** , **b** , **c** et **d** que les bases de ces clusters non plane.

Tableau 20 : Distances interatomiques en Å des cluster a, b , c, d Calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* .

a		b		c		d	
Distances	B3LYP/ (6-31G*)	Distances	B3LYP/ (6-31G*)	Distances	B3LYP/ (6-31G*)	Distances	B3LYP/ (3-21G)
B ₁ -C ₂	1.68518	B ₁ -C ₂	1.68346	B ₁ -C ₂	1.68215	B ₁ -C ₂	1.70951
B ₁ -C ₃	1.66897	B ₁ -C ₃	1.66834	B ₁ -C ₃	1.67021	B ₁ -C ₃	1.69853
B ₁ -B ₄	1.80339	B ₁ -B ₄	1.80319	B ₁ -B ₄	1.80314	B ₁ -B ₄	1.84639
B ₁ -B ₆	1.85634	B ₁ -B ₆	1.82658	B ₁ -B ₆	1.81691	B ₁ -B ₆	1.85261
B ₆ -F ₁₂	1.38441	B ₆ -Cl ₁₂	1.84456	B ₆ -Br ₁₂	1.99516	B ₆ -I ₁₂	2.25932
B ₁ -F ₁₁	1.38540	B ₁ -Cl ₁₁	1.83439	B ₁ -Br ₁₁	1.97769	B ₁ -I ₁₁	2.22130
B ₁ -C ₅	1.70511	B ₁ -C ₅	1.70254	B ₁ -C ₅	1.69976	B ₁ -C ₅	1.72862
C ₂ -H ₇	1.09008	C ₂ -H ₇	1.08770	C ₂ -H ₇	1.08712	C ₂ -H ₇	1.08262
C ₃ -H ₈	1.08991	C ₃ -H ₈	1.08874	C ₃ -H ₈	1.08858	C ₃ -H ₈	1.08470
B ₄ -C ₃	1.52542	B ₄ -C ₃	1.52866	B ₄ -C ₃	1.52873	B ₄ -C ₃	1.53887
B ₆ -C ₂	1.52483	B ₆ -C ₂	1.51795	B ₆ -C ₂	1.51648	B ₆ -C ₂	1.52124
C ₃ -C ₂	1.49335	C ₃ -C ₂	1.48362	C ₃ -C ₂	1.48181	C ₃ -C ₂	1.50033
B ₄ -H ₉	1.20654	B ₄ -H ₉	1.20268	B ₄ -H ₉	1.20201	B ₄ -H ₉	1.19673
C ₅ -B ₄	1.55377	C ₅ -B ₄	1.55044	C ₅ -B ₄	1.55003	C ₅ -B ₄	1.56353
C ₅ -B ₆	1.53877	C ₅ -B ₆	1.53139	C ₅ -B ₆	1.52950	C ₅ -B ₆	1.53553
C ₅ -H ₁₀	1.09114	C ₅ -H ₁₀	1.08868	C ₅ -H ₁₀	1.08810	C ₅ -H ₁₀	1.08469

VI-3-Fréquences de vibration

Tableau 21 : Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G pour les quatre clusters

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
a (CI)	157.3296 A/0.731	302.0426 A/2.808	348.1044 A/2.86	354.2616 A/2.019	503.8178 A/5.999	529.6584 A/5.581
	533.3148 A/7.661	620.1595 A/9.279	631.8477 A/2.527	661.3118 A/5.251	738.653 A/0.88	805.1068 A/11.523
	837.1865 A/9.429	874.0857 A/13.832	888.9811 A/4.631	917.7043 A/4.569	928.48 A/6.754	983.3581 A/3.899
	1023.3632 A/4.775	1093.2269 A/16.282	1105.1392 A/13.616	1218.8252 A/29.173	1229.1717 A/88.949	1285.2802 A/179.995
	1311.4669 A/124.209	1405.9838 A/142.03	2558.1199 A/243.263	3130.5760 A/40.089	3131.3149 A/62.557	3149.5711 A/68.406
fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
b (CI)	94.4646 A/0.172	220.8597 A/0.870	247.9373 A/1.629	285.3245 A/0.769	373.2350 A/10.038	396.1356 A/10.096
	517.6262 A/3.543	563.3399 A/4.594	624.0927 A/0.658	649.552 A/0.568	748.4802 A/0.517	777.9993 A/29.334
	788.3476 A/45.727	845.7632 A/8.190	892.3885 A/20.768	917.1253 A/1.199	930.163 A/15.185	971.5796 A/10.515
	1027.8246 A/50.104	1037.9676 A/31.689	1104.0032 A/11.055	1119.1326 A/118.148	1199.8382 A/110.824	1227.5259 A/27.542
	1259.6631 A/27.1	1372.7244 A/30.759	2589.8449 A/232.529	3154.4563 A/34.863	3163.7261 A/31.789	3176.8664 39.265
fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
c (CI)	58.2392 A/0.117	188.4201 A/0.535	212.5211 A/0.452	246.4294 A/0.397	276.8066 A/3.156	310.4918 A/2.522
	514.1311 A/4.375	548.1936 A/2.123	622.7642 A/0.862	647.2175 A/0.381	748.1539 A/1.266	764.3050 A/56.124
	768.9357 A/22.282	840.9871 A/6.33	889.2831 A/19.555	920.7217 A/1.436	931.0659 A/17.977	969.9322 A/8.762
	1023.9201 A/70.189	1037.2499 A/11.644	1099.4582 A/87.044	1107.8599 A/16.454	1193.4103 A/100.632	1227.6844 A/24.636
	1258.3437 A/18.712	1371.4050 A/25.351	2595.0521 A/232.527	3157.6569 A/34.758	3169.8543 A/26.632	3183.0407 A/32.109
fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (3-21G)						
d (CI)	41.6430 A/0.162	163.8427 A/0.558	183.7983 A/0.230	209.5009 A/0.105	222.2662 A/1.285	262.8487 A/0.571
	481.1838 A/6.450	506.9133 A/2.222	561.2409 A/1.49	595.9526 A/0.326	732.7893 A/56.58	748.5947 A/3.001
	755.4202 A/38.284	830.0379 A/4.915	878.1193 A/22.053	913.749 A/2.023	939.9183 A/20.709	967.5170 A/8.274
	1009.9722 A/75.415	1043.4568 A/31.426	1060.8472 A/76.182	1117.3805 A/25.683	1179.2126 A/93.055	1211.1539 A/10.694
	1225.3651 A/37.825	1363.9248 A/32.844	2644.4481 A/192.412	3192.0567 A/21.498	3202.0559 A/13.816	3223.6031 A/14.666

Nous portons dans le Tableau 21, les résultats des fréquences des modes normaux de vibration des quatre clusters **a**, **b**, **c** et **d**. L'analyse des résultats de ce tableau montre que les fréquences des quatre clusters sont réelles, indiquant qu'ils correspondent à des états

stationnaires. La valeur d'élongation de la liaison B-H obtenue dans nos calculs pour les quatre clusters **a**, **b**, **c** et **d**, sont respectivement égales à 2558.11cm^{-1} (243.26 Km/mol), 2589.84cm^{-1} (232.52 Km/mol), 2595.05cm^{-1} (232.52 Km/mol) et 2644.44cm^{-1} (192.41 Km/mol), pour les résultats d'élongation des liaisons C-H sont situées dans l'intervalle [3130cm^{-1} à 3223cm^{-1}] pour les quatre clusters. La déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1363cm^{-1} . Pour les quatre clusters.

La Figure 12 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration des quatre clusters **a**, **b**, **c** et **d** obtenus au moyen de calcul en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G*.

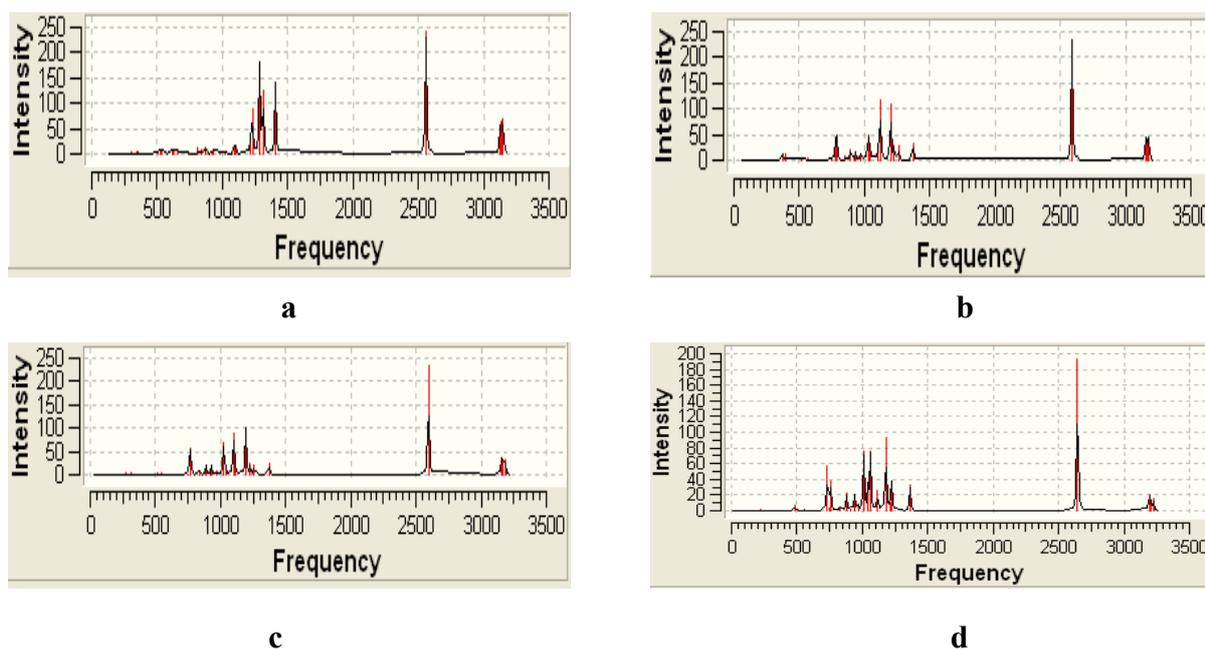


Figure 12 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des clusters **a**, **b**, **c** et **d**

D'après L'analyse des spectres IR des clusters **a**, **b**, **c** et **d** nous avons remarqué que les valeurs des intensités les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H et une intensité moins importante des pics correspond à la déformation de la cage, aussi pour l'élongation des liaisons C-H leurs intensités sont très faible.

VI. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 22 : Charges nettes de Mulliken des quatre clusters **a**, **b**, **c** et **d** Calculées en méthode DFT/B3LYP/(6-31G*,6-311G).

a		b		c		d	
atomes	B3LYP/ (631G*)	atomes	B3LYP/ (6-31G*)	atomes	B3LYP/ (631G*)	atomes	B3LYP/ (3-21G)
B ₁	0.31094	B ₁	0.21697	B ₁	0.29894	B ₁	-0.1089
C₂	-0.3070	C₂	-0.2490	C₂	-0.2625	C₂	-0.5456
C₃	-0.2569	C₃	-0.2503	C₃	-0.2541	C₃	-0.5147
B ₄	-0.0205	B ₄	0.00759	B ₄	0.00156	B ₄	0.38067
C₅	-0.3599	C₅	-0.3023	C₅	-0.3132	C₅	-0.7007
B₆	0.21852	B₆	0.08987	B₆	0.18001	B₆	0.33752
H ₇	0.05401	H ₇	0.08627	H ₇	0.09135	H ₇	0.14746
H ₈	0.05347	H ₈	0.07574	H ₈	0.07917	H ₈	0.13265
H ₉	-0.1473	H ₉	-0.1240	H ₉	-0.1211	H ₉	-0.0526
H ₁₀	0.04702	H ₁₀	0.0767	H ₁₀	0.0813	H ₁₀	0.1343
F₁₁	-0.28190	Cl₁₁	-0.2861	Br₁₁	-0.3616	I₁₁	-0.0700
F₁₂	-0.3102	Cl₁₂	-0.3413	Br₁₂	-0.4196	I₁₂	-0.1398
a		b		c		d	
atomes	B3LYP/ (6-311G)	atomes	B3LYP/ (6-311G)	atomes	B3LYP/ (6311G)	atomes	B3LYP/ (3-21G**)
B ₁	0.4131	B ₁	0.1178	B ₁	-0.01549	B ₁	0.095
C₂	-0.4980	C₂	-0.4255	C₂	-0.41700	C₂	-0.480
C₃	-0.4859	C₃	-0.4503	C₃	-0.44470	C₃	-0.418
B ₄	0.29773	B ₄	0.3878	B ₄	0.39066	B ₄	0.4087
C₅	-0.6922	C₅	-0.6319	C₅	-0.62020	C₅	-0.605
B₆	0.58993	B₆	0.4758	B₆	0.33935	B₆	0.5960
H ₇	0.1029	H ₇	0.1287	H ₇	0.12584	H ₇	0.074
H ₈	0.0972	H ₈	0.1140	H ₈	0.11246	H ₈	0.062
H ₉	-0.1223	H ₉	-0.0983	H ₉	-0.09910	H ₉	-0.095
H ₁₀	0.1038	H ₁₀	0.1286	H ₁₀	0.1253	H ₁₀	0.063
F₁₁	-0.3823	Cl₁₁	-0.3447	Br₁₁	-0.2261	I₁₁	-0.3653
F₁₂	-0.4241	Cl₁₂	-0.4020	Br₁₂	-0.2710	I₁₂	-0.3343

D'après l'analyse des résultats du Tableau 22 nous remarquons que les trios atomes de carbone des quatre clusters possèdent des charges négatives les plus grandes aussi pour les atomes des halogènes. Tandis que ces charges sont augmentent selon l'ordre suivant Br, Cl, F.

VII. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires des clusters étudiés dans la première partie

Les diagrammes des orbitales moléculaires obtenus à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G* sont montrés sur la figure 13. La variation des niveaux des énergies des clusters étudiés à ceux du *nido*-C₃B₃H₆⁻. Nous remarquons des similitudes entre ces diagrammes. Une augmentation de l'énergie de

l'orbitale HOMO des deux isomères du cluster $nido-C_3B_3H_5I^-$, aussi une augmentation remarquable pour l'énergie de l'orbitale HOMO du cluster $nido-C_3B_3H_4I_2^-$ à cause de l'électronégativité basse de l'iode. Cependant une diminution de l'énergie de la HOMO est enregistrée pour les clusters $nido-C_3B_3H_4Cl_2^-$ et $nido-C_3B_3H_4Br_2^-$. En ce qui concerne l'énergie de l'orbitale LUMO des clusters étudiés nous remarquons une diminution notable pour les deux isomères du cluster $nido-C_3B_3H_5I^-$, aussi pour le cluster $nido-C_3B_3H_4I_2^-$. Tandis que, l'écart énergétique HOMO/LUMO dans le cas des clusters **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **J**, **K** et **L**, est assez important traduisant une bonne stabilité de ces clusters. L'écart énergétique HOMO/LUMO diminue dans le cas du cluster $nido-C_3B_3H_5I^-$ et moins important dans le cas du cluster $nido-C_3B_3H_4I_2^-$ à cause de l'électronégativité basse de l'iode. Pour voir la localisation des orbitales moléculaires des clusters étudiés dans cette partie voir Figure 14. L'analyse de cette Figure confirme les résultats obtenus pour les diagrammes orbitaux des clusters étudiés, où nous remarquons une contribution très importante des orbitales atomiques de l'atome d'iode dans la HOMO, en ce qui concerne la LUMO on remarque des similitudes pour les clusters étudiés.

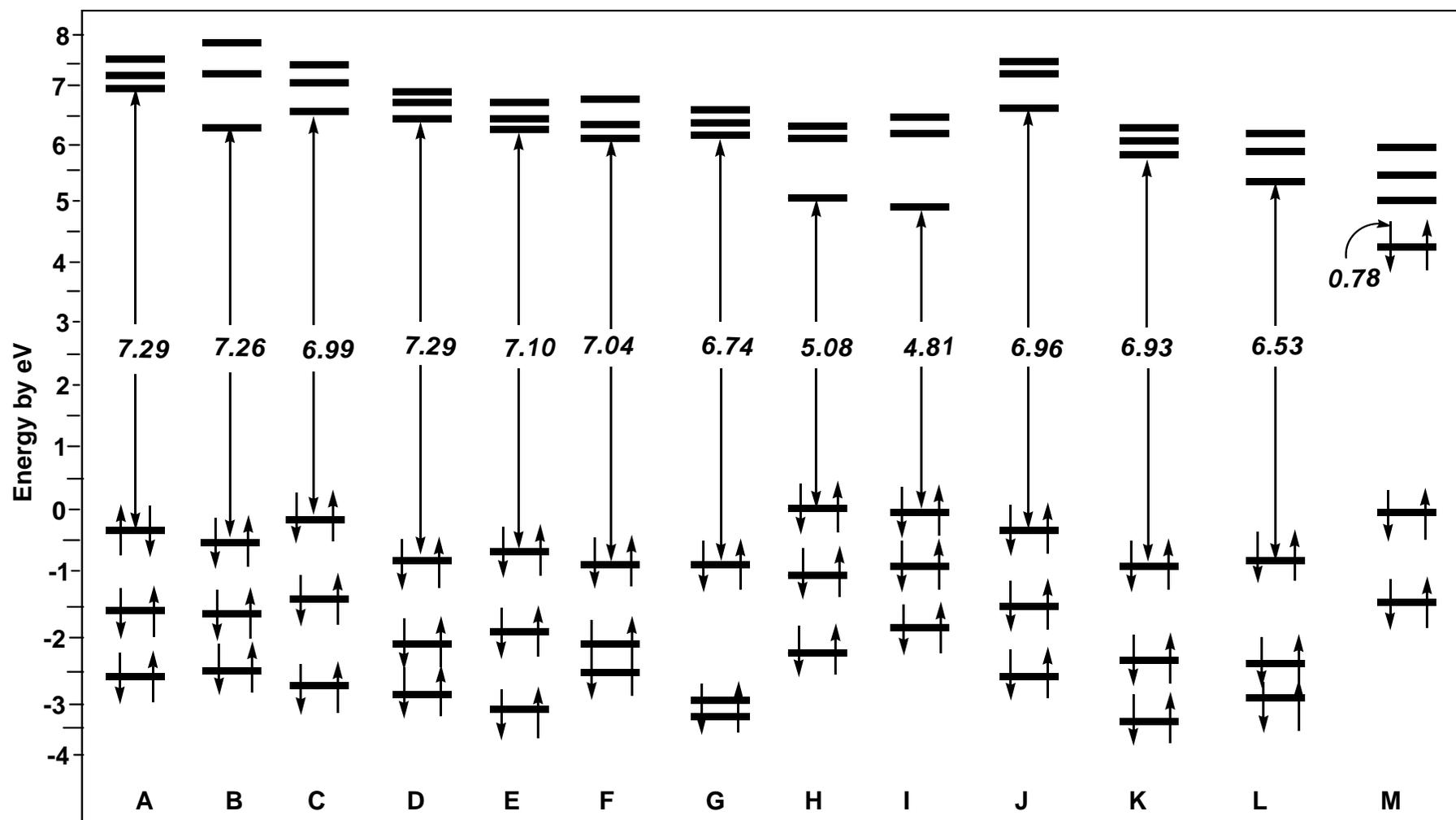


Figure 13 : Diagrammes des orbitales moléculaires des clusters $C_3B_3H_6^-$ (A), $6-C_3B_3H_5F^-$ (B), $1-C_3B_3H_5F^-$ (C), $6-C_3B_3H_5Cl^-$ (D), $1-C_3B_3H_5Cl^-$ (E), $6-C_3B_3H_5Br^-$ (F), $1-C_3B_3H_5Br^-$ (G), $6-C_3B_3H_5I^-$ (H), $1-C_3B_3H_5I^-$ (I), $1,6-C_3B_3H_4F_2^-$ (J), $1,6-C_3B_3H_4Cl_2^-$ (K), $1,6-C_3B_3H_4Br_2^-$ (L), $1,6-C_4B_2H_4I_2^-$ (M) obtenus par la méthode DFT/ B3LYP au niveau 6-31G*

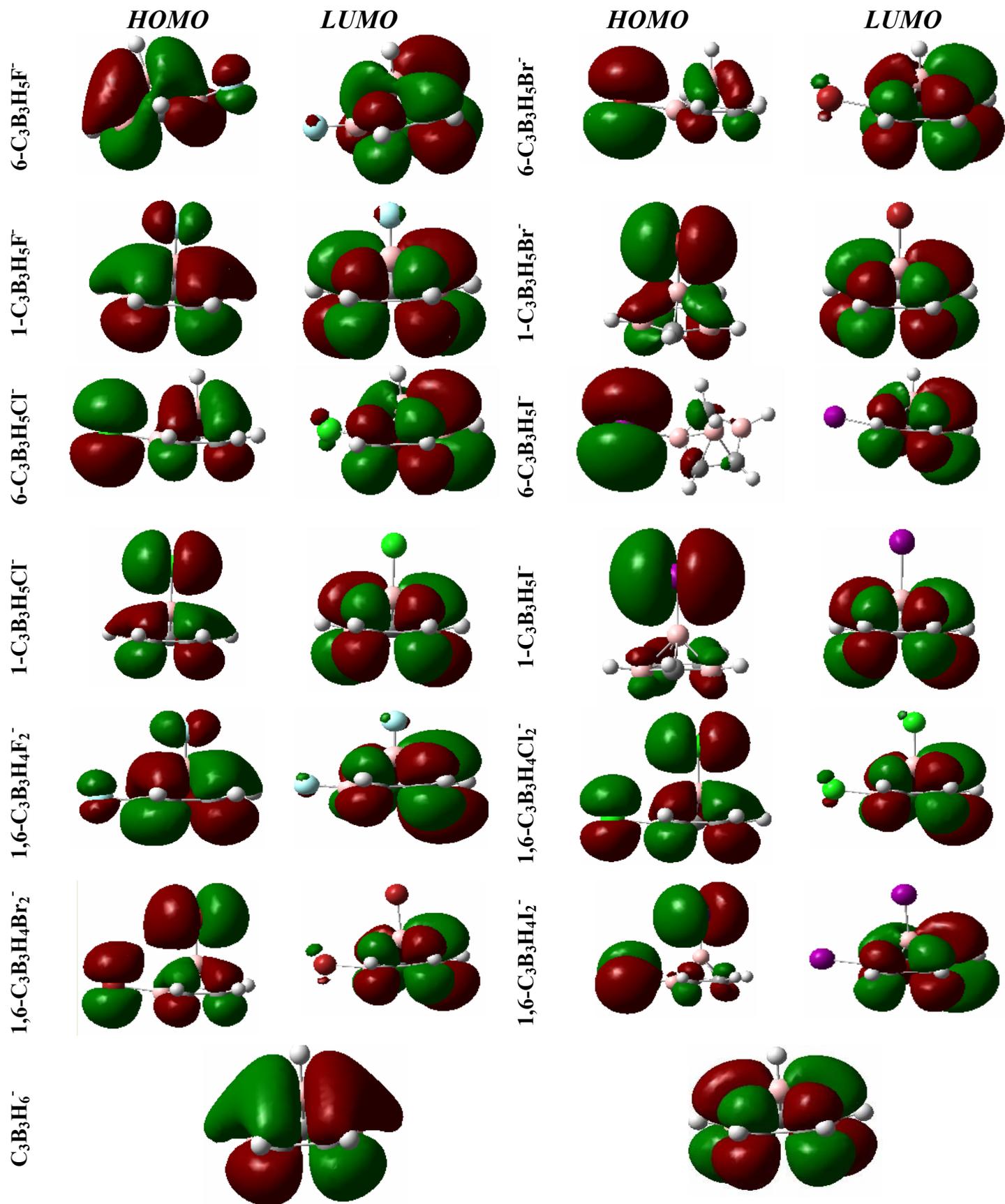


Figure 14 : localisation des orbitales **LUMO- HOMO** pour les différents clusters obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G*

2^{ème} partie

Etude du cluster $C_4B_2H_6$ et l'effet de l'halogénéation sur la cage

I. 1- Etude de la stabilité du cluster $nido-2,3,4,5-C_4B_2H_6$

Les calculs effectués sur le cluster $nido-2,3,5-C_3B_3H_6^-$ à l'aide de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. La structure moléculaire optimisée de ce cluster est représentée dans la Figure 15.

Tableau 23: énergie totale et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ du cluster $nido-2,3,4,5-C_4B_2H_6$ calculées avec B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G .

	2,3,4,5- $C_4B_2H_6$ (C_s)	
	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (ev)	7.48	7.31
E_{tot} (ev)	-5597.750	-5597.015

D'après l'analyse des résultats du Tableau 23, nous constatons que le cluster $nido-2,3,4,5-C_4B_2H_6$ est stable, cette stabilité est justifiée par l'écart énergétique significatif (HOMO-LUMO) qui est de 7.48 eV, avec une différence entre les valeurs obtenues par la base 6-31G* et la base 6-311G de l'ordre de 0.17 eV.

I-2- La géométrie optimisée

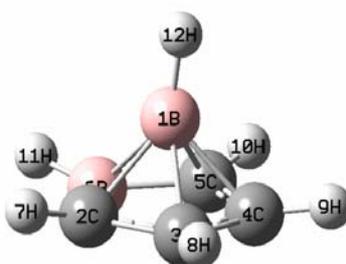


Figure 15: structure moléculaire optimisée du cluster $nido-2,3,4,5-C_4B_2H_6$ (C_s)

La structure moléculaire optimisée du cluster $nido-2,3,4,5-C_4B_2H_6$ à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. En accord avec la structure déterminée par la diffraction des Rayons-X. on remarque que la distance optimisée bore-bore (B_1-B_6), avec le niveau 6-31G* est de 1.844 Å cette valeur est

proche de la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å. Cette situation conduit à la stabilisation de la structure de cette géométrie, en ce qui concerne la plainte de la base de ce cluster nous constatons d'après les valeurs des angles dièdres C₂-C₃-C₄-C₅ et C₄-C₅-B₆-C₂ qui sont respectivement égales à 0.00 degré et 6.04 degré que ce cluster à base non plane. L'écart énergétique (HOMO-LUMO) est de 7.48 eV avec la base 6-31G* et de 7.31 eV avec la base 6-311G.

Tableau24: Distances interatomiques en Å du cluster *nido*-2,3,4,5-C₄B₂H₆ Calculées en méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux 6-31G et 6-311G

2,3,4,5-C ₄ B ₂ H ₆ (C _s)		
Distances	B3LYP/ 6-31G*	B3LYP/ 6-311G
B ₁ -C _{3,4}	1.717	1.748
B ₁ -C _{2,5}	1.715	1.736
B ₁ -B ₆	1.844	1.877
C ₃ -C ₄	1.423	1.427
C _{2,5} -C _{3,4}	1.443	1.450
B ₆ -C _{2,5}	1.531	1.532
B ₁ -H ₁₂	1.180	1.169
B ₆ -H ₁₁	1.189	1.183
C _{3,4} -H _{8,9}	1.083	1.077
C _{2,5} -H _{7,10}	1.084	1.078

I. 3-Fréquence de vibration

Tableau 24: Les fréquences de vibration (Wi en cm⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol du cluster *nido*-2,3,4,5-C₄B₂H₆ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* .

fréquences (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
2,3,4,5- C ₄ B ₂ H ₆ (C _s)	497.1655	566.3873	573.5947	588.4667	712.1740	760.8022
	A'/2.738	A''/6.275	A'/2.6866	A''/0.3223	A'/5.6635	A'/9.44
	780.4057	795.4363	810.3432	864.5650	884.9151	957.9317
	A'/2.1504	A''/9.1324	A''/0.8406	A'/10.1142	A''/0.2899	A'/2.0932
	966.4064	992.7255	1001.3436	1035.3663	1068.5558	1097.2355
	A''/1.8578	A''/1.5023	A'/0.7216	A'/51.0027	A''/5.0185	A'/5.1022
1115.3588	1162.7644	1290.5204	1329.2742	1421.3875	1462.3493	
A'/4.0948	A''/10.3985	A''/4.0394	A'/16.5825	A''/1.0397	A'/0.8448	
2704.3554	2775.0474	3222.8845	3224.0574	3236.5427	3248.1945	
A'/113.467	A'/58.5157	A''/5.2567	A'/1.9249	A''/4.4142	A'/3.2614	

Dans le Tableau 24, sont données les valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-3111G pour le cluster carborane *nido*-C₄B₂H₆ nous observons que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le cluster *nido*-C₄B₂H₆ se présente dans un état stationnaire.

Les modes de vibration les plus intenses correspondent à l'élongation de la liaison B-H observés aux valeurs 2775.04 cm^{-1} et 2704.35 cm^{-1} . Les valeurs correspondantes à l'élongation des liaisons C-H sont situées dans l'intervalle [3222 cm^{-1} à 3248 cm^{-1}]. Tandis que les modes de vibration inférieurs à 1462 cm^{-1} correspondent à la déformation de la cage. La Figure 16 représente les spectre théorique des fréquences de vibration pour le cluster *nido*- $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G* .

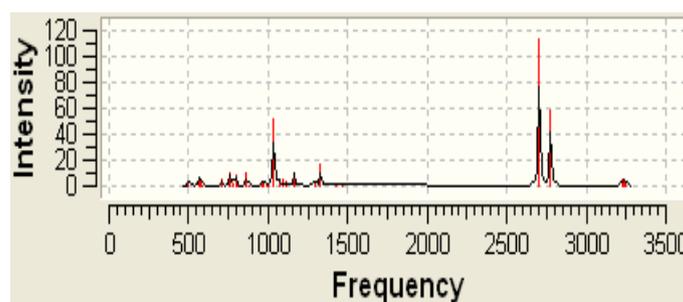


Figure 16 : Spectre théorique vibrationnel IR du cluster *nido*- $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$

D'après L'analyse de la Figure 16, qui porte le spectre théorique des fréquences de vibration du cluster carborane *nido*-2,3,4,5- $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ nous avons remarqué que les valeurs d'intensité les plus élevées des pics correspondent aux élongations des liaisons B-H. Et une intensité moins importante pour la déformation de la cage

I. 4-L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 25: Charges nettes de Mulliken du cluster *nido*-2-3-4-5 $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ obtenues en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

2,3,4,5- $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ (C_s)		
atomes	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)
B ₁	0.087868	0.183680
C ₂	-0.234663	-0.477611
C ₃	-0.148349	-0.188345
C ₄	-0.148349	-0.188345
C ₅	-0.234663	-0.477611
B ₆	0.057068	0.426642
H ₇	0.147209	0.173849
H ₈	0.162363	0.183175
H ₉	0.162363	0.183175
H ₁₀	0.147209	0.173849
H ₁₁	-0.042672	-0.017527
H ₁₂	0.044618	0.025070

D'après l'analyse des résultats du Tableau 25, nous remarquons que les charges des atomes de carbone sont les plus négatives. Ce résultat est en bon accord avec les prévisions de la règle de la stabilisation des charges topologiques.

II- Etude des clusters de type $C_4B_2H_5L$ ($L=F, Cl, Br, I$)

II. 1- étude de la stabilité du cluster $C_4B_2H_5F$

Des calculs à l'aide de méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G ont été effectués sur les deux isomères de ce cluster, les résultats concernant la stabilité relative obtenus dans nos calculs sont regroupés dans le Tableau 26. les structures moléculaires optimisées sont donnés dans la Figure 17.

Tableau 26: énergie totale, relative et ΔE (HOMO-LUMO) des deux isomères du cluster *nido*- $C_4B_2H_5F$ (C_s) calculés avec DFT/ B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	6- $C_4B_2H_5F$ (C_s) a		1- $C_4B_2H_5F$ (C_s) b	
	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (ev)	7.265	7.183	7.156	7.075
E_{tot} (ev)	-8299.621	-8299.349	-8299.377	-8298.996
E_{rel} (Kcal/mol)	00	00	7.40	9.60

Les résultats du Tableau 26 montrent que les deux isomères du cluster *nido*- $C_4B_2H_5F$ sont stables, cette stabilité justifiée par les écarts énergétiques significatifs (HOMO-LUMO) qui sont de 7.26 eV pour l'isomère **a** et 7.15 eV pour l'isomère **b**, où l'isomère **a** est le plus stable avec une différence d'énergie qui est égale à 7.40 Kcal/mol.

II. 2- Les géométries optimisées

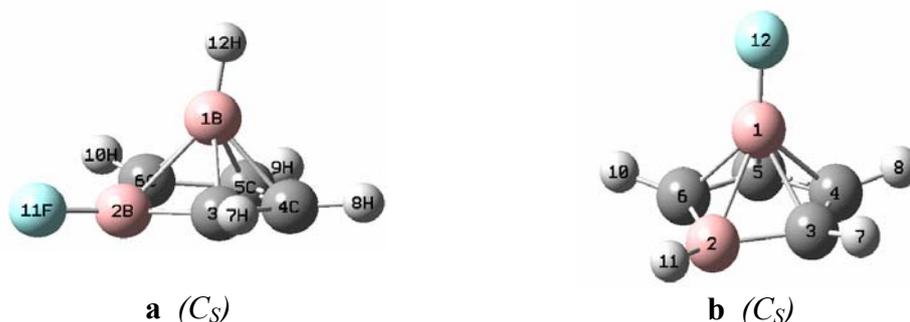


Figure 17 : structures moléculaires optimisées des deux isomères du cluster $C_4B_2H_5F$

A partir des résultats du Tableau 27, nous pouvons constater que le facteur principal indiquant que l'isomère **b** est le moins stable est la position axiale de l'atome de fluor, cette situation conduit à une déstabilisation de la structure de cet isomère. Nous remarquons aussi que dans

l'isomère **a**, les valeurs des distances interatomiques et les valeurs des angles obtenues dans nos calculs sont proches de celles de l'isomère **b**. D'après les valeurs des angles dièdres C₃-C₄-C₅-C₆ et C₅-C₆-B₂-C₃ qui sont respectivement égales à 0.00 degré, 10.78 degré pour l'isomère **a** et de 0.00 degré, 7.19 degré pour l'isomère **b**, nous constatons que ces deux isomères sont à base non plane.

Tableau 27 : Distances interatomiques en Å des deux isomères du cluster C₄B₂H₅F Calculées en méthode DFT/B3LYP/aux niveaux 6-31G* et 6-311G

a (C_s)			b (C_s)		
Distances	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G	Distances	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G
B ₁ -C _{3,6}	1.71935	1.73922	B ₁ -C _{3,6}	1.70585	1.71875
B ₁ -C _{4,5}	1.70702	1.73733	B ₁ -C _{4,5}	1.73015	1.75711
B ₁ -B ₂	1.90089	1.92720	B ₁ -B ₂	1.83397	1.85955
C ₄ -C ₅	1.42163	1.42559	C ₅ -C ₄	1.42203	1.42485
C _{4,5} -C _{3,6}	1.44649	1.45343	C _{4,5} -C _{3,6}	1.44966	1.45705
B ₂ -C _{3,6}	1.53299	1.52769	B ₂ -C _{3,6}	1.53493	1.53601
B ₁ -H ₁₂	1.18016	1.16875	B ₁ -F ₁₂	1.34535	1.37735
B ₂ -F ₁₁	1.34832	1.38413	B ₂ -H ₁₁	1.18935	1.18292
C _{4,5} -H _{8,9}	1.08329	1.07648	C _{4,5} -H _{8,9}	1.08395	1.07735
C _{3,6} -H _{7,10}	1.08429	1.07748	C _{3,6} -H _{7,10}	1.08429	1.07779

II. 3- Fréquences de vibration

Tableau 28: Les fréquences de vibration (W_i en cm⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour les deux isomères du cluster C₄B₂H₅F

fréquences (W_i en cm⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP/6-31G*						
a (C_s)	239.9361	347.609	533.6244	567.638	587.8862	593.6854
	A'/1.116	A''/0.158	A'/1.879	A''/9.162	A''/1.638	A'/1.71
	615.3375	732.5616	762.6275	788.294	813.9253	894.4132
	A'/14.458	A'/22.384	A'/9.601	A''/7.909	A''/0.009	A'/6.917
	959.3728	962.2372	980.3896	1032.79	1059.8426	1062.1805
	A''/2.861	A'/0.572	A''/2.242	A'/49.557	A'/7.490	A''/2.971
1115.4202	1129.9706	1248.9983	1295.7416	1417.458	1430.7283	
A'/1.117	A''/24.920	A'/22.056	A''/1.592	A''/3.229	A'/153.757	
1490.9532	2778.3179	3228.6732	3229.6524	3241.7115	3252.7840	
A'/149.896	A'/53.066	A''/2.606	A'/2.731	A''/1.662	A'/1.790	

Nous portons dans le Tableau 28 les résultats des fréquences des modes normaux de vibration des deux isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅F. L'analyse des résultats de ce tableau montre que les fréquences des deux isomères sont réelles, indiquant qu'elles correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H obtenues dans nos calculs pour l'isomère **a**, sont égales à 2778.31 cm⁻¹ avec une intensité maximal qui est égale à 53.08 Km/mol, pour l'isomère **b** la valeur est 2708.42 cm⁻¹ avec une intensité maximal qui est égale

à 44.23 Km/mol, on ce qui concerne les valeurs d'élongation des liaisons C-H sont situés dans l'intervalle 3225 cm^{-1} à 3252 cm^{-1} pour les deux isomères, la déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1490 cm^{-1} . Pour les deux isomères.

La Figure 18 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration des deux isomères **a** et **b** du cluster *nido*- $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_5\text{F}$ obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle B3LYP au niveau 6-31G*

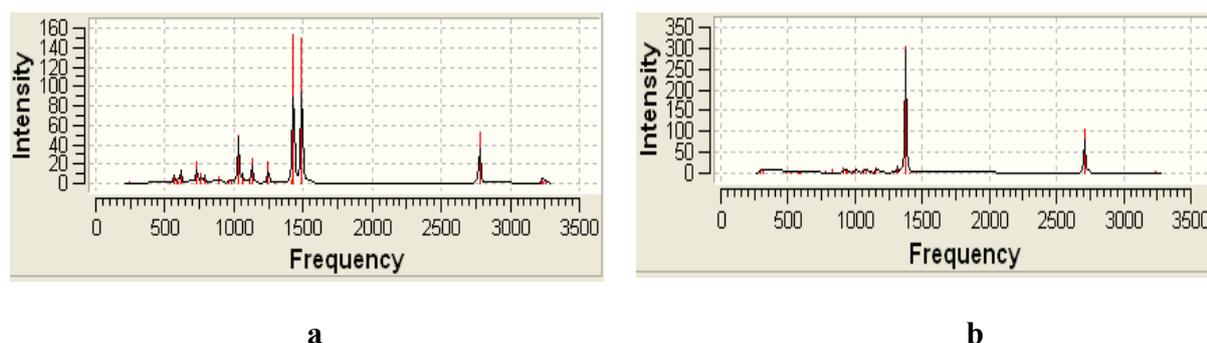


Figure 18: Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères du cluster $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_5\text{F}$

L'analyse de cette Figure qui porte les spectres IR des isomères **a** et **b** du cluster *nido*- $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_5\text{F}$ nous avons remarqué que les valeurs des intensités les plus élevées des pics correspondent aux déformation de la cage, pour les pics correspondent aux élongations des liaisons B-H présentent une intensité moins importante, ainsi que l'élongation des liaisons C-H leurs intensité est très faible.

II. 4-L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 28: Charges nettes de Mulliken des deux isomères du cluster $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_5\text{F}$ obtenues en méthode DFT//B3LYP/aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

a (C_S)			b (C_S)		
Atomes	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G	Atomes	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G
B ₁	0.058252	0.174994	B ₁	0.370813	0.516279
B ₂	0.338499	0.747600	B ₂	0.062016	0.377170
C ₃	-0.275525	-0.477089	C ₃	-0.250703	-0.472059
C ₄	-0.147069	-0.193386	C ₄	-0.165348	-0.187003
C ₅	-0.147069	-0.193386	C ₅	-0.165348	-0.187003
C ₆	-0.275525	-0.477089	C ₆	-0.250703	-0.472059
H ₇	0.152487	0.186912	H ₇	0.153460	0.183393
H ₈	0.166908	0.190800	H ₈	0.167016	0.190965
H ₉	0.166908	0.190800	H ₉	0.167016	0.190965
H ₁₀	0.152487	0.186912	H ₁₀	0.153460	0.183393
F ₁₁	-0.238794	-0.367224	H ₁₁	-0.039497	-0.005457
H ₁₂	0.048440	0.030154	F ₁₂	-0.202184	-0.318585

Nous portons dans le Tableau 28 les Charges nettes de Mulliken des deux isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅F obtenues à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G, d'après l'examen des résultats de ce tableau nous remarquons que les atomes de carbone des deux isomères **a** et **b** possèdent des charges négatives les plus grandes. Tandis que dans le cas de l'isomère **a** ces charges sont légèrement plus grande à celles de l'isomère **b**. Aussi pour les charges des atomes du fluore possèdent également des charges négatives pour les deux isomères.

III. 1- étude de la stabilité du cluster C₄B₂H₅Cl

Les calculs effectués sur les deux isomères **a** et **b** du cluster *nido*-C₄B₂H₅Cl à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. Le Tableau 29 résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases.

Les structures moléculaires optimisées des deux isomères sont représentées dans la Figure 18.

Tableau 29 : énergie totale, relativiste et ΔE (HOMO-LUMO) des deux isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅Cl calculées avec B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	a (C _s)		b (C _s)	
	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (ev)	7.156	7.047	7.102	6.966
E _{tot} (ev)	-18104.663	-18104.282	-18104.418	-18104.010
E _{rel} (Kcal/mol)	00	00	6.66	7.40

Les deux isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅Cl ont été étudiés à laide de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G, L'analyse de ces résultats indique que l'isomère **a** est le plus stable, et la différence d'énergie entre ce dernier et l'autre isomère **b** est égale à 6.66 Kcal/mol au niveau 6-31G* et 7.40 Kcal/mol (résultats au niveau 6-311G) notons que dans l'isomère **a** l'atome de chlore est situé dans la position équatoriale, cette position minimise l'interaction déstabilisante entre cette dernière et les autres atomes du cluster.

III. 2- Les géométries optimisées



Figure 18 : structures moléculaires optimisées des deux isomères du cluster C₄B₂H₅Cl

Dans le Tableau 30 sont regroupées les distances interatomiques en angström des deux isomères **a** et **b** du cluster *nido*-C₄B₂H₅Cl à partir des résultats de ce Tableau nous pouvons constater que le facteur principal indiquant que l'isomère **b** est le moins stable est la position axiale de l'atome de chlore, cette situation conduit à une déstabilisation de la structure de cet isomère. Nous remarquons aussi que dans l'isomère **a**, les valeurs des distances interatomiques et les valeurs des angles obtenues dans notre calcul sont proches de celles de l'isomère **b**. D'après les valeurs des angles dièdres C₃-C₄-C₅-C₆ et C₅-C₆-B₂-C₄ qui sont respectivement égales à 0.00 degré, 08.47 degré pour l'isomère **a** et de 0.00 degré 06.73 degré pour l'isomère **b**, nous constatons que ces deux isomères sont à base non plaine.

Tableau 30 : Distances interatomiques en Å des deux isomères du cluster C₄B₂H₅Cl Calculées en méthode DFT/B3LYPaux niveaux 6-31G* et 6-311G

a (C _s)			b (C _s)		
Distances	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G	Distances	B3LYP /6-31G*	B3LYP/6-311G
B ₁ -C _{3,6}	1.72047	1.74119	B ₁ -C _{3,6}	1.70918	1.72171
B ₁ -C _{4,5}	1.71118	1.74218	B ₁ -C _{4,5}	1.71872	1.74358
B ₁ -B ₂	1.87060	1.89645	B ₁ -B ₂	1.84216	1.86707
C ₄ -C ₅	1.42245	1.42623	C ₅ -C ₄	1.42374	1.42794
C _{4,5} -C _{3,6}	1.44471	1.45185	C _{4,5} -C _{3,6}	1.44708	1.45491
B ₂ -C _{3,6}	1.52665	1.52120	B ₂ -C _{3,6}	1.53397	1.53510
B ₁ -H ₁₂	1.17933	1.16812	B ₁ -Cl ₁₂	1.77939	1.81500
B ₂ -Cl ₁₁	1.78958	1.83302	B ₂ -H ₁₁	1.18854	1.18241
C _{4,5} -H _{8,9}	1.08336	1.07657	C _{4,5} -H _{8,9}	1.08372	1.07718
C _{3,6} -H _{7,10}	1.08390	1.07722	C _{3,6} -H _{7,10}	1.08432	1.07794

III. 3- Fréquences de vibration

Tableau 31: Les fréquences de vibration (Wi en cm⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) des deux isomères du cluster C₄B₂H₅Cl calculées en méthode DFT/B3LYPau niveau 6-31G .

fréquences (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP/6-31G*						
a (C _s)	199.5457	247.3875	417.3448	549.1336	563.6578	584.8601
	A'/0.7056	A''/0.0201	A'/7.866	A'/1.449	A''/6.686	A''/1.438
	586.8173	733.6126	768.8384	788.8664	824.5977	843.7945
	A'/7.416	A'/20.372	A'/8.517	A''/8.610	A''/0.067	A'/39.136
	960.0913	960.7630	984.0972	1029.0094	1042.4545	1065.9832
A''/2.675	A'/2.692	A''/1.245	A'/33.26	A'/39.852	A''/5.504	
1109.9629	1129.2664	1146.7292	1295.5859	1352.8877	1415.3458	
A'/5.311	A''/9.980	A'/75.861	A''/1.867	A'/129.162	A''/0.529	
1467.3270	2786.0784	3233.1476	3235.3593	3244.1706	3253.9340	
A'/12.164	A'/49.240	A''/0.799	A'/0.959	A''/1.217	A'/1.689	

Nous portons dans le Tableau 31, les résultats des fréquences des modes normaux de vibration des deux isomères **a** et **b** du cluster *nido*-C₄B₂H₅Cl. L'analyse des résultats de ce Tableau montre que les fréquences des deux isomères sont réelles, indiquant qu'elles correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H obtenues dans nos calculs pour les deux isomères sont respectivement égale à 2786.07 cm⁻¹ et 2715.07 cm⁻¹, en ce qui concerne les valeurs d'élongation des liaisons C-H sont situées entre 3229 cm⁻¹ et 3253 cm⁻¹ pour les deux isomères, la déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1467 cm⁻¹. Pour les deux isomères.

La Figure 19 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration des deux isomères **a** et **b** du cluster *nido*-C₄B₂H₅Cl obtenus au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP au niveau 6-31G*.

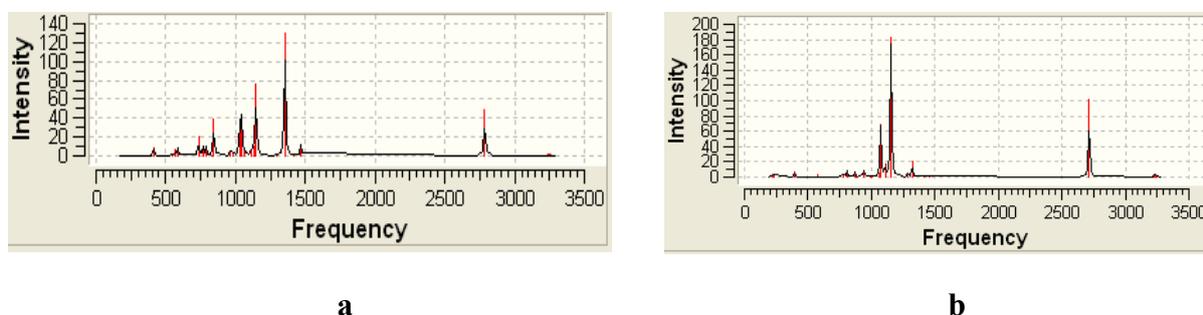


Figure 19 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères du cluster C₄B₂H₅Cl

A partir des spectres théoriques des fréquences de vibration des deux isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅Cl, nous remarquons que les pics les plus intense correspondent aux valeurs de déformation de la cage où dans le cas de l'isomère **a** il existe plusieurs pics, pour l'intensité des pics correspond aux valeurs d'élongation des liaisons B-H est moins importante, ainsi que l'intensité des pics d'élongation des liaisons C-H est très faible.

III. 4-L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 32 : Charges nettes de Mulliken des deux isomères du cluster $C_4B_2H_5Cl$ obtenues en méthode DFT//B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

a (C_S)			b (C_S)		
Atomes	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-311G	Atomes	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-311G
B ₁	0.097452	0.212096	B ₁	0.195844	0.138715
B ₂	0.145603	0.524673	B ₂	0.081975	0.484911
C₃	-0.235493	-0.461547	C₃	-0.239245	-0.448844
C₄	-0.148272	-0.187141	C₄	-0.148823	-0.157707
C₅	-0.148272	-0.187141	C₅	-0.148823	-0.157707
C₆	-0.235493	-0.461547	C₆	-0.239245	-0.448844
H ₇	0.162082	0.194398	H ₇	0.158523	0.187256
H ₈	0.171036	0.192839	H ₈	0.173941	0.195985
H ₉	0.171036	0.192839	H ₉	0.173941	0.195985
H ₁₀	0.162082	0.194398	H ₁₀	0.158523	0.187256
Cl₁₁	-0.194614	-0.246338	H ₁₁	-0.033225	-0.001919
H ₁₂	0.052852	0.032471	Cl₁₂	-0.133385	-0.175087

Dans le Tableau 32 sont regroupé les résultats concernant les charges nettes de Mulliken pour les atomes des deux isomères du cluster *nido*- $C_4B_2H_5Cl$, d'après l'examen des résultats de ce Tableau nous remarquons que les atomes de carbone des deux isomères **a** et **b** possèdent des charges négatives les plus grandes. Tandis que ces charges sont proches pour deux isomères. Aussi pour la charge de l'atomes de chlore possède également une charge négative pour les deux isomères et elle est plus importante dans le cas de l'isomère **a**.

IV. 1- étude de la stabilité du cluster $C_4B_2H_5Br$

Des calculs à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G et 6-311G ont été effectués sur les deux isomères du cluster *nido*- $C_4B_2H_5Br$, les résultats concernant la stabilité relative obtenus sont regroupés dans le Tableau 33. Les structures moléculaires optimisées sont montrées dans la Figure 20.

Tableau 33 : énergie totale, énergie relative et ΔE (HOMO-LUMO) des isomères **a**, **b** et **c** du cluster *nido*- $C_4B_2H_5Br$ calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

	6- $C_4B_2H_5Br$ a		1- $C_4B_2H_5Br$ b		4- $C_4B_2H_5Br$ c	
	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)
ΔE (HOMO-LUMO) (ev)	6.993	6.857	6.993	6.857	6.612	6.258
E_{tot} (ev)	-75558.74	-75622.92	-75558.52	-75622.71	-75557.40	-75621.59
E_{rel} (kcal/mol)	00	00	5.14	5.12	31.47	31.44

Les trois isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅Br ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-311G* et 6-311G. L'analyse de ces résultats indique que l'isomère **a** est le plus stable. Les différences d'énergies entre ce dernier et les autres isomères **b** et **c** sont respectivement égales à 5.14 Kcal/mol et 31.47 Kcal/mol (résultat au niveau 6-31G*). Notons que dans l'isomère **c**, l'atome de brome est lié avec l'atome de carbone.

IV. 2-Les géométries optimisées

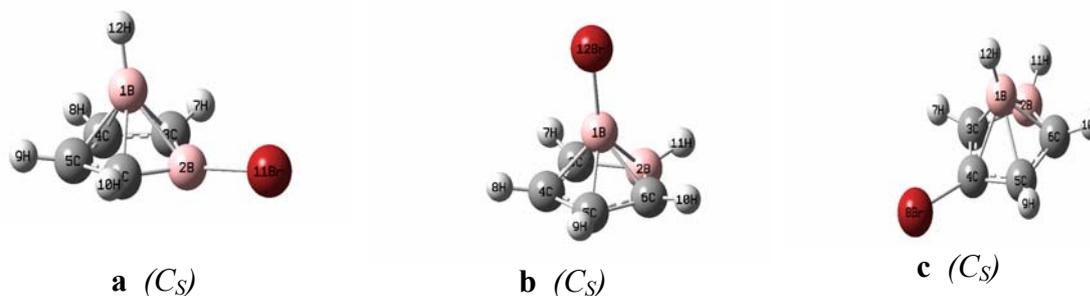


Figure 20 : structures moléculaire optimisées des trois isomères du cluster C₄B₂H₅Br

Dans le Tableau 34 sont portées les distances interatomiques en angström des trois isomères **a**, **b** et **c** du cluster *nido*-C₄B₂H₅Br. Calculées à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G, d'après ces résultats de ce Tableau nous pouvons constater que le facteur principal indiquant que l'isomère **c** est le moins stable est l'interaction déstabilisante de l'atome de brome avec l'atome de carbone, cette situation conduit à une déstabilisation de la structure de cet isomère. La préférence de l'isomère **a** sur l'isomère **b** dû à l'occupation de la position équatoriale de l'atome de brome dans ce dernier. En ce qui concerne les valeurs des distances interatomiques et les valeurs des angles obtenues dans nos calculs sont proches pour les trois isomères **a**, **b** et **c**. D'après les valeurs des angles dièdres C₃-C₄-C₅-C₆ et C₅-C₆-B₂-C₄ qui sont respectivement égales à 0.00 degré, 07.97 degré pour l'isomère **a** et de 0.00 degré 06.55 degré pour l'isomère **b** et de -2.05 degré 06.35 degré pour l'isomère **c** nous constatons que ces trois isomères sont à base non plane.

Tableau 34 : Distances interatomiques en Å des trois isomères **a**, **b** et **c** du cluster $C_4B_2H_5Br$ Calculées en méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

a (C_s)			b (C_s)			c (C_s)		
Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Distances	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G
B ₁ -C _{3,6}	1.71950	1.73975	B ₁ -C _{3,6}	1.70984	1.72633	B ₁ -C ₃	1.72261	1.74700
B ₁ -C _{4,5}	1.71310	1.74358	B ₁ -C _{4,5}	1.71718	1.74354	B ₁ -C ₆	1.70486	1.72241
B ₁ -B ₂	1.86210	1.89248	B ₁ -B ₂	1.84217	1.87055	B ₁ -C ₄	1.73760	1.77456
C ₄ -C ₅	1.42257	1.42614	C ₅ -C ₄	1.42375	1.42791	B ₁ -C ₅	1.72009	1.75333
C _{4,5} -C _{3,6}	1.44448	1.45152	C _{4,5} -C _{3,6}	1.44653	1.45377	B ₁ -B ₂	1.83844	1.87057
B ₂ -C _{3,6}	1.52575	1.52251	B ₂ -C _{3,6}	1.53333	1.53393	C ₅ -C ₄	1.41981	1.42107
B ₁ -H ₁₂	1.17917	1.16828	B ₁ -Br ₁₂	1.92195	1.94245	C ₄ -C ₃	1.43561	1.43948
B ₂ -Br ₁₁	1.93608	1.96480	B ₂ -H ₁₁	1.18850	1.18258	B ₂ -C ₃	1.53608	1.53700
C _{4,5} -H _{8,9}	1.08329	1.07664	C _{4,5} -H _{8,9}	1.08373	1.07711	B ₂ -C ₆	1.52989	1.53035
C _{3,6} -H _{7,10}	1.08371	1.07713	C _{3,6} -H _{7,10}	1.08435	1.07789	C ₄ -Br ₈	1.89629	1.92595
						B ₂ -H ₁₁	1.18862	1.18271
						B ₁ -H ₁₂	1.17922	1.16854
						C ₅ -H ₉	1.08254	1.07558
						C ₃ -H ₇	1.08343	1.07676
						C ₆ -H ₁₀	1.08447	1.07800

IV. 3- Fréquences de vibration

Dans le Tableau 35 sont données les valeurs des fréquences des modes normaux de vibration des trois isomères **a**, **b** et **c** du cluster *nido*- $C_4B_2H_5Br$. L'analyse des résultats de ce Tableau montre que les fréquences des trois isomères sont réelles, indiquant qu'elles correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H obtenues dans nos calculs pour les trois isomères sont égales à 2787.05cm^{-1} , 2715.25cm^{-1} pour les deux isomères **a** et **b**, pour l'isomère **c** il existe deux valeurs sont 2713.62cm^{-1} et 2786.12cm^{-1} , en ce qui concerne les valeurs d'élongation des liaisons C-H sont situées entre 3228cm^{-1} et 3257cm^{-1} pour les trois isomères, la déformation de la cage apparaît aux alentours de 1465cm^{-1} pour les trois isomères.

Tableau 35 : Les fréquences de vibration (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol des trois isomères calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*..

fréquences (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
a (C_s)	173.9168	209.3022	316.2434	538.1464	563.8324	583.2669
	A'/1.0333	A''/0.3191	A'/5.3548	A'/1.1662	A''/6.3362	A'/5.3743
	583.6216	733.0344	768.7747	790.1626	824.9566	825.7370
	A''/1.1337	A'/20.1436	A'/7.9349	A''/8.5368	A'/44.7519	A''/0.0882
	959.8000	960.2823	985.7973	1025.1936	1038.5510	1066.2142
A'/2.6845	A''/2.4725	A''/1.3425	A'/22.3554	A'/50.6187	A''/6.5958	
	1106.7707	1126.4665	1134.2968	1294.3347	1344.8645	1413.7765
	A'/10.7095	A''/6.2223	A'/52.8045	A''/1.7652	A'/109.9561	A''/0.1498
	1465.6390	2787.0535	3234.3623	3236.9419	3245.3165	3254.8064
	A'/8.1682	A'/48.5828	A''/0.5587	A'/0.6891	A''/1.2272	A''/1.9865

La Figure 21 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les trois isomères **a**, **b** et **c** du cluster *nido*-C₄B₂H₅Br obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP au niveau 6-31G*.

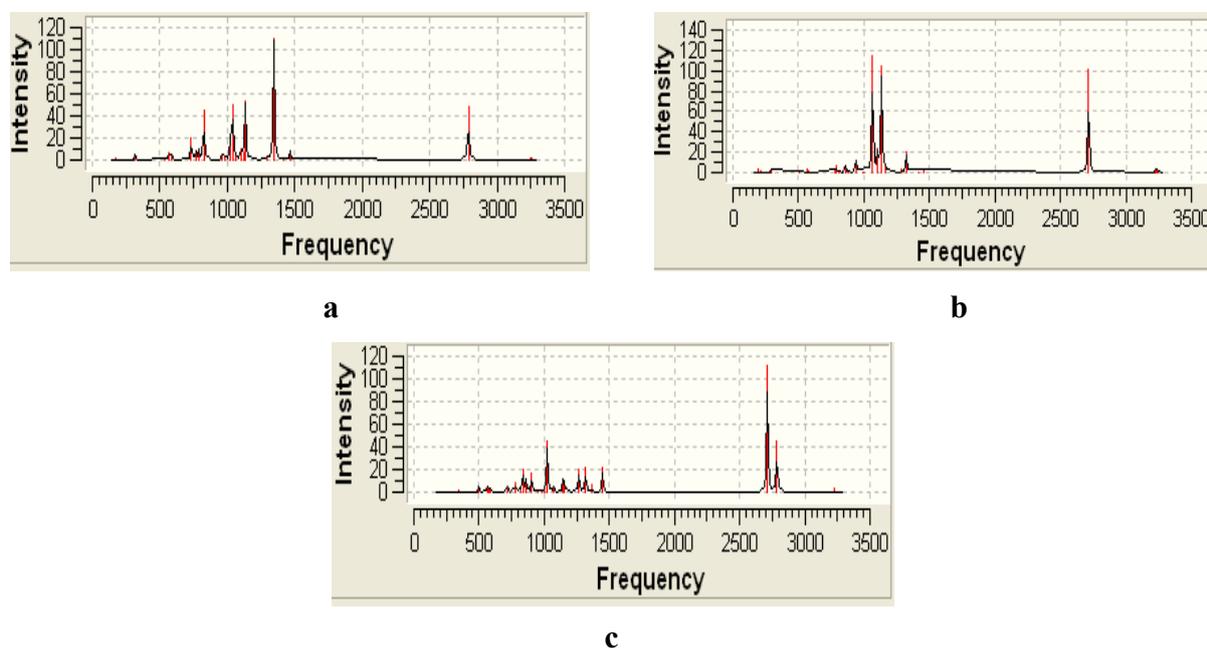


Figure 21 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des trois isomères du cluster C₄B₂H₅Br

D'après l'analyse de la Figure 21, nous remarquons que les pics les plus intenses correspondent aux valeurs de déformation de la cage dans le cas des isomères **a** et **b**, et une intensité moins importante pour l'élongation des liaisons B-H. Les pics les plus intenses dans le cas de l'isomère **c** correspondent à l'élongation des liaisons B-H, pour l'intensité des pics correspond aux valeurs d'élongation des liaisons C-H l'intensité des pics est très faible pour les trois isomères.

IV. 4-L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 36 : Charges nettes de Mulliken des trois isomères du cluster $C_4B_2H_5Br$ obtenues en méthode DFT//B3LYP aux niveaux 6-31G * et 6-311G

a (C_S)			b (C_S)			c (C_S)		
Ato- mes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Ato- mes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G	Ato- mes	B3LYP/ 6-31G *	B3LYP/ 6-311G
B ₁	0.085117	0.223851	B ₁	0.287860	-0.017498	B ₁	0.104162	0.216278
B ₂	0.256762	0.363455	B ₂	0.073979	0.495940	B ₂	0.055536	0.440274
C₃	-0.245255	-0.464906	C₃	-0.239405	-0.446338	C₃	-0.238570	-0.465720
C₄	-0.148040	-0.185720	C₄	-0.154025	-0.152889	C₄	0.031972	-0.378202
C₅	-0.148040	-0.185720	C₅	-0.154025	-0.152889	C₅	-0.153574	-0.172993
C₆	-0.245255	-0.464906	C₆	-0.239405	-0.446338	C₆	-0.241246	-0.473912
H ₇	0.162721	0.191898	H ₇	0.158603	0.184482	H ₇	0.167308	0.190673
H ₈	0.171198	0.191558	H ₈	0.174202	0.193955	Br₈	-0.083590	0.227296
H ₉	0.171198	0.191558	H ₉	0.174202	0.193955	H ₉	0.180274	0.199332
H ₁₀	0.162721	0.191898	H ₁₀	0.158603	0.184482	H ₁₀	0.156830	0.182218
Br₁₁	-0.276749	-0.085172	H ₁₁	-0.033637	-0.004292	H ₁₁	-0.032574	-0.005467
H ₁₂	0.053624	0.032205	Br₁₂	-0.206953	-0.032572	H ₁₂	0.053472	0.040224

Nous avons regroupé dans le Tableau 36 les Charges nettes de Mulliken pour les trois isomères du cluster *nido*- $C_4B_2H_5Br$ obtenues à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G, d'après l'examen des résultats de ce Tableau nous remarquons que la charge négative est distribuer entre les atomes de carbone avec une manière homogène dans le cas des deux isomères **a** et **b**, par contre elle sont non homogène dans le cas de l'isomère **c**, cette situation conduit a la déstabilisation de la structure de cet isomère, les atomes de carbone des isomères **a** et **b** possèdent des charges négatives les plus grandes. Aussi pour la charge de l'atome de brome possèdent également une charge négative mais moins importante pour les trois isomères.

V. 1- étude de la stabilité du cluster $C_4B_2H_5I$

Les calculs effectués sur les deux isomères du cluster *nido*- $C_4B_2H_5I$ à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 3-21G et 3-21G**. Le Tableau 37 résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases.

Les structures moléculaires optimisées des deux isomères de ce cluster sont représentées dans la Figure 22.

Tableau 37 : énergie totale, relative et ΔE (HOMO-LUMO) des deux isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅I calculées avec la méthode DFT/B3LYP aux niveaux 3-21G et 3-21G**

	6-C ₄ B ₂ H ₅ I (C _s) a		1-C ₄ B ₂ H ₅ I (C _s) b	
	B3LYP/3-21G	B3LYP/3-21G**	B3LYP/3-21G	B3LYP/3-21G**
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (ev)	0.163	0.163	0.217	0.217
E_{tot} (ev)	-193043.304	-193045.889	-193043.059	-193045.698
E_{rel} (Kcal/mol)	00	00	5.784	4.509

Les résultats de ce Tableau montrent que les deux isomères présentent des propriétés électroniques importantes ce résultat est confirmé par les écarts énergétiques HOMO-LUMO qui sont égales à 0.16 eV pour l'isomère **a** et 0.21 eV pour l'isomère **b**. Tandis que l'isomère **a** est le plus stable et la différence d'énergie entre ce dernier et l'isomère **b** est de 5.78 Kcal /mol

V. 2- Les géométries optimisées :

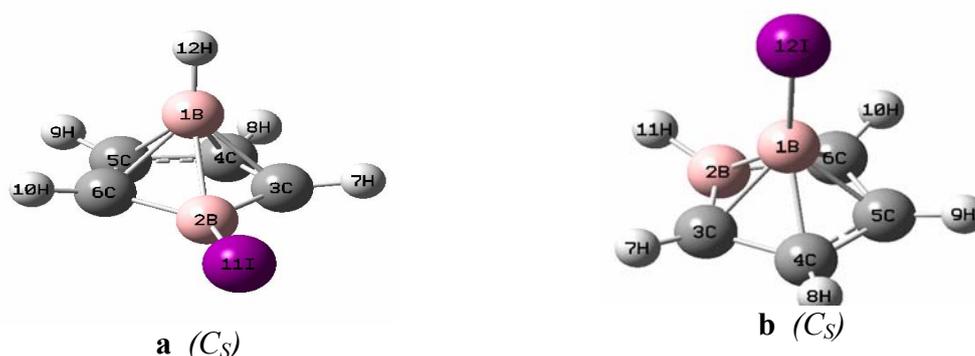


Figure 22 : structures moléculaires optimisées des deux isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅I

A partir des résultats du Tableau 38 qui porte les distances interatomiques des deux isomères du cluster *nido*.C₄B₂H₅I, nous avons constaté que les facteurs qui indiquent que l'isomère **b** est le moins stable est l'occupation de la position axiale par l'atome de l'iode cette situation conduit à la déstabilisation de la structure. Aussi les grandes distances bore-carbone qui sont comprises entre 1.74 Å et 1.77 Å indiquant que le recouvrement entre l'atome B₁ et les autres atomes de carbone est faible, les valeurs des angles sont proches pour les deux isomères. D'après les valeurs des angles dièdres C₃-C₄-C₅-C₆ et C₅-C₆-B₂-C₃ qui sont respectivement égales à 0.00 degré, 37.45 degré pour l'isomère **a** et de 0.00 degré 07.77 degré pour l'isomère **b**, nous constatons que ces deux isomères sont à base non plane.

Tableau 38 : Distances interatomiques en Å des deux isomères du cluster $C_4B_2H_5I$ calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 3-21G et 3-21G**

a (C_S)			b (C_S)		
Distances	B3LYP /3-21G	B3LYP/3-21G**	Distances	B3LYP /3-21G	B3LYP/3-21G**
B ₁ -C _{3.6}	1.75848	1.75985	B ₁ -C _{3.6}	1.74166	1.75149
B ₁ -C _{4.5}	1.77073	1.77167	B ₁ -C _{4.5}	1.75887	1.76455
B ₁ -B ₂	1.90226	1.90747	B ₁ -B ₂	1.89096	1.89597
C ₅ -C ₄	1.43137	1.43219	C ₄ -C ₅	1.43394	1.43478
C _{4.5} -C _{3.6}	1.45908	1.46020	C _{4.5} -C _{3.6}	1.46068	1.46107
B ₂ -C _{3.6}	1.53198	1.53534	B ₂ -C _{3.6}	1.54386	1.54353
B ₁ -H ₁₂	1.17222	1.17271	B ₁ -I ₁₂	2.16431	2.13332
B ₂ -I ₁₁	2.18929	2.16571	B ₂ -H ₁₁	1.18580	1.18582
C _{4.5} -H _{8.9}	1.07906	1.07618	C _{4.5} -H _{8.9}	1.07937	1.07630
C _{3.6} -H _{7.10}	1.08003	1.07704	C _{3.6} -H _{7.10}	1.08085	1.07784

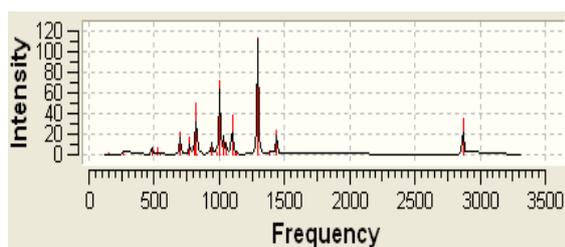
V. 3- Fréquences de vibration

Tableau 39: Les fréquences de vibration (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des deux isomères du cluster *nido*- $C_4B_2H_5I$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 3-21G

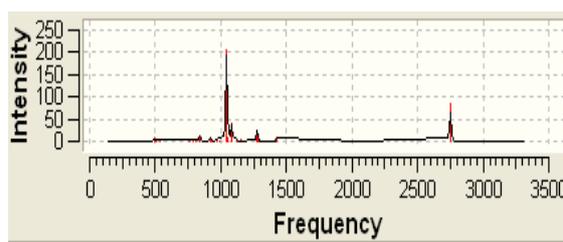
fréquences (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP/3-21G						
a (C_S)	154.3351	185.0055	261.4307	485.7505	486.5107	521.1171
	A'/1.6139	A''/0.8223	A'/2.8323	A'/0.0758	A''/5.9160	A'/6.9401
	542.8598	700.6208	772.9655	808.0483	823.5155	831.5043
	A''/0.3931	A'/20.8626	A'/15.9509	A''/8.7089	A'/49.2826	A''/0.0237
	941.5056	942.0010	980.3972	1003.3848	1031.2559	1054.8086
	A''/0.1743	A'/11.966	A''/2.3099	A'/70.9863	A'/15.9257	A''/11.3129
1097.9498	1120.1804	1131.1884	1292.8743	1293.8685	1388.5828	
A'/37.9358	A'/2.0646	A''/1.2725	A''/0.9153	A'/114.1410	A''/0.8378	
1439.1984	2868.8702	3257.7074	3261.1707	3268.6975	3281.1402	
A'/23.6323	A'/35.7884	A''/0.2132	A'/0.2245	A''/0.3566	A'/0.1556	

Dans le Tableau 39 sont regroupées les résultats des fréquences des modes normaux de vibration des deux isomères **a** et **b** du cluster *nido*- $C_4B_2H_5I$. L'analyse des résultats de ce tableau montre que les fréquences des deux isomères sont réelles, indiquant qu'elles correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H obtenues dans nos calculs pour les deux isomères sont respectivement égale à 2868.87 cm^{-1} et 2892.117 cm^{-1} , en ce qui concerne les valeurs d'élongation des liaisons C-H sont situées entre 3257 cm^{-1} et 3350 cm^{-1} pour les deux isomères, la déformation de la cage apparaît au valeurs moins de 1439 cm^{-1} pour les deux isomères.

La Figure 23 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration des deux isomères **a** et **b** du cluster *nido*- $C_4B_2H_5I$ obtenus au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP au niveau 6-31G*.



a



b

Figure 23 : Spectres théoriques des fréquences de vibration des deux isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅I

L'analyse de cette Figure 23 qui porte les spectres théoriques des fréquences de vibration des deux isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅I, nous remarquons que les pics les plus intenses correspondent aux valeurs de déformation de la cage où dans le cas de l'isomère **a** il existe plusieurs pics, pour l'intensité des pics correspond aux valeurs d'élongation des liaisons B-H est moins importante, aussi pour l'élongation des liaisons C-H l'intensité des pics est très faible.

V. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 40: Charges nettes de Mulliken des deux isomères du cluster C₄B₂H₅I obtenues en méthode DFT//B3LYP/ aux niveaux 3-21G et 3-21G**

a (C _s)			b (C _s)		
Atome	B3LYP /3-21G	B3LYP/3-21G**	Atome	B3LYP /3-21G	B3LYP/3-21G**
B ₁	0.207513	0.190576	B ₁	-0.000886	0.271953
B ₂	0.417539	0.769924	B ₂	0.569729	0.621655
C ₃	-0.518540	-0.462935	C ₃	-0.520476	-0.402550
C ₄	-0.260268	-0.186173	C ₄	-0.279320	-0.201486
C ₅	-0.260268	-0.186173	C ₅	-0.279320	-0.201486
C ₆	-0.518540	-0.462935	C ₆	-0.520476	-0.402550
H ₇	0.208446	0.137230	H ₇	0.200909	0.129448
H ₈	0.223167	0.150299	H ₈	0.224673	0.151841
H ₉	0.223167	0.150299	H ₉	0.224673	0.151841
H ₁₀	0.208446	0.137230	H ₁₀	0.200909	0.129448
I ₁₁	0.095933	-0.163404	H ₁₁	0.006951	-0.035398
H ₁₂	-0.026595	-0.073939	I ₁₂	0.172635	-0.212716

D'après l'examen des résultats du Tableau 32 qui porte les charges nettes de Mulliken pour les atomes des deux isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅I, on remarque que les atomes de carbone des deux isomères **a** et **b** possèdent des charges négatives les plus grandes. Tandis que ces charges sont proches pour les deux isomères. Aussi pour la charge de l'atome de l'iode possède également une charge négative pour les deux isomères et elle est plus importante dans le cas de l'isomère **b** (résultat au niveau 3-21G**).

VI- Etude des clusters de type $C_4B_2H_4L_2$ ($L= F, Cl, Br, I$)

VI. 1- Etude de la stabilité des quatre clusters $C_4B_2H_4F_2$, $C_4B_2H_4Cl_2$, $C_4B_2H_4Br_2$ et

$C_4B_2H_4I_2$

Dans cette partie on étudie l'effet de la substitution de deux atomes d'hydrogène avec des atomes d'halogène. Les calculs effectués sur les quatre clusters à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G, où les calculs effectués sur le cluster $C_3B_3H_4I_2$ aux niveaux 3-21G et 3-21G**. Le Tableau 41 résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases.

Les structures moléculaires optimisées des quatre clusters sont représentées dans la Figure 24.

Tableau 41 : énergie totale et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des clusters **a**, **b**, **c**, et **d** calculées en méthode DFT/ B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

	$C_4B_2H_4F_2$ a		$C_4B_2H_4Cl_2$ b		$C_4B_2H_4Br_2$ c		$C_4B_2H_4I_2$ d	
	B3LYP/ (631G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (631G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (3-21G)	B3LYP/ (3-21G**)
ΔE (HOMO-LUMO) (ev)	6.96	6.93	6.88	6.74	6.66	6.55	0.054	0.109

L'analyse des résultats de ce Tableau indique que les trois clusters **a**, **b** et **c** présentent une stabilité notable. Cette stabilité justifie par les écarts énergétiques (HOMO-LUMO) significatifs qui sont égales respectivement à 6.96 eV, 6.88 eV et 6.66 eV pour les trois clusters **a**, **b** et **c**. En ce qui concerne le cluster **d** ce dernier l'écart énergétique (HOMO-LUMO) est égale à 0.10 eV.

VI. 2-Les géométries optimisées

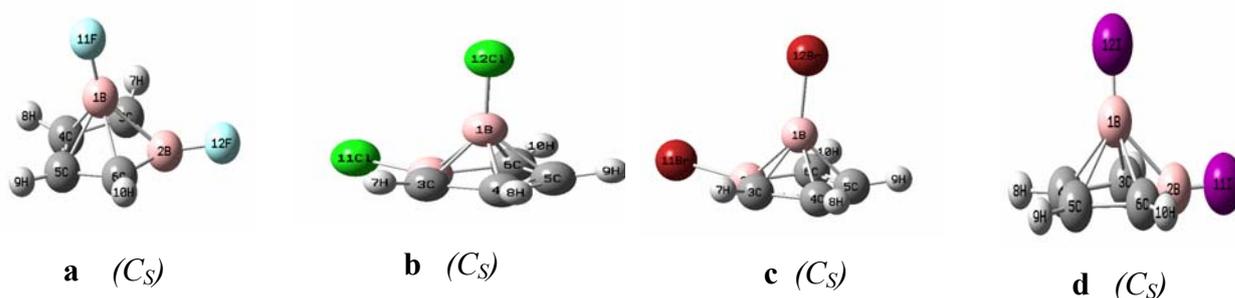


Figure 24 : Structures moléculaires optimisées des clusters **a**, **b**, **c** et **d**

Les distances interatomiques en angström des cluster **a**, **b**, **c** et **d** calculées à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride aux différentes bases sont regroupées dans le Tableau 42. A partir des résultats de ce tableau nous pouvons constater

que le facteur principal qui indique que le cluster **d** est le moins stable est les grandes distances bore-carbone ($B_1-C_{2,3}$) et ($B_1-C_{4,5}$) qui sont égale à 1.74Å et 1.75 Å Ce résultat suggère que le recouvrement entre l'atome de bore B_1 et les autres atomes de carbone est faible. Il apparaît que la distance bore-bore qui est égale à 1.90 Å dans le cas du cluster **d** est légèrement plus grand par rapport à celui des clusters **a**, **b** et **c** Ce résultat conduit à une déstabilisation de la structure du cluster **d**. Nous remarquons que les valeurs des angles sont proches pour les quatre clusters on ce qui concerne la planté des bases des quatre clusters nous constatons après avoir les résultats des angles dièdres $C_3-C_4-C_5-C_6$ et $C_5-C_6-B_2-C_3$ qui sont respectivement égales à (0.00 degré, 12.27degré),(0.0 degré, 9.31degré), (0.00 degré,8.70 degré) et (0.00 degré,9.63 degré) pour les quatre clusters **a**, **b**, **c** et **d**.

Tableau 42 : Distances interatomiques en Å pour les clusters **a**, **b**, **c** et **d** Calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

a (C_S)		b (C_S)		c (C_S)		d (C_S)	
Distances	B3LYP/ (6-31G*)	Distances	B3LYP/ (6-31G*)	Distances	B3LYP/ (6-31G*)	Distances	B3LYP/ (3-21G)
$B_1-C_{3,6}$	1.70818	$B_1-C_{3,6}$	1.71547	$B_1-C_{3,6}$	1.71507	$B_1-C_{3,6}$	1.74628
$B_1-C_{4,5}$	1.71880	$B_1-C_{4,5}$	1.71218	$B_1-C_{4,5}$	1.71391	$B_1-C_{4,5}$	1.75957
B_1-B_2	1.89521	B_1-B_2	1.87431	B_1-B_2	1.86525	B_1-B_2	1.90103
C_4-C_5	1.41905	C_4-C_5	1.42273	C_4-C_5	1.42271	C_4-C_5	1.43289
$C_{4,5}-C_{3,6}$	1.45366	$C_{4,5}-C_{3,6}$	1.44812	$C_{4,5}-C_{3,6}$	1.44713	$C_{4,5}-C_{3,6}$	1.46166
$B_2-C_{3,6}$	1.53664	$B_2-C_{3,6}$	1.52956	$B_2-C_{3,6}$	1.52784	$B_2-C_{3,6}$	1.53361
B_1-F_{12}	1.34487	B_1-Cl_{12}	1.77291	B_1-Br_{12}	1.91376	B_1-I_{12}	2.15576
B_2-F_{11}	1.34700	B_2-Cl_{11}	1.78423	B_2-Br_{11}	1.93013	B_2-I_{11}	2.18288
$C_{4,5}-H_{8,9}$	1.08354	$C_{4,5}-H_{8,9}$	1.08337	$C_{4,5}-H_{8,9}$	1.08335	$C_{4,5}-H_{8,9}$	1.07917
$C_{3,6}-H_{7,10}$	1.08414	$C_{3,6}-H_{7,10}$	1.08376	$C_{3,6}-H_{7,10}$	1.08358	$C_{3,6}-H_{7,10}$	1.07995
a (C_S)		b (C_S)		c (C_S)		d (C_S)	
Distances	B3LYP/ (6-311G)	Distances	B3LYP/ (6-311G)	Distances	B3LYP/ (6-311G)	Distances	B3LYP/ (3-21G**)
$B_1-C_{3,6}$	1.71970	$B_1-C_{3,6}$	1.72815	$B_1-C_{3,6}$	1.73057	$B_1-C_{3,6}$	1.75393
$B_1-C_{4,5}$	1.74484	$B_1-C_{4,5}$	1.73780	$B_1-C_{4,5}$	1.74043	$B_1-C_{4,5}$	1.76624
B_1-B_2	1.91729	B_1-B_2	1.89436	B_1-B_2	1.89261	B_1-B_2	1.90952
C_4-C_5	1.42251	C_4-C_5	1.42694	C_4-C_5	1.42692	C_4-C_5	1.43318
$C_{4,5}-C_{3,6}$	1.46077	$C_{4,5}-C_{3,6}$	1.45611	$C_{4,5}-C_{3,6}$	1.45469	$C_{4,5}-C_{3,6}$	1.46172
$B_2-C_{3,6}$	1.53211	$B_2-C_{3,6}$	1.52471	$B_2-C_{3,6}$	1.52512	$B_2-C_{3,6}$	1.53657
B_1-F_{12}	1.37588	B_1-Cl_{12}	1.80696	B_1-Br_{12}	1.93520	B_1-I_{12}	2.12701
B_2-F_{11}	1.38107	B_2-Cl_{11}	1.82597	B_2-Br_{11}	1.95839	B_2-I_{11}	2.16068
$C_{4,5}-H_{8,9}$	1.07678	$C_{4,5}-H_{8,9}$	1.07672	$C_{4,5}-H_{8,9}$	1.07666	$C_{4,5}-H_{8,9}$	1.07635
$C_{3,6}-H_{7,10}$	1.07723	$C_{3,6}-H_{7,10}$	1.07705	$C_{3,6}-H_{7,10}$	1.07695	$C_{3,6}-H_{7,10}$	1.07692

VI. 3-Fréquences de vibration

Tableau 43 : Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des quatre clusters calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* .

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
a (CS)	156.4833 A'/2.4195	308.7643 A''/6.7375	350.3862 A''/2.6782	363.7225 A'/3.5311	515.7219 A'/7.4152	549.7473 A'/13.9287
	581.1418 A''/0.3212	589.9288 A''/0.7598	595.7573 A'/3.8257	616.1312 A'/14.3022	805.0178 A''/1.2113	885.8749 A'/8.0229
	891.7790 A'/13.4248	918.7066 A''/7.3569	951.4610 A'/16.4144	970.6827 A''/0.3301	1049.0289 A'/0.0449	1051.1614 A''/5.0552
	1113.2488 A'/2.1776	1120.6742 A''/30.0559	1229.7334 A'/24.8722	1283.6226 A''/2.3456	1378.3476 A'/299.6691	1406.4192 A''/4.2935
	1434.0480 A'/163.193	1486.2600 A'/137.2994	3230.0041 A''/1.1397	3231.9364 A'/1.7697	3240.8827 A''/0.6171	3250.8457 A'/0.5320
fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
b (CS)	94.9804 A'/1.057	233.0387 A''/2.749	250.7643 A''/0.512	301.8171 A'/2.22	411.4731 A'/8.855	419.8893 A'/8.412
	547.7843 A'/5.346	570.4831 A''/3.416	581.0607 A''/0.586	586.2579 A'/2.742	819.3909 A''/0.497	835.5359 A'/16.018
	864.9198 A'/33.851	928.9132 A''/9.680	939.5923 A'/1.771	984.5539 A''/0.501	1032.6837 A'/13.997	1060.5864 A''/5.887
	1098.3416 A'/193.453	1110.2040 A'/8.822	1120.3713 A''/8.340	1178.1056 A'/149.234	1290.2076 A''/2.003	1346.3452 A'/139.562
	1407.7033 A''/0.15	1462.6924 A'/13.086	3236.4237 A''/0.354	3238.7994 A'/0.354	3246.6668 A''/0.024	3255.6575 A'/0.352
fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
c (CS)	61.1989 A'/0.333	201.9550 A''/1.836	215.1386 A''/0.298	262.4208 A'/3.286	312.5076 A'/0.743	329.6795 A'/2.37
	533.3637 A'/3.257	565.9066 A''/4.582	578.6706 A''/0.233	579.8243 A'/2.721	818.1120 A'/13.349	821.0206 A''/0.431
	838.1029 A'/46.016	930.5070 A''/10.870	937.8773 A'/2.850	985.4288 A''/0.621	1025.4297 A'/17.014	1061.5091 A''/6.103
	1077.0739 A'/198.724	1108.2638 A'/7.222	1119.2298 A''/4.1	1154.2560 A'/100.626	1291.0105 A''/1.741	1339.8322 A'/118.277
	1407.2125 A''/0.017	1461.9926 A'/9.977	3237.1512 A''/0.241	3240.1390 A'/0.236	3247.4926 A''/0.024	3256.0073 A'/0.476
fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (3-21G)						
d (CS)	42.7538 A'/0.1243	178.8839 A''/1.5310	188.6462 A''/0.0887	224.2310 A'/3.0728	255.6288 A'/2.0400	282.5125 A'/0.9017
	480.3644 A'/0.3103	488.6113 A''/7.8126	520.1878 A'/9.6786	533.6190 A''/0.0828	797.8934 A'/11.5734	825.1877 A'/58.0965
	826.5942 A''/0.5857	914.0954 A''/5.5519	924.2096 A'/13.9848	972.2550 A''/3.7268	1024.0107 A'/17.2623	1044.1204 A''/7.8655
	1049.8973 A'/241.062	1105.3035 A'/43.3000	1120.3786 A'/2.4040	1125.3884 A''/0.2298	1290.8565 A''/0.6648	1291.6988 A'/122.3085
	1382.5358 A''/2.0833	1435.0375 A'/28.9106	3260.8698 A''/0.1906	3264.5523 A'/0.6610	3271.3883 A''/1.7562	3282.9121 A'/0.2720

Nous portons dans le Tableau 43, les résultats des fréquences des modes normaux de vibration des quatre clusters **a**, **b**, **c** et **d**. L'analyse des résultats de ce Tableau montre que les fréquences des quatre clusters sont réelles, indiquant qu'ils correspondent à des états

stationnaires. Les valeurs d'élongation de la liaison C - H obtenues dans nos calculs pour les quatre clusters **a**, **b**, **c** et **d** sont situées dans l'intervalle [3230 cm^{-1} à 3282 cm^{-1}]. La déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1486 cm^{-1} .

La Figure 25 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les quatre clusters **a**, **b**, **c** et **d** obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP au niveau 6-31G* .

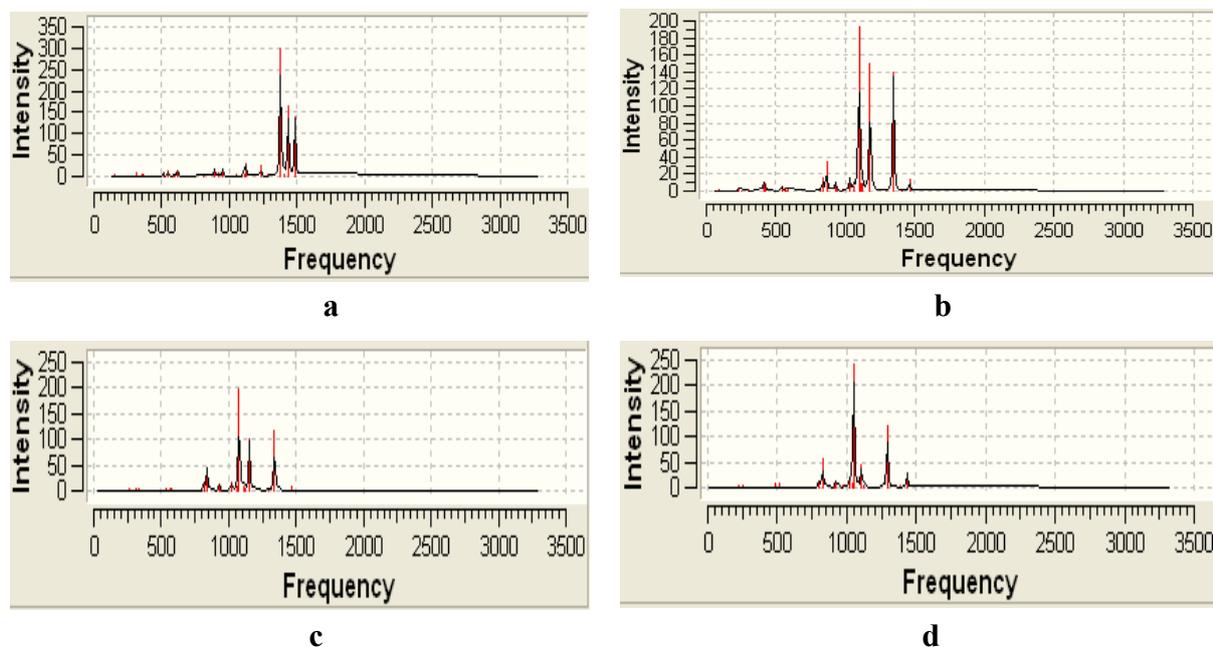


Figure 25: Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des quatre clusters **a**, **b**, **c** et **d**

D'après l'analyse de la Figure 25 qui porte les spectres théoriques des fréquences de vibration IR des clusters **a**, **b**, **c** et **d** obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G nous avons remarqué que les valeurs d'intensités les plus élevées des pics correspondent à la déformation de la cage où dans le cas des clusters **c** et **d** on remarque un décalage des pics vers la gauche du spectre, aussi pour l'élongation des liaisons C-H leurs intensité est très faible

VI. 4-L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 44: Charges nettes de Mulliken des quatre clusters **a**, **b**, **c** et **d** Calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G*et 6-311G.

a (C_s)		b (C_s)		c (C_s)		d (C_s)	
atomes	B3LYP/ (631G*)	atomes	B3LYP/ (6-31G*)	atomes	B3LYP/ (631G*)	atomes	B3LYP/ (3-21G)
B ₁	0.344916	B ₁	0.200499	B ₁	0.276631	B ₁	-0.010716
B ₂	0.350098	B ₂	0.166640	B ₂	0.271803	B ₂	0.413698
C₃	-0.296413	C₃	-0.240885	C₃	-0.250399	C₃	-0.537229
C₄	-0.162239	C₄	-0.147934	C₄	-0.152219	C₄	-0.273175
C₅	-0.162239	C₅	-0.147934	C₅	-0.152219	C₅	-0.273175
C₆	-0.296413	C₆	-0.240885	C₆	-0.250399	C₆	-0.537229
H ₇	0.158181	H ₇	0.171685	H ₇	0.172099	H ₇	0.216423
H ₈	0.171453	H ₈	0.181310	H ₈	0.181290	H ₈	0.231679
H ₉	0.171453	H ₉	0.181310	H ₉	0.181290	H ₉	0.231679
H ₁₀	0.158181	H ₁₀	0.171685	H ₁₀	0.172099	H ₁₀	0.216423
F₁₁	-0.200856	Cl₁₁	-0.176973	Br₁₁	-0.260174	I₁₁	0.118967
F₁₂	-0.236123	Cl₁₂	-0.118519	Br₁₂	-0.189801	I₁₂	0.202657
a (C_s)		b (C_s)		c (C_s)		d (C_s)	
atomes	B3LYP/ (6-311G)	atomes	B3LYP/ (6-311G)	atomes	B3LYP/ (6311G)	atomes	B3LYP/ (3-21G**)
B ₁	0.502532	B ₁	0.146470	B ₁	-0.003078	B ₁	0.232006
B ₂	0.730346	B ₂	0.590121	B ₂	0.434433	B ₂	0.787499
C₃	-0.484338	C₃	-0.438007	C₃	-0.434305	C₃	-0.450516
C₄	-0.187207	C₄	-0.152969	C₄	-0.147474	C₄	-0.190372
C₅	-0.187207	C₅	-0.152969	C₅	-0.147474	C₅	-0.190372
C₆	-0.484338	C₆	-0.438007	C₆	-0.434305	C₆	-0.450516
H ₇	0.196400	H ₇	0.205977	H ₇	0.200745	H ₇	0.143337
H ₈	0.198416	H ₈	0.204332	H ₈	0.201081	H ₈	0.158278
H ₉	0.198416	H ₉	0.204332	H ₉	0.201081	H ₉	0.158278
H ₁₀	0.196400	H ₁₀	0.205977	H ₁₀	0.200745	H ₁₀	0.143337
F₁₁	-0.315837	Cl₁₁	-0.224120	Br₁₁	-0.010155	I₁₁	-0.145399
F₁₂	-0.363582	Cl₁₂	-0.151138	Br₁₂	-0.061294	I₁₂	-0.195560

Dans le Tableau 44 sont regroupées les charges nettes de Mulliken pour les quatre clusters d'après l'analyse des résultats de ce tableau on remarque que les atomes de carbone des quatre clusters possèdent des charges négatives les plus grandes aussi pour les atomes des halogènes Tandis que ces charges sont augmentent selon l'ordre suivant Br, Cl, F.

VII- Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires des clusters étudiés dans la deuxième partie

Les diagrammes des orbitales moléculaires obtenus à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G* sont montrés sur la Figure 26. La variation des niveaux d'énergies des clusters étudiés à ceux du *nido*-C₄B₂H₆.

Nous remarquons des proximités entre ces diagrammes. Une augmentation notable de l'énergie de l'orbitale HOMO des deux isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅I, aussi une augmentation remarquable pour l'énergie de l'orbitale HOMO du cluster *nido*-C₄B₂H₄I₂. Cependant une diminution de l'énergie de la HOMO est enregistrée pour les clusters *nido*-C₄B₂H₅Cl et *nido*-C₄B₂H₄Cl₂. On ce qui concerne l'énergie de l'orbitale LUMO des clusters étudiés nous remarquons une diminution pour les isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅Cl, aussi pour le cluster *nido*-C₄B₂H₄Br₂. Tandis que, l'écart énergétique HOMO/LUMO dans le cas des clusters **B, C, D, E, F, G, J, H, K, L** et **M**, est assez important traduisant une bonne stabilité de ces clusters. On remarque une diminution très importante de L'écart énergétique HOMO/ LUMO dans le cas des deux isomères du cluster *nido*-C₄B₂H₅I aussi pour le cluster *nido*-C₄B₂H₄I₂. La localisation des orbitales moléculaire des clusters étudiés dans cette partie est montrée dans la Figure 27.

Les orbitales de ces clusters sont visualisées par le logiciel Gaussview, et le pourcentage de la contribution des orbitales atomiques des halogènes dans la HOMO des clusters étudiés est calculé à l'aide de ADF 2006 en anglais (*Amsterdam Density Functional*), l'analyse de cette figure confirme les résultats concernant les diagrammes des OM des clusters étudiés où nous remarquons une contribution très importantes des OA de l'atome de l'iode dans la HOMO ce qui conduit à la déstabilisation de cette orbitale donc la diminution de l'écart énergétique HOMO-LUMO.

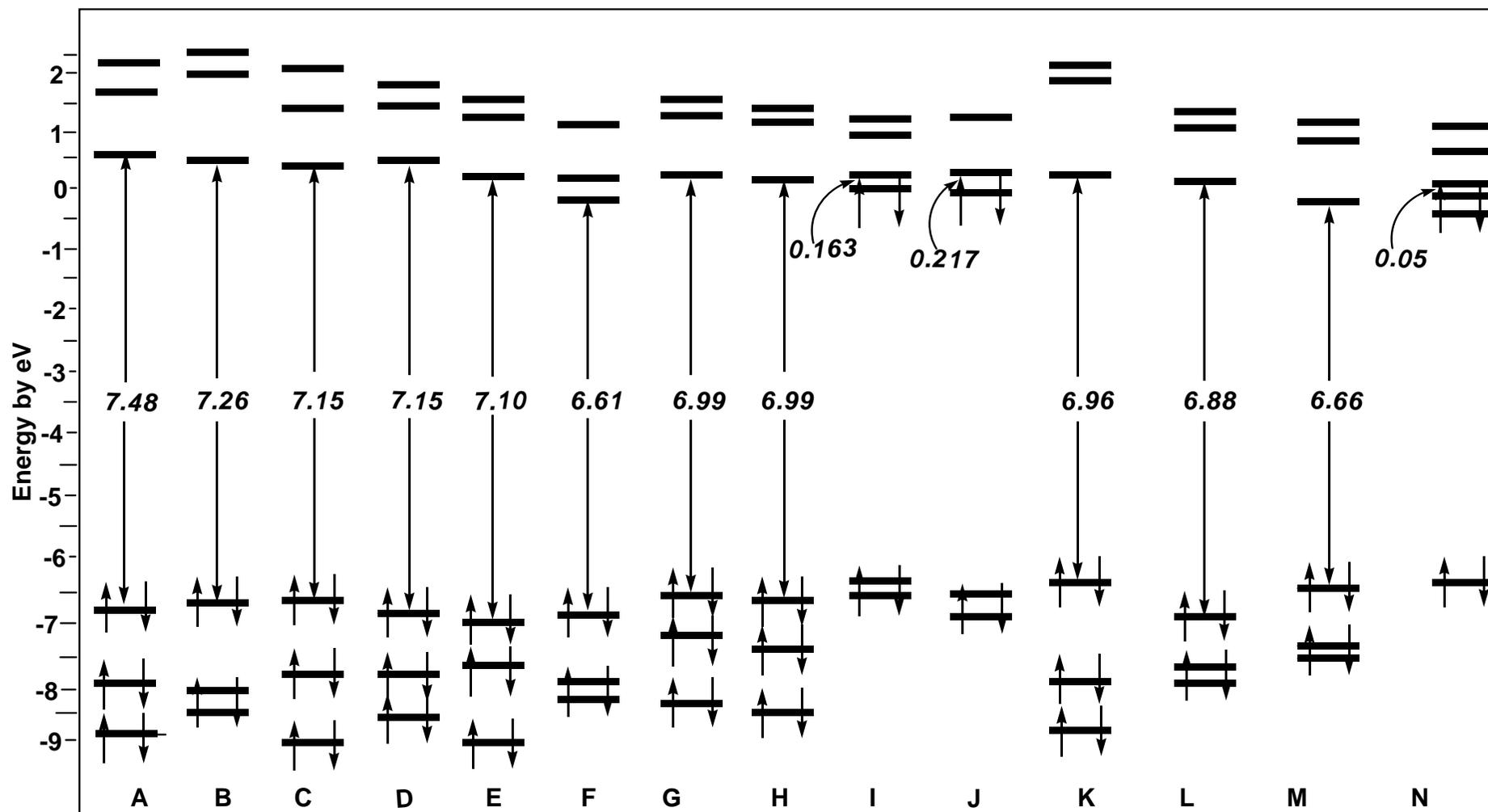


Figure 26 : Diagrammes des orbitales moléculaires des clusters $C_4B_2H_6$ (A), $6-C_4B_2H_5F$ (B), $1-C_4B_2H_5F$ (C), $6-C_4B_2H_5Cl$ (D), $1-C_4B_2H_5Cl$ (E), $4-C_4B_2H_5Br$ (F), $6-C_4B_2H_5Br$ (G), $1-C_4B_2H_5Br$ (H), $6-C_4B_2H_5I$ (I), $1-C_4B_2H_5I$ (J), $1,6-C_4B_2H_4F_2$ (K), $1,6-C_4B_2H_4Cl_2$ (L), $1,6-C_4B_2H_4Br_2$ (M), $1,6-C_4B_2H_4I_2$ (N) obtenus par la méthode DFT au niveau 6-31G*

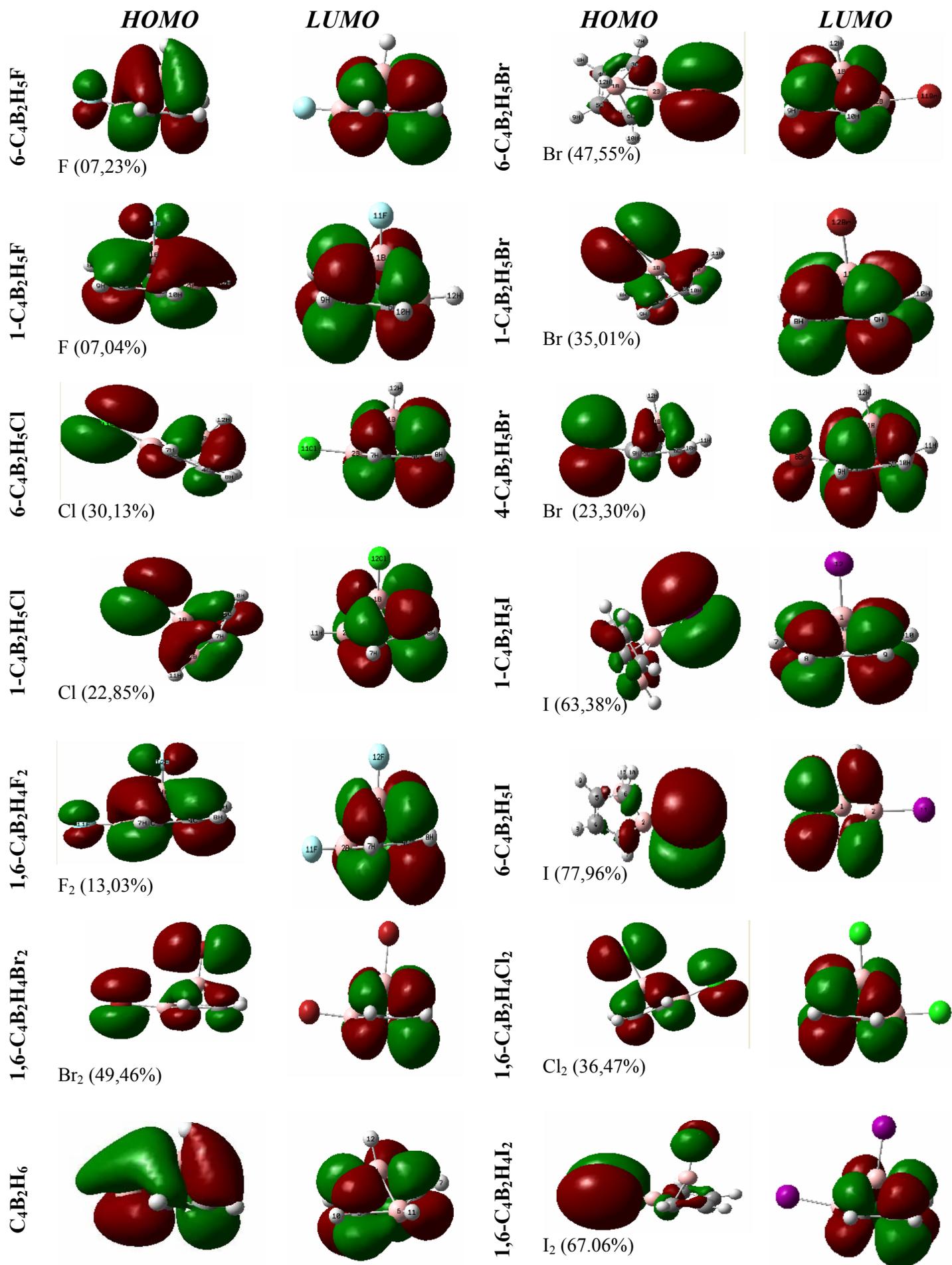


Figure 27 : localisation des orbitales **HOMO- LUMO** des différents clusters obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G*

Bibliographie

Bibliographie

- [1] A. Stock, Hydrides of Boron and Silicon, *Cornell University Press*, Ithaca, New York, **1933**.
- [2] J. H.C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1949**,46, 268
- [3] J. H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. London. Ser.*, **1954**, A224, 336
- [4] J. H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. London. Ser.*, **1954**, A224, 336
- [5] R. N. Grimes, *J. Organomet. Chem*, 1999, 1, 581.
- [6] (a) N.S. Hosmane, J. A. Maguire, *J. Organomet. Chem*, 2000, 10, 614-615. (b) R. N. Grimes, F. N. Abel, E. G. A. Stone, G. Wilkinson, (Eds) *Comprehensive Organometallic Chemistry II, vol 1*, Pergamon Press, Oxford, England, **1995**, 373- 430 ;(c) A. Saxena, N. S. Khsmane, *Chem. Rev*, **1993**, 93, 1081.
- [7] A. Stock, *Suomen. Kemistilehti*, **1943**, 16A, 75-77
- [8] B. Stibr, *Chem. Rev*, **1992**, 92, 225-250.
- [9] (a) T. Dodge, M. A. Curtis, J. M. Russell, M. Sabat, M. G. Finn, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc*, 122, **2000** 10573; (b) C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1984**, 290.
- [10] R. N. Grimes, *Collect. Czech. Chem. Commun*, 67, **2002**, 728.
- [11] (a) I. H. Hall, E. E. Tolmie, B. J. Barnes, M. A. Curtis, J. M. Russell, M. G. Finn, R. N. Grimes, *Appl. Organometal. Chem*, 14, **2000**, 108; (b) I. H. Hall, C.B. Lackey, T. D. Kistler, R. W. Durham, J. M. Russell, R. N. Grimes, *Anticancer Res*, 20, **2000**, 2345; (c) M. F. Hawthorne, *Angew. Int. Ed*, 32, **1993**, 950; (d) A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F. G. Rong, R. F. Borth, I. M. Codogni, J. G. Wilson, *Chem.*, 98, **1998**, 1515.
- [12] INRS, *fiche toxicologie N^o 188 édition 1997*.
- [13] E. Donald, Williams, *Net Atomic Charge and Multipole Models for the Ab initio Molecular Electric Potential*, **1991**, 219-271.
- [14] David Feller and Ernest. R. Davidson, *Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions*, **1990**, 1-43.
- [15] (a) S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. London*, **1950**, A200, 542; (b) S. F. Boys, Bernardi. F, *Molec. Phys.* **1970**, 19, 553.
- [16](a) Slater. *J. C. Phys. Rev*, **1930**, 36, 57; (b) *Ibid*, **1930**, 42, 33.
- [17] P. Chaquin, *Manuel de la Chimie Théorique Application à la Structure et à la Réactivité en Chimie Moléculaire*. Ellipses, Paris .**2000**.

- [18] Steven., Bachrach, *Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics*, **1994**, 171-227.
- [19] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Amer. Chem. Sec.*, **1963**, 85, 1202
- [20] J. Rodney, Bartlett and John. F, Stanton, *Applications of Post- Hartree- Fock Methods A Tutorial*, **1994**, 65-169.
- [21] G. Frenking, I. Antes, M. Boehme, S. Dapprich, A, W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, F. V. Sergei yboishchikov, *Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds Scope and Limitations*, **1996**, 63- 143.
- [22] J. Libero, Bartolotti , K. Flurchick, *An Introduction to Density Functional Theory*. **1995**, 187-216.
- [23] F. Matthias Bickelhaupt, E. J. Baerends, Kohn-Sham *Density Functional Theory Predicting and Understanding Chemistry*, **2000**, 1- 86.
- [24] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev*, **1988**, A38, 3098; (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys*, **1997**, 107, 8554; (c) H. L. Schnider, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108 9624.
- [25] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev*, **1988**, B37, 785.
- [26] F. Rabiolle, *Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse*, **2000**.
- [27] D. A. Vito, *Thèse de Doctorat de L'université de Genève*, **2003**.
- [28] B. James, Anderson, *Quantum Monte Carlo : Atoms, Molécules, Clusters, Liquids and Solides*, **1999**, 132- 182
- [29] J. P. James, Stewart, *Semi- empirical Molecular Orbital Methods*, **1990**, 45-81.
- [30] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1988**, 5eme Edition, 1052.
- [31] F. A. Cotton, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1966**, 20,389.
- [32] (a) *Transition Metal Clusters*, B. F. G. Johnson, Ed, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1980**. (b) D. M. P. angos, D. J. Walas, *Introduction to clusters Chemistry*, Prentice–Hall, Inc, Englewood, N. J. Cliffs, **1990**.
- [33] M.L. McKee, W. N. Lipscomb, *Inorg .Chem*, **1982**, 21, 2846
- [34] N. N. Greenwood, *Chem. Soc. Rev*, **1992**, 21, 49-57.
- [35] A. Stock, *Suomen Kemistilehti*, **1943**, 16A, 75-77.
- [36] R. B. King, *Chem. Rev*, **2001**, 101, 1119-1152.
- [37] W. H. Eberhardt, B. Jr. Crawford, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys*, **1954**, 22, 989-1001
- [38] <http://nobelprizes.com/nobel/chemistry/chemistry.html>
- [27] C. J. Dian , A. J. Downs, G. S. Laurenson, D. W. H. Rankin , *J .Chem. Soc, Dalton Trans*, **1981**, 472.

- [39] B. Stibr, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 225-250.
- [40] (a) W. N. Lipscomb, *Science*, **1966**, 153, 373-378. (b) L. Pauling, S. Weinbaum, *Z. Kristallogr.* **1934**, 87, 181-182.
- [41] V. I. Bregadze, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 209-223.
- [42] For an extensive review of carboranes other than C₂B₁₀H₁₂.
- [43] J. Plešek, T. Jelínek, B. Stibr, S. Hermánek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 348-349.
- [44] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446-452.
- [45] (a) D. Grafstein, J. Dvorak, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1128-1133. (b) S. Papetti, T. L. Heying, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 2295.
- [46] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446, R. N. Grimes, *Acc. Chem. Res.*, **1978**, 11, 420
- [47] M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1148. R. Hoffmann, (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 711.
- [48] K. Wade, *Transition Metal Clusters*, B. F. G. Johnson, (Ed), John Wiley & Sons, Inc: New York, **1981**, 193.
- [49] T. A. Albright, J. K. Burdett and M. H. Whangbo, *Orbital Interaction in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1985**, 299.
- [50] (a) J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 6305, (b) J. W. Lauher, *Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 2604. (c) J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1521. (d) J. W. Lauher, catalysis, **1980**, 66, 273.
- [51] (a) R. B. King, D. H. Rouvray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 7834, (b) R. B. King, *Chemical Application of Topology and graph theory*, Elsevier Amsterdam, **1983**, 99.
- [52] (a) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1251, (b) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1257, (c) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1627. (d) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 4209.
- [53] (a) W. N. Lipscomb, *Science*, **1966**, 153, 373. (b) T. A. Halgren, I. M. Peppermint, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1248. (c) D. A. Dixon, D. A. Klier, T. A. Halgren, J. H. Hall, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6226. (d) D. A. Klier, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 166. (e) R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 6781. (f) D. A. Kleier, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1312, M. L. McKee, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 765.
- [54] (a) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1987**, 60. (b) R. Fournier,

- S.B. Sinnott, E. Deprison, *J. Chem. Phys.*, **1962**, 97, 4149. (c) K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 5672. (d) A. A. Shvartsburg, B. Lui, M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 4517.
- [55] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, prentice Hall, Englewood Cliffs.N.J.**1990**.
- [56] J. F. Halet, G. Jaouen, M. McGlinchey, J. Y. Saillard, *l'actualité Chimique*, **1985**,23.
- [57] P. V. R. Schleyer, G. Subramanian, H. Jiao, K. Najafian, R. Hofmann., *Royal .Soc. Chem.* **1997**, 21, 3.
- [58] J. Jaballas, T. P. Onak, *J. Organometal*, **1998**, 550, 101.
- [59] R. Schaffer, Q. Johnson, G. S. Smith, *Inorg. Chem*, **1965**, 4, 917.
- [60] J. Bragin, D. S. Urevig, M. J. Diem, *Raman Spectr*, **1982**, 12, 86.
- [61] W. Preetz, R. E. Williams, *Inorg. Chem*, **1994**, 33, 5471.
- [62] T. A. Halgren, I. M. Pepperberg, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1248.
- [63] W. Siebert, C. J. Maier, A. Maier, P. Greiwe, M. J. Bayer, M. Hofmann, H. Pritzkow, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 75, No. 9, pp. 1277–1286, **2003**.
- [64] P. V. R. Scheyer, K. Najafian, *Inorg. chem*, **1998**, 37, 3454-3470
- [65] R. A. Beaudet, R. L. Poynter, *J. Chem. Phys*, **1970**, 53, 1899.
- [66] M. L. McKee, *J. Phys. Chem*, **1991**, 95, 9273.
- [67] L. A. Leitea, S. S. ABukalov, I. A. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1989**, 2263.
- [68] R. A. Beaudet, *advances in boron and the boranes* , J. F. Liebman, A. Greenberg, A. Williams Greenberg, R. E. Williams, *Eds.VCH New York*, **1988**, 417-473
- [69.70] M. L. Mckee, *J. Chem. Phys*, **1991**, 95, 9273-9278
- [71] P. V. R. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem*, 37, **1998**, 3454.
- [72] A. Salam, M. S. Deleuze, J. P. François, *Chem. Phys*, 271, **2001**,17-30.
- [73] R. W. Jotham, D. J. Reynolds, *J. Chem. Soc, A*, **1971**, 3181.
- [74] R. A. Beaudet, R L. Poynter, *J. Chem. Phys*, 43, **1965**, 2166.
- [75] (a) K.Wade, *J. Chem. Soc Chem Comm*, **1971**, 792, (b) K.Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*, 18, **1976** 1.
- [76] P. V. R. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem*, 37, **1998**, 3454.
- [77] E. D. Jemmis, G. Subramanian, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc*, 114, **1992**, 1481-1483.
- [78] A. Salam, M. S. Deleuze, J. -P. François, *Chem. Phys*, 271, **2001**, 17-30.
- [79] M. L. Mckee, *J. Am. Chem. Soc*, 110, **1988**, 5317.
- [80] R. E. Williams, F. J. Gerhart, *J. Am. Chem. Soc*, 87, **1965**, 3531.
- [81] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Radiochem*, 18, **1976**, 67.

- [82] R. A. Beudet, In *Advances in boron and the boranes*, J. F. Liebman, A. Greenberg, R.E. Williams, Eds, *VCH Publishers, New York*, **1988**, 417-473.
- [83] M. Azayez, N. S. Lokbani Azzouz, *communication soumise aux 7^{ème} journées de Chimie Théorique (JCT7)*, Taghit, Novembre **2005**.
- [84] L. A. Leites, *Chem. Rev*, **92**, **1992**, 279.
- [85] Y. Nie, H. Pritzkow, H. Wadepohl, W. Siebert, *J. Orgaom. Chem*, **690**, **2005**, 4531–4536
- [86] Y. Nie, H. Pritzkow, W. Siebert, *Inorg. Chem*, **2004**, 2425-2433.
- [87] Y. Nie, H. Pritzkow, C. Hu, T. Oeser, Be. Bach, T. Müller, W. Siebert, *Angew. Chem*, **2005**, *117*, 638-640; *Angew. Chem. Int. Ed*, **2005**, *44*, 632- 634.
- [88] Y. Nie, S. Schwiegk, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Inorg. Chem*, **2004**, 1630.

Conclusion générale

Conclusion générale.

Ce travail a trait à une étude de la structure électronique des clusters boranes et carboranes de type *closo* et *nido* de formule générale $B_nH_n^{-4}$, $B_nH_n^{-2}$, *nido*- $C_2B_3H_5^{-2}$, *closo*- $C_2B_nH_n$, et *nido*- $C_nB_{6-n}H_6^{n-4}$, ainsi qu'à l'effet de l'halogénéation des clusters *nido* de formule $C_nB_{6-n}H_5L^{4-n}$ et $C_nB_{6-n}H_5L_2^{4-n}$ ($n=3, 4$ et $L= F, Cl, Br, I$). L'étude des différentes propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G, a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Les calculs concernant l'optimisation des géométries des clusters *closo* et *nido* $B_nH_n^{-4}$ ($n = 5, 6$) et $B_nH_n^{-2}$ ($n = 6, 7$) ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus et les résultats expérimentaux, notons que les longueurs des liaisons dans le cas des clusters *nido* sont légèrement plus grand que celles rencontrées dans les clusters *closo* à cause de l'ouverture de la cage. Les charges nettes de Mulliken sont plus importantes dans le cas des clusters *nido*. Pour les spectres des fréquences de vibration, nous avons remarqué un décalage des pics vers la gauche du spectre dans le cas des clusters *nido*.
- Les résultats concernant la stabilité relative des isomères des clusters carboranes *closo*- $C_2B_nH_n$, *nido*- $C_2B_3H_5^{-2}$ et les *nido*- $C_nB_{6-n}H_6^{n-4}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) identifiés selon les différentes positions des atomes de carbone où l'isomère le plus stable est celui qui présente le minimum de contacts carbone-carbone, aussi les atomes de carbone préfèrent les positions équatoriales. Les atomes de carbone présentent les charges les plus négatives à cause de l'électronégativité de l'atome de carbone par rapport à celle du bore, ceci est en accord avec la règle de stabilité des charges topologiques. Pour les spectres théoriques de vibration, nous avons obtenu des pics intenses correspondant aux élongations des liaisons B-H et le spectre le plus simple est celui qui correspond à la symétrie la plus élevée. Les diagrammes orbitales obtenus au moyen de calcul DFT / B3LYP au niveau 6-31G* montré que l'écart énergétique HOMO-LUMO est important pour tous les clusters, tandis que la diminution de l'énergie de la HOMO et de la LUMO selon l'ordre croissant des atomes de carbone substitués. Les fréquences de vibration sont toutes réelles pour tous les clusters ce qui implique qu'ils sont présentent des états stationnaires.
- L'étude de l'effet de l'halogénéation pour les deux isomères les plus stables des clusters carboranes $C_3B_3H_6^-$ et $C_4B_2H_6$ a montré que l'isomère le plus stable

correspond à l'occupation de la position équatoriale par l'halogène. Les diagrammes orbitaux obtenus au moyen des calculs DFT/B3LYP au niveau 6-31G* ont montré que l'écart énergétique HOMO-LUMO est moins important dans le cas des clusters ($C_3B_3H_5I^-$, $C_3B_3H_5I_2^-$, $C_4B_2H_4I$, $C_4B_2H_4I_2$) expliquée par la forte contribution de l'iode au niveau de la HOMO, où cette contribution déstabilise la HOMO ce qui augmente son énergie. Cette déstabilisation conduit à la diminution de l'écart énergétique HOMO-LUMO. Le pourcentage de la participation des OA des halogènes dans les orbitales moléculaires des clusters étudiés confirme ce résultat. En ce qui concerne les valeurs des fréquences théoriques de vibration, elles sont toutes réelles indiquant que ces clusters correspondent à des états stationnaires ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle.

Abréviations

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

HF : Hartree-Fock

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

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

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

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

PES : Théorie des Paires d'électrons de Squelette.

EVC : Electrons de Valence du Cluster.

OM : Orbitale Moléculaire

OA : Orbitale Atomique

OF : Orbitale Frontière

CTC : charge totale du cluster (*de l'anglais Cluster-Only Total Charge*)

Résumé :

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude de la structure électronique des composés *nido*-boranes, de leurs dérivés et l'effet de l'halogénéation des carboranes de formule générale $C_nB_{6-n}H_6^{4-n}$ / $n=3, 4$. Avec différents niveaux de calculs théoriques.

Nous avons abordé en premier lieu l'étude de la structure électronique des composés *nido* et *closo* $B_nH_n^{-4}$ ($n = 5, 6$) et $B_nH_n^{-2}$ ($n = 6, 7$). Les calculs concernant l'optimisation de géométrie ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus et les résultats expérimentaux, notons que les longueurs des liaisons dans le cas des clusters *nido* sont légèrement plus grandes que celles rencontrées dans les clusters *closo* à cause de l'ouverture de la cage. Par la suite nous avons étudié la structure électronique des isomères des clusters *nido*- $C_nB_{6-n}H_6^{n-4}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) identifiés selon les différentes positions des atomes de carbone où l'isomère le plus stable est celui qui présente le minimum de contacts carbone-carbone, aussi les atomes de carbone préfèrent les positions équatoriales. Une étude est effectuée sur les deux isomères les plus stables des clusters $C_3B_3H_6^-$ et $C_4B_2H_6$ est l'effet de l'halogénéation sur la cage. Nos calculs montrent que l'isomère le plus stable correspond à l'occupation de la position équatoriale par l'halogène. Les valeurs des fréquences théoriques de vibration, elles sont toutes réelles indiquant que ces clusters correspondent à des états stationnaires ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle.

ملخص:

إن الهدف من هذا البحث هو الدراسة النظرية لمركبات البوران من نوع كلوزو و نيدو ومشتقاتها (الكربوران) ذات الصيغة العامة $C_nB_{6-n}H_6^{4-n}$ / $n=1, 2, 3, 4$ بالإضافة إلى تأثير الهلجنة على هيكل الجزيء للإشارة فإن عملية الهلجنة تمت بالنسبة للمركبات الأكثر استقراراً لـ: $C_3B_3H_6^-$ و $C_4B_2H_6$ في البداية قمنا بدراسة مختلف الخصائص الإلكترونية للمركبات نيدو و كلوزو ذات الصيغة $B_nH_n^{-4}$ ($n = 5, 6$) et $B_nH_n^{-2}$ ($n = 6, 7$) أين أظهرت الدراسة أن أبعاد المركبات نيدو أكثر من نظيرتها كلوزو وذلك بسبب انفتاح الهيكل. ثم قمنا بدراسة مركبات الكربوران ذات الصيغة العامة $C_nB_{6-n}H_6^{n-4}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) وقد أثبتت دراسة تحسين الهيئة أن مركب الكربوران الأكثر استقراراً هو لذي تكون فيه ذرات الكربون أقل تجاوراً. وقد لاحظنا أن الموضع المستوي هو المفضل لذرة الكربون، أما ما تعلق بتأثير الهلجنة على المركبات السالفة الذكر فقد أثبتت الدراسة أن المركب المهلجن يكون أكثر استقراراً حين يشغل الهالوجان الموضع المستوي بالنسبة للخصائص الاهتزازية للمركبات المدروسة في هذا البحث فقد أكدت ثبات هذه المركبات.