



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABBES LAGHROUR DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département Sciences de la matière

N° de série :

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité: Chimie.

Option : chimie des matériaux

**Etude de la Structure Electronique
des Composés de formule générale
 $E_n B_{6-n} H_6^{2n-4}$ / $E=N$ et $n=1,2,3$ et 4**

Réalisé par :

Takieddine Nouar

Dirigé par :

Dr: Benyza Nabil

Allouche Fatima

MCB. U- de khenchela

Président

Hezil Nawel

MCA. U- de khenchela

Examineur

Benyza Nabil

MCB. U- de khenchela

Rapporteur

Présenté le :/06/2023

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire LCIP de l'Université de kenchela, dirigé par Mr. Dr. Nabil benyza, Maître de conférences à l'Université de Khenchela

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 Dr Allouche Fatima, Maître de conférences à l'Université de Khenchela, qui me fait l'honneur de présider le jury d'examen de mon mémoire.

Je remercie Dr Hezil Nawel, Maître de conférences à l'Université de Khenchela de m'avoir honoré par sa présence à ce jury d'examen pour juger le travail réalisé.

Sommaire

Remerciements

Sommaire

Listes des tableaux et figures

Introduction générale...../

Premier Chapitre: Les méthodes quantiques

I.- les méthodes ab-initio.....4

I.1-l'approximation relativiste.....5

I.2- l'approximation de bore Oppenheimer.....5

II - la méthode Hartree Fock (HF).....7

III- les fonctions des bases.....9

IV- l'analyse de population de Mulliken.....10

V - la méthode post-Hartree Fock.....11

VI- méthode des pseudo potentiels de coeur.....12

VII- la méthode de la fonctionnelle de la densité.....12

VIII-méthode Extended Huckel.....14

IX – les méthodes semi – empirique.....15

Deuxième chapitre : Clusters boranes et carboranes

I- les clusters.....17

II- les boranes et carboranes.....17

II. 1- les boranes.....17

II. 2- les carboranes.....18

III- Géométries des clusters boranes.....19

III .1-les clusters boranes $B_nH_n^{-2}$20

III. 2 – les clusters nido $B_nH_n^{-4}$20

III. 3- les clusters arachno B_nH_{n+6} et hypho B_nH_{n+8}20

IV -la théorie *PSEP*.....21

IV.1- Extension de cette théorie aux clusters mixtes et organométallique.....22

IV.2- limites et extensions de la théorie *PESP*.....23

V - notion générale des règles de comptage électronique.....23

V.1 – la règle de comptage électronique des modèles localisés.....24

V.2 – la règle de comptage électronique des modèles délocalisés.....25

Introduction générale

Troisième chapitre :

Étude de la structure électronique pour les clusters $E_nB_{13-n}H_{13}^{2n-2}$ / $E=N$ et $n=1, 2, 3$ et 4

I – Etude des clusters nido- $NB_5H_6^{-2}$.

I-1- étude de la stabilité des clusters	28
I-2- géométries optimisés.....	29
I-3-fréquences de vibration.....	30
I-4-l'analyse des charges Mulliken.....	31

II – Etude des clusters nido- $N_2B_4H_6$

II-1- étude de la stabilité des clusters	32
II-2-géométries optimisés.....	32
II-3-fréquences de vibration.....	33
II-4-l'analyse des charges Mulliken.....	35

III – Etude des clusters nido- $N_3B_3H_6^{+2}$.

III-1- étude de la stabilité des clusters	35
III-2- géométries optimisés.....	36
III-3-fréquences de vibration.....	38
III-4-l'analyse des charges Mulliken.....	40

Etude des clusters nido- $N_4B_4H_6^{+4}$.

IV-1- étude de la stabilité des clusters	41
IV-2- géométries optimisé	41
IV-3-fréquences de vibration.....	42
IV-4-l'analyse des charges Mulliken.....	44
Conclusion générale.....	48
Bibliographie.....	50

Liste des tableaux

N°	TITRE DE TABLE	PAGE
01	Résumé des règles de la théorie <i>PSEP</i>	22
02	énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des isomères a et b du cluster $\text{NB}_5\text{H}_6^{-2}$ calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G	28
03	Distances interatomiques en Å des deux isomères a et b Calculées en méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux (6-31G*et 6-311G).	30
04	Les fréquences de vibration (Wi en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des deux isomères a et b du cluster $\text{NB}_5\text{H}_6^{-3}$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*	30
05	Charges nettes de Mulliken des deux isomères a et b du cluster $\text{NB}_5\text{H}_6^{-2}$ obtenues en méthode DFT//B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G	31
06	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	32
07	Distances interatomiques en Å des isomères a , b et c du cluster $\text{N}_2\text{B}_4\text{H}_6$ Calculées en méthode DFT/B3LYP/ (6-31G*,6-311G).	33
08	Les fréquences de vibration (Wi en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des isomères a , b et c du cluster $\text{N}_2\text{B}_4\text{H}_6$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*	33
09	Charges nettes de Mulliken des isomères a , b et c du cluster $\text{N}_2\text{B}_4\text{H}_6^-$ obtenues en méthode DFT//B3LYP/ aux niveaux 6-31G * ,6-311G	35
10	énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ pour le cluster $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6^-$ avec les quatre isomères calculées avec DFT/B3LYP au niveau 6-31G* et 6-311G.	36
11	Distances interatomiques en Å des quatre isomères du cluster $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6^{+2}$ calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.	37
12	Les fréquences de vibration (Wi en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des quatre isomères du cluster $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6^{+2}$ calculés en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*.	38
13	Charges nettes de Mulliken des quatre isomères a , b , c et d du cluster $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6^2$ Calculées en méthode DFT/B3LYP/(6-31G*,6-311G).	40
14	Energie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des trois isomères a , b et c du cluster $\text{N}_4\text{B}_2\text{H}_6^{+4}$ calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.	41
15	Distances interatomiques en Å des trois isomères du cluster $\text{N}_4\text{B}_2\text{H}_6^{+4}$ Calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.	42
16	Les fréquences de vibration (Wi en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des trois isomères du cluster $\text{N}_4\text{B}_2\text{H}_6^{+4}$ calculées en méthode DFT/B3LYP(6-31G*)	42
17	Charges nettes de Mulliken des trois isomères du cluster $\text{N}_4\text{B}_2\text{H}_6^4$ avec obtenues en méthode DFT//B3LYP/6-31G * , 6-311G	44

Liste des figures

N°	TITRE DES FIGURES	PAGE
01	Les sept dérivés boranes préparés par Alfred Stock	18
02	Les isomères du dicarba- <i>closo</i> -dodecaborane présentant la position (ortho, metha et para) du carbone et la température de réarrangement	19
03	Deltaèdres dans lesquels s'inscrivent des clusters du bore	19
04	Exemples de clusters <i>closo</i> -boranes	20
05	Exemples de clusters boranes nido (un sommet vacant)	20
06	Exemples de clusters boranes <i>arachno</i>	21
07	Analogie isolable entre B-H et Fe (CO) ₁	21
08	Le métallo-carborane C ₂ B ₃ H ₇ Fe (CO) ₃ et son analogie borane	23
09	Diagramme simplifié d'une molécule stable	24
10	Diagramme d'interaction orbitale pour un fragment ML _n	24
11	structures moléculaires optimisées des deux isomères a et b du cluster NB ₅ H ₆ ⁻²	29
12	Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères a et b du cluster <i>nido</i> -NB ₅ H ₆ ⁻²	31
13	structures moléculaires optimisées des isomères a , b et c du cluster N ₂ B ₄ H ₆	32
14	Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster <i>nido</i> -N ₂ B ₄ H ₆ avec les trois isomères a , b et c	34
15	Structures moléculaires optimisées des isomères a , b , c et d du cluster N ₃ B ₃ H ₆ ⁺²	36
16	Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des quatre isomères a , b , c et d	39
17	structures moléculaires optimisées des trois isomères a , b et c du cluster N ₄ B ₂ H ₆ ⁺⁴ .	41
18	Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des trois isomères du cluster N ₄ B ₂ H ₆ ⁺⁴	43
19	Diagrammes des orbitales moléculaires des clusters 1-NB ₅ H ₆ ⁻² (1), 2-NB ₅ H ₆ ⁻² (2), 1,2-N ₂ B ₄ H ₆ (3), 2,3-N ₂ B ₄ H ₆ (4), 2,4-N ₂ B ₄ H ₆ (5), 1,2,3-N ₃ B ₃ H ₆ ⁺² (6), 1,2,4-N ₃ B ₃ H ₆ ⁺² (7), 2,3,4-N ₃ B ₃ H ₆ ⁺² (8), 2,3,5-N ₃ B ₃ H ₆ ⁺² (9), 1,2,3,4-N ₄ B ₂ H ₆ ⁺⁴ (10), 1,2,3,5-N ₄ B ₂ H ₆ ⁺⁴ (11), 2,3,4,5-N ₄ B ₂ H ₆ ⁺⁴ (12) obtenue par la méthode DFT au niveau 6-31G*	44
20	localisation des orbitales HOMO- LUMO pour les différents clusters obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G*	46

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Dans la nature Les boranes n'existent pas, 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 expose les différentes méthodes de calcul quantique. Dans le second chapitre, nous présenterons une introduction à la chimie des clusters d'une manière générale, en particulier les clusters boranes, azaboranes, carboranes, la règle

Introduction générale

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 troisième chapitre concerne l'étude de la structure électronique pour les clusters de formule générale $E_nB_{6-n}H_6^{2n-4}$ / $E=N$ et $n=1,2,3$ et 4

Cette étude nous permettra de dégager la position la plus stable des substituant 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 substituant utilisés.

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

Chapitre 01

Les méthodes quantiques

Les méthodes quantiques

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.

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

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

Les méthodes quantiques

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.

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

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

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

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.

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

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

Les méthodes quantiques

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.

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

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

Les méthodes quantiques

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.

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

Où 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 méthodes quantiques

Les équations de Hartree Fock sont donc un jeu d'équations intégrodifférentielles

couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales 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 autocohérent en anglais (*SCF = Self Consistent Fiel*), 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 intégrodifférentielle 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 monoélectroniques 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*.

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

Les méthodes quantiques

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 des bases

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

* Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater (*STO*) [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

Les méthodes quantiques

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 composées 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 fonction 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 démultiplier de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la doubler (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} .

Les méthodes quantiques

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

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

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

Les méthodes quantiques

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

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

Les méthodes quantiques

$T(\rho)$ 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 :

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

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 :

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

Les méthodes quantiques

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 :

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

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

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

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergie avec l'énergie avec GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3); ainsi, la fonctionnelle B3LYP[24,25] utilise 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

Les méthodes quantiques

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

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 précises pour la familles De produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétrisation (*CNDO, MINDO/3, NDDO, INDO*).

Chapitre 02
les clusters Boranes
et carboranes

Les clusters boranes et carboranes

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); 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

Les clusters boranes et carboranes

chimique [38]. 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].

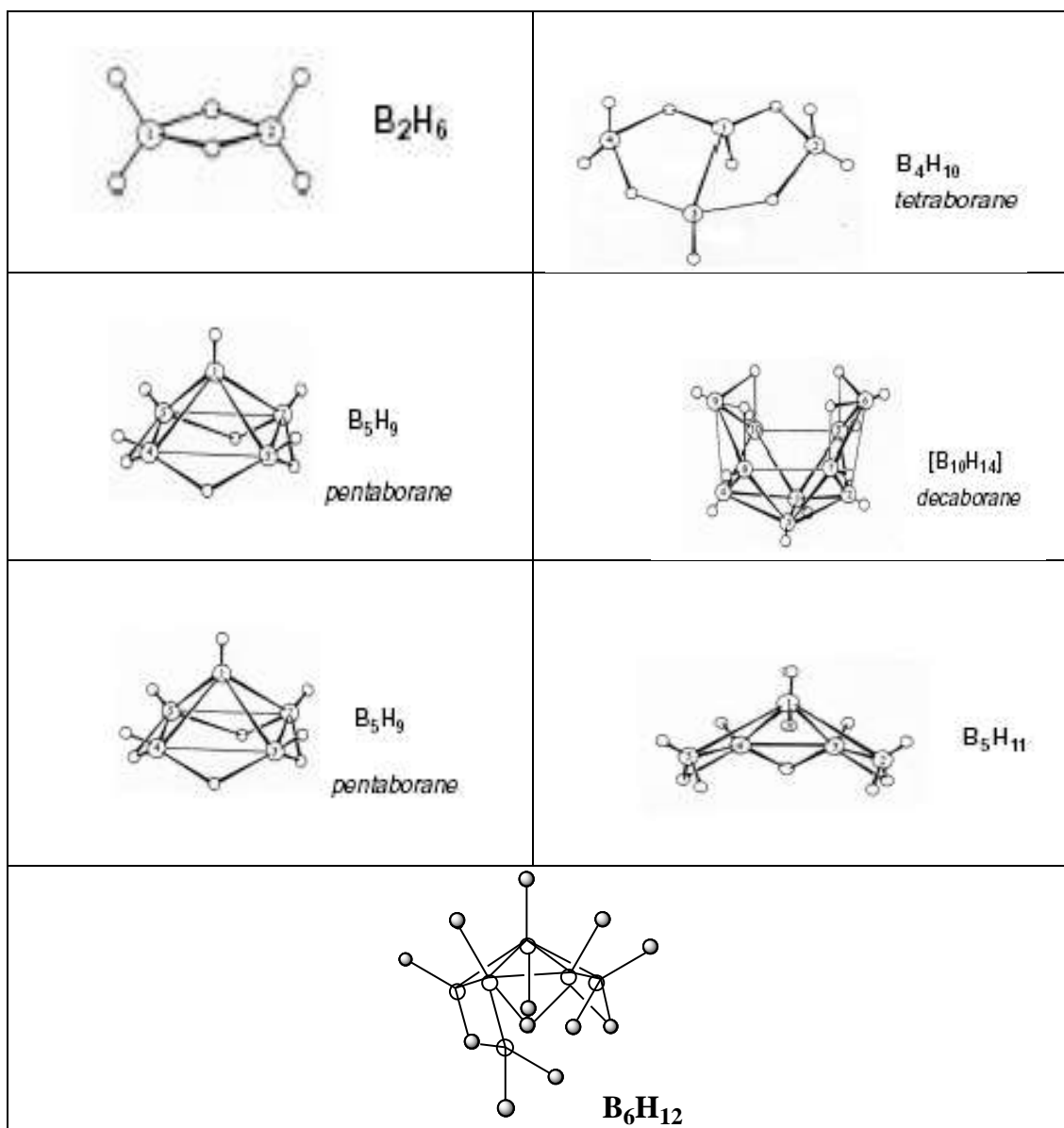


Figure 1: Les sept dérivés boranes préparés par Alfred Stock

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 découverts aux **Etats-Unis** et en **URSS** [41] sont : $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ et $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ [42]. L'année 1963 a connu la synthèse des trois isomères du dicarba-closo-dodecaborane $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. Les carboranes constituent une discipline de chimie très complète dans le domaine des boranes et des hétéroboranes [43]. Le

Les clusters boranes et carboranes

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**.

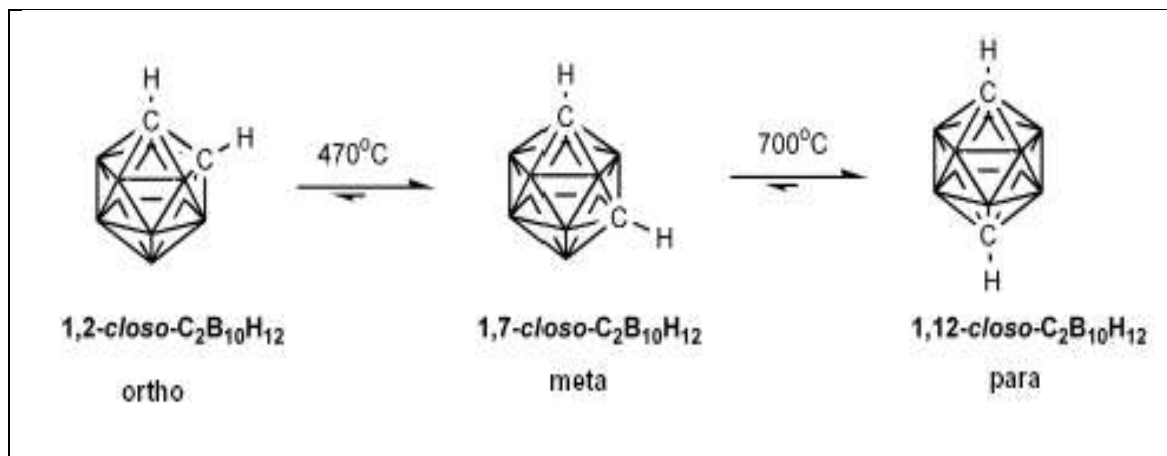


figure2 : Les isomères du dicarba-*closo*-dodecaborane présentant la position (ortho, metha et para) du carbone et la température de réarrangement.

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.....).

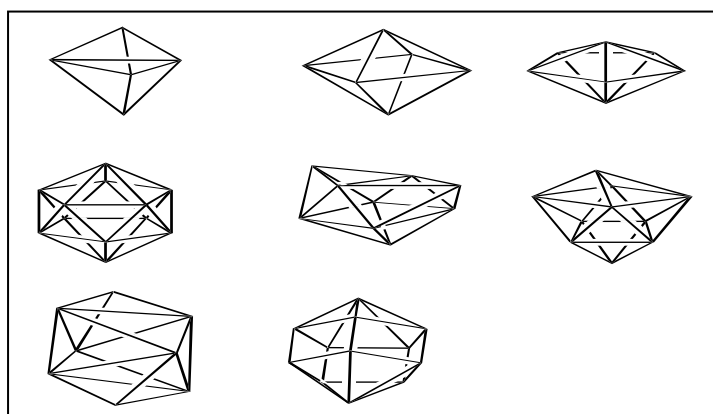


Figure 3 : Deltaèdres dans lesquels s'inscrivent des clusters du bore

Les clusters boranes et carboranes

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*.

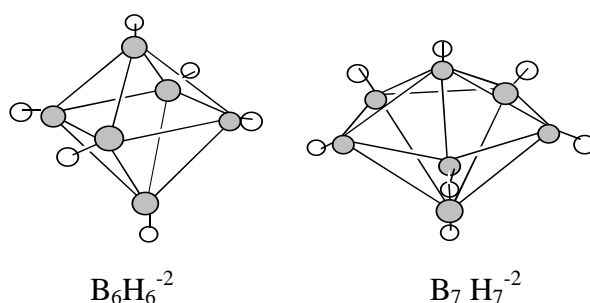


Figure 4 : Exemples de clusters *closo*-boranes

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 $B_nH_n^{-4}$.

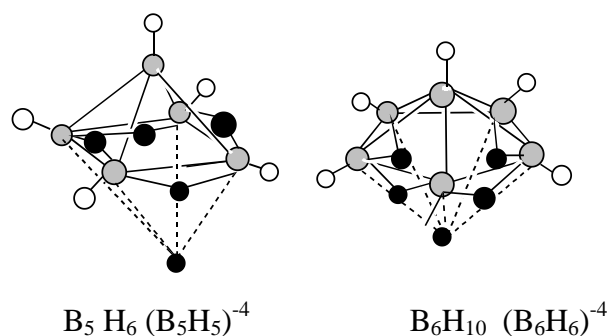


Figure 5 : Exemples de clusters boranes *nido* (un sommet vacant).

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).

Les clusters boranes et carboranes

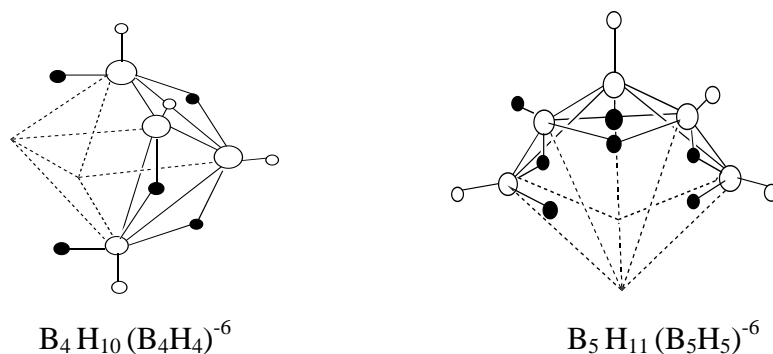


Figure 6: Exemples de clusters boranes *arachno*

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).

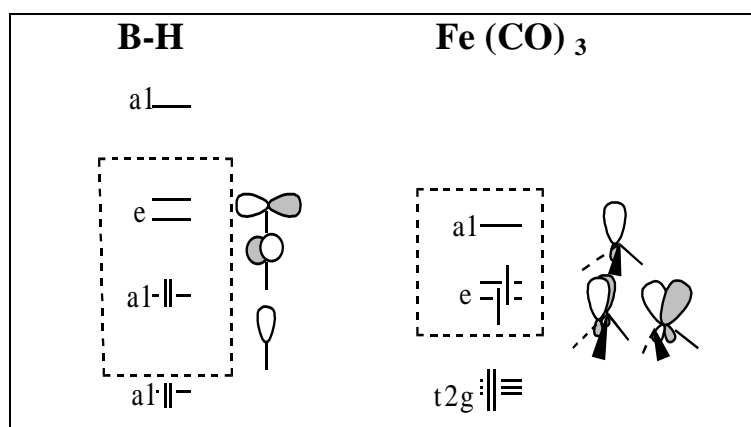


Figure 7 : Analogie isolable entre B-H et Fe (CO)₃

Les clusters boranes et carboranes

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

géometrie	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 métalboranes et des clusters organométallique apparentés à leurs analogues boranes. La figure 8 illustre cette substitution isolobale.

Les clusters boranes et carboranes

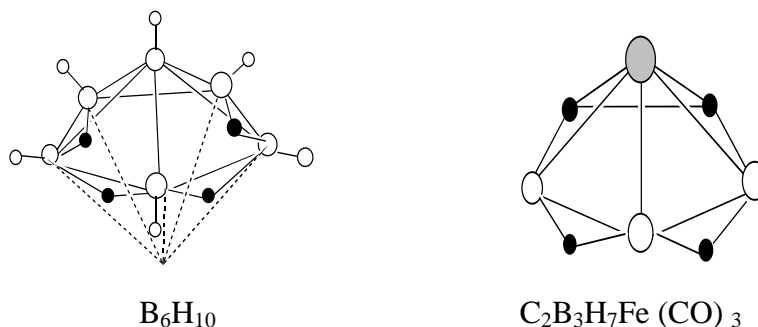


Figure 8 : le métallo-carborane $C_2B_3H_7Fe(CO)_3$ et son analogie borane

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.

Les clusters boranes et carboranes

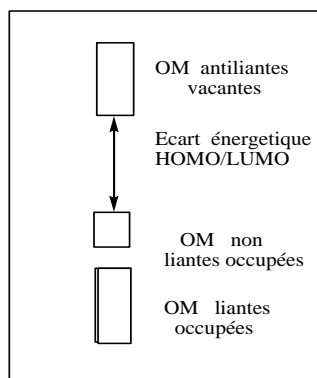


Figure 9 : Diagramme simplifié d'une molécule stable

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 nom 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 atomique de valence.

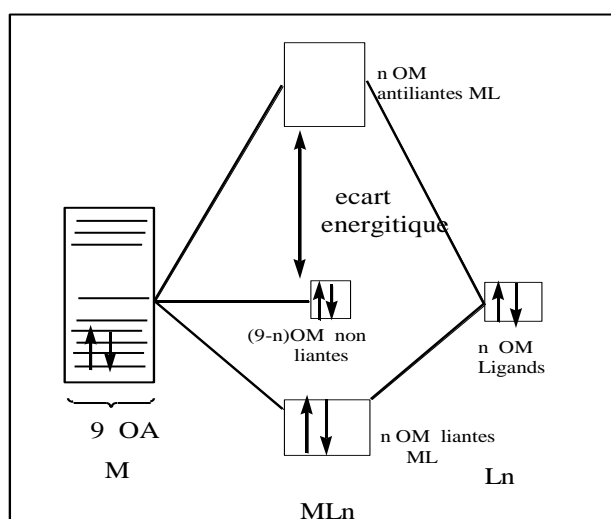


Figure 10 : Diagramme d'interaction orbitalaire pour un fragment ML_n .

Les clusters boranes et carboranes

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: $E = V + F - 2$ ou V , E et F sont respectivement les nombres de sommets, d'arêtes et des faces. Assumant qu'un cluster est formé d'atomes de métaux de transition, tous satisfont la règle des 18 électrons, le nombre d'électrons de valence métallique 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 $X = E - A$, ou A est le nombre d'OM antiliantes du squelette. Cette théorie a été étendue par la suite aux clusters mixtes des éléments du groupe principal et des transition et aux clusters bi-dimensionnels qui en principe obéissent tous la relation générale suivante: $EVM / 2 = (3 \times V_e) + (8 \times V_m) - F + \epsilon + X$

Les clusters boranes et carboranes

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 : $T = (3 \times V_e) + (6 \times V_m) + B$.

Chapitre03

Etude de la structure

électronique des clusters

nido-azaboranes

Etude théorique des nido-azaboranes de type *nido*- $N_nB_{6-n}H_6^{4-n}/n=1,2,3$ et 4

Introduction :

Les azaboranes n'existent pas dans la nature ils doivent être synthétisés au laboratoire. Ce sont des composés clusters à base d'azote et de bore. C'est une famille de composés chimiques préparés pour la première fois à la fin de la seconde guerre mondiale aux Etats-Unis et en Union soviétique, dans le cadre d'un projet général sensible et protégé sur les boranes (hydrures de bore), destiné à la recherche d'additifs à haute énergie.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les clusters à 6 sommets, de formule générale $N_nB_{6-n}H_6^{2n-4}$. Ce cluster présente plusieurs isomères possibles.

Etude des clusters de type $N_nB_{6-n}H_6^{2n-4}$

Dans cette partie, nous étudions les clusters *nido* azaboranes à six sommets de formule générale $N_nB_{6-n}H_6^{2n-4}$. Ces composés présentent des isomères différents selon la position des atomes d'azote.

I- Etude des clusters de type $NB_5H_6^{-2}$

I. 1- Etude de la stabilité des deux isomères $1-NB_5H_6^{-2}$ et $2-NB_5H_6^{-2}$

Les calculs effectués sur les deux isomères du cluster $NB_5H_6^{-2}$ en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. Le Tableau 2 résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases.

Tableau2: énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des isomères **a** et **b** du cluster $NB_5H_6^{-2}$ calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	2- $NB_5H_6^{-2}$ (C_s) a		1- $NB_5H_6^{-2}$ (C_{5v}) 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 $NB_5H_6^{-2}$ 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 cet atome est moins coordonné par rapport à l'atome N_1 de l'isomère **b**.

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

Tableau 3 : 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 -N	1.718	1.739	N-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	N-H ₁₂	1.109	1.095
N-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			
N-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 4 : Les fréquences de vibration (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol des deux isomères **a** et **b** du cluster $\text{NB}_5\text{H}_6^{-3}$ 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	426.5967	541.0583	550.6902	550.6902	557.6888
	E2/0.00	E2/0.00	A1/2.3574	E2/0.00	E2/0.00	E1/3.8904
	557.7000	723.9803	723.9931	777.7060	777.7060	801.5784
	E1/3.894	E1/13.2539	E1/13.2605	E2/0.00	E2/0.00	E1/2.7466
	801.5828	812.6300	814.0779	814.0779	943.5706	961.0307
	E1/2.744	A1/20.6069	E2/0.00	E2/0.00	A2/0.00	E2/0.00
961.0307	973.0600	973.0619	1001.9762	1092.4629	1092.4633	
E2/0.00	E1/2.1244	E1/2.1210	A1/100.330	E1/152.2970	E1/152.3245	
1944.939	1944.9391	1987.8137	1987.8140	2055.5245	2828.2801	
E2/0.00	E2/0.00	E1/2003.721	E1/2003.739	A1/326.2336	A1/454.7641	

Nous avons regroupé dans le Tableau 4 les résultats des fréquences des modes normaux de vibration des deux isomères d'azote *nido*- $\text{NB}_5\text{H}_6^{-3}$. 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 N-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 N-H.

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

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 l'azote $nido\text{-NB}_5\text{H}_6^{-3}$ 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.

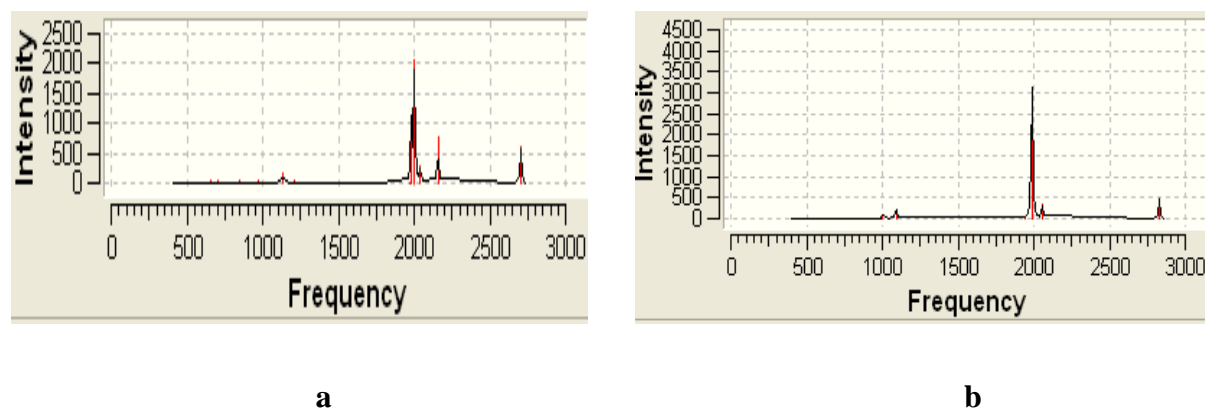


Figure 12 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères **a** et **b** du cluster $nido\text{-NB}_5\text{H}_6^{-2}$

I. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 5 : Charges nettes de Mulliken des deux isomères **a** et **b** du cluster $\text{NB}_5\text{H}_6^{-2}$ 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	B₁	-0.138510	-0.682622
B₂	-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 5, que l'ordre de stabilité des deux isomères d'azote $nido\text{-NB}_5\text{H}_6^{-2}$ est en bon accord avec les prévisions de la

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

règle de la stabilisation des charges topologiques. En effet, dans l'isomère **a** qui est le plus stable, l'atome d'azote 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 d'azote 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 $E_2B_4H_6$ ($E=N$)

II. 1- Etude de la stabilité des trois isomères du cluster $N_2B_4H_6$ **a**, **b** et **c**

Les calculs effectués sur les trois isomères du cluster $N_2B_4H_6$ 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 6: 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- $N_2B_4H_6$ (C_S) a		2,3- $N_2B_4H_6$ (C_S) b		1,2- $N_2B_4H_6$ (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 6 montre que l'isomère **a** du cluster $nido-N_2B_4H_6^{-2}$ 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 d'azote sont situés dans les positions équatoriales et non adjacentes.

II. 2- Les géométries optimisées

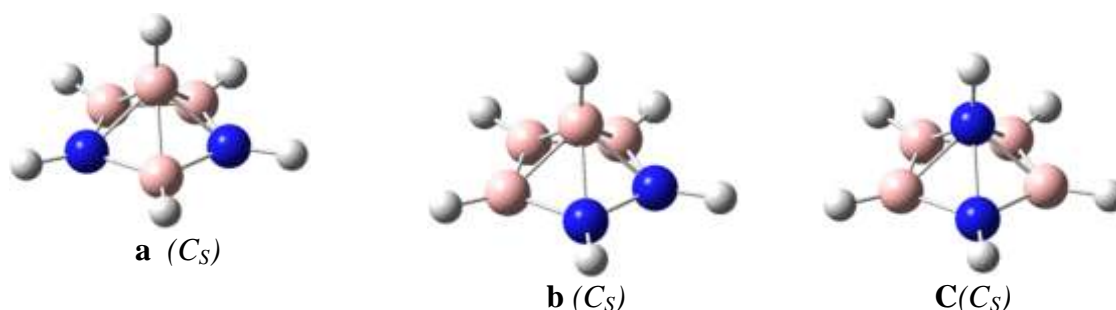


Figure 13 : structures moléculaires optimisées des isomères **a**, **b** et **c** du cluster $N_2B_4H_6$

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

A partir des résultats du Tableau 7, nous pouvons constater que le facteur principal qui indique que l'isomère **c** est le moins stable est les grandes distances bore-azote N_1-B_{3-6} et N_1-B_{4-5} qui sont égales à 1.76396 Å et 1.75206 Å. Ce résultat montre que le recouvrement entre les atomes de bore et celui d'azote N_1 est faible. Il paraît que les distances bore-bore $B_{3-5}-B_{4-6}$ et B_4-B_5 , 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 d'azote 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 7: Distances interatomiques en Å des isomères **a**, **b** et **c** du cluster $N_2B_4H_6$ 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-N	1.71141	1.73016	N_2-N_3	1.47560	1.48494	N_1-N_2	1.62701	1.65489
B_1-B_3	1.80498	1.83669	$N_{2,3}-B_{6,4}$	1.55092	1.55141	$N_1-B_{3,6}$	1.73156	1.76396
$B_1-B_{5,6}$	1.80606	1.82841	N-H	1.10523	1.09766	$N_1-B_{4,5}$	1.72934	1.75206
B_1-H_{12}	1.21992	1.20660	N_3-B_4	1.55092	1.55141	N_1-H_{12}	1.09740	1.08607
B_3-N	1.54614	1.54912	B_1-N	1.70542	1.73045	$N_2-B_{3,6}$	1.56932	1.57362
N_2-B_6	1.57550	1.57776	$B_1-B_{5,6}$	1.82638	1.83705	N_2-H_7	1.10955	1.10310
N-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 8 : Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des isomères **a**, **b** et **c** du cluster $N_2B_4H_6$ 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 (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	

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

Dans le Tableau 8, 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 c d'azote *nido-N₂B₄H₆* 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 N-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-NB₅H₆⁻²*.

La Figure 14 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les isomères **a**, **b** et **c** du cluster *nido-NB₅H₆⁻²* 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 N-H, en ce qui concerne les pics correspondent à la déformation de la cage leur intensité est très faible.

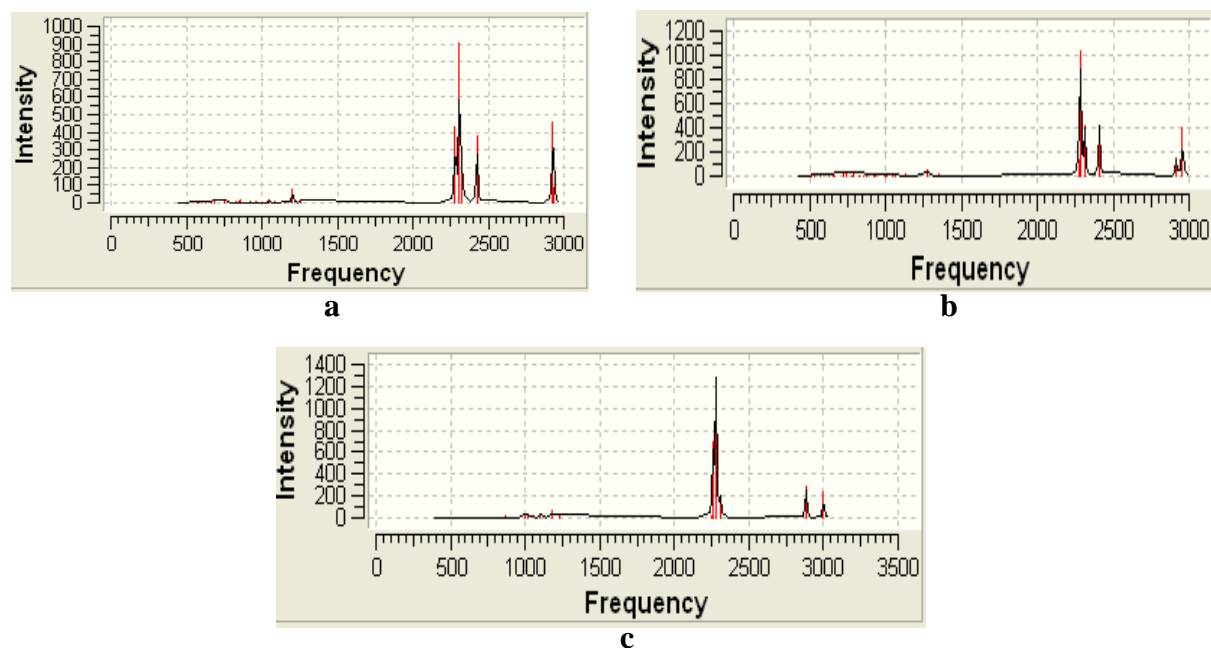


Figure 14 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster *nido-N₂B₄H₆* avec les trois isomères **a**, **b** et **c**

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

II. 4- L'analyse des charges de Mulliken

Nous pouvons remarquer à partir de l'examen des résultats du Tableau 9, que les deux atomes d'azote 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 d'azote 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 d'azote N_1 occupe la position axiale cette dernière augmente la répulsion entre l'atome d'azote N_1 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 9 : Charges nettes de Mulliken des isomères **a**, **b** et **c** du cluster $N_2B_4H_6^-$ obtenues en méthode DFT//B3LYP/ aux niveaux 6-31G *, 6-311G

a (C_S)			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	0.073523	-0.017248	B ₁	0.050684	-0.107442	N ₁	-0.175837	-0.648946
N ₂	-0.245771	-0.639894	N ₂	-0.228040	-0.443758	N ₂	-0.204053	-0.430441
B ₃	-0.100417	0.280912	N ₃	-0.228040	-0.443758	B ₃	-0.101901	0.099978
N ₄	-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 $E_3B_3H_6^{+2}$ (E=N)

III.1- Etude de la stabilité des quatre isomères du cluster $N_3B_3H_6^{+2}$

Les calculs effectués sur le cluster $N_3B_3H_6^{+2}$ présenté sous forme de quatre isomères possibles 2,3,5- $N_3B_3H_6^{+2}$ (**a**), 2,3,4- $N_3B_3H_6^{+2}$ (**b**), 1,2,4- $N_3B_3H_6^{+2}$ (**c**) et 1,2,3- $N_3B_3H_6^{+2}$ (**d**) à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G * et 6-311G. Le Tableau 9, résume les résultats concernant la stabilité relative déterminés avec les différentes bases

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

Tableau 10 : énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ pour le cluster $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6^-$ avec les quatre isomères calculées avec DFT/B3LYP au niveau 6-31G* et 6-311G.

	$2,3,5\text{-N}_3\text{B}_3\text{H}_6^{+2}$ (C_S) a		$2,3,4\text{-N}_3\text{B}_3\text{H}_6^{+2}$ (C_S) b		$1,2,4\text{-N}_3\text{B}_3\text{H}_6^{+2}$ (C_S) c		$1,2,3\text{-N}_3\text{B}_3\text{H}_6^{+2}$ (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 10, montrent que les quatre isomères du cluster NB_5H_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

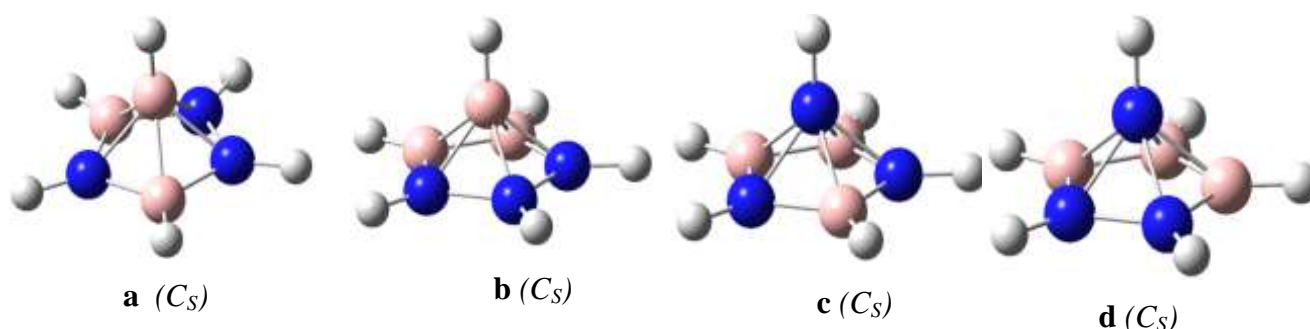


Figure 15 : Structures moléculaires optimisées des isomères **a**, **b**, **c** et **d** du cluster $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6^{+2}$

A partir des résultats du Tableau 11, et la Figure 15, nous pouvons constater que les facteurs principaux qui indiquent que l'isomère **d** est le moins stable est la position des atomes d'azote où l'atome N_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 d'azote d'une part et l'atome d'azote N_1 et les atomes de Bore de l'autre part ainsi que la grande distance bore-azote qui est égale à 1.76 Å. Ce résultat suggère que le recouvrement entre les atomes de bore B_4 , B_6 et celui d'azote N_1 est faible. Il apparaît que la distance bore-bore, qui est de 1.66 Å, est courte par rapport à la valeur optimale qui est comprise entre 1.72

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

Å et 1.85 Å. La préférence de l'isomère **c** sur l'isomère **d** est due aux répulsions entre les deux atomes d'azote dans ce dernier, parce que 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 d'azote occupent les positions équatoriales et non adjacentes.

Tableau 11 : Distances interatomiques en Å des quatre isomères du cluster $N_3B_3H_6^{+2}$ 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 -N _{2,3}	1.69383	B ₁ -N _{2,4}	1.71450	N ₁ -N _{2,4}	1.62073	N ₁ -N _{2,3}	1.61717
B ₁ -B _{4,6}	1.81676	B ₁ -B _{5,6}	1.83232	N ₁ -B _{5,6}	1.73140	N ₁ -B _{4,6}	1.76306
B ₁ -N ₅	1.71150	B ₁ -N ₃	1.69737	N ₁ -B ₃	1.74596	N ₁ -B ₅	1.74882
B ₁ -H ₁₂	1.19613	B ₁ -H ₁₂	1.19699	N ₁ -H ₁₂	1.08646	N ₁ -H ₁₂	1.08866
N _{2,3} -H _{7,8}	1.09180	N _{2,4} -H _{7,9}	1.09307	N _{2,4} -H _{7,9}	1.09610	N _{2,3} -H _{7,8}	1.09532
B _{4,6} -N _{3,2}	1.52897	B _{5,6} -N _{4,2}	1.54383	B _{5,6} -N _{4,2}	1.56709	B _{4,6} -N _{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
N ₅ -B _{4,6}	1.54399	N ₃ -N _{4,2}	1.44695	B ₃ -N _{4,2}	1.54082	B ₅ -B _{4,6}	1.66105
N ₅ -H ₁₀	1.09243	N 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 -N _{2,3}	1.71486	B ₁ -N _{2,4}	1.73920	N ₁ -N _{2,4}	1.64594	N ₁ -N _{2,3}	1.64357
B ₁ -B _{4,6}	1.84930	B ₁ -B _{5,6}	1.85644	N ₁ -B _{5,6}	1.76405	N ₁ -B _{4,6}	1.80279
B ₁ -N ₅	1.72833	B ₁ -N ₃	1.72680	N ₁ -B ₃	1.79080	N ₁ -B ₅	1.77366
B ₁ -H ₁₂	1.18478	B ₁ -H ₁₂	1.18539	N ₁ -H ₁₂	1.07653	N ₁ -H ₁₂	1.07865
N _{2,3} -H _{7,8}	1.08525	N _{2,4} -H _{7,9}	1.08673	N _{2,4} -H _{7,9}	1.09062	N _{2,3} -H _{7,8}	1.08922
B _{4,6} -N _{3,2}	1.52880	B _{5,6} -N _{4,2}	1.54392	B _{5,6} -N _{4,2}	1.57205	B _{4,6} -N _{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
N ₅ -B _{4,6}	1.54658	N ₃ -N _{4,2}	1.45371	B ₃ -N _{4,2}	1.54510	B ₅ -B _{4,6}	1.66629
N ₅ -H ₁₀	1.08671	N ₃ -H ₈	1.08288	B ₃ -H ₈	1.20424	B ₅ -H ₁₀	1.20983

III. 3-Fréquences de vibration

Tableau 12 : Les fréquences de vibration (ω_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des quatre isomères du cluster $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6^{+2}$ 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*)						
a (Cs)	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'/20.4649	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 12, les résultats des fréquences des modes normaux de vibrations des quatre isomères d'azote *nido*- $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6^{+2}$. 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 N-H, obtenues dans nos calculs pour l'isomère **a**, sont respectivement situés dans les intervalles $[2540\text{cm}^{-1}, 2630\text{cm}^{-1}]$ et $[3106\text{cm}^{-1}, 3129\text{cm}^{-1}]$, la déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1380cm^{-1} .

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

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

La Figure 14 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour l'azote *nido*- NB_5H_6^- 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 NB_5H_6^- 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

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

B-H des quatre isomères, pour l'intensité des élongations des liaisons N-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.

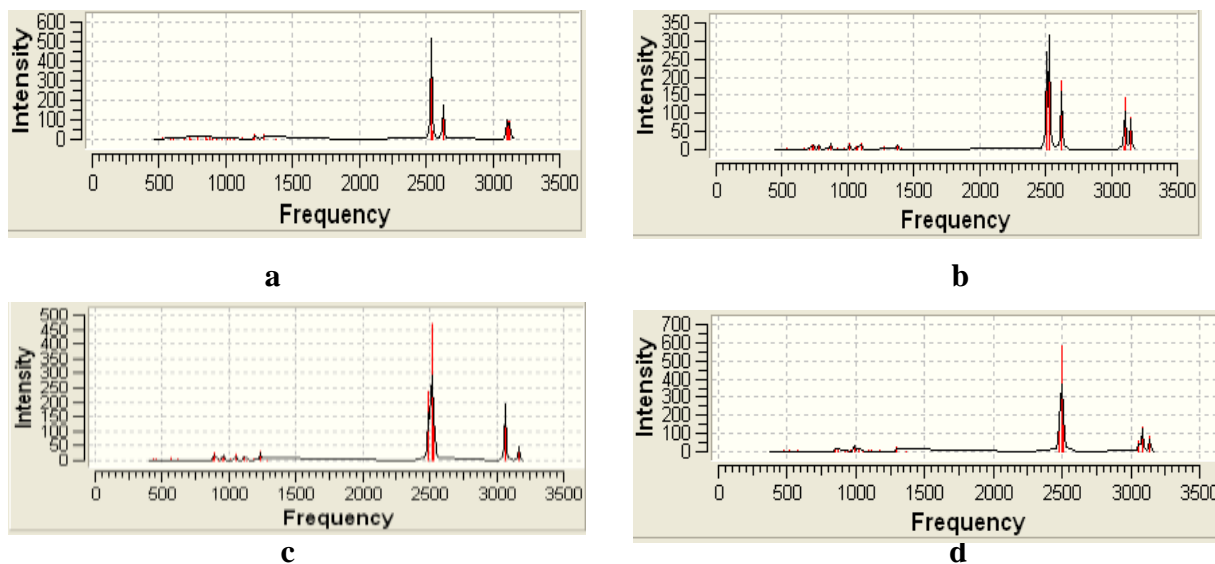


Figure16: Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des quatre isomères **a**, **b**, **c** et **d**

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

III. 4-L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 13 : Charges nettes de Mulliken des quatre isomères **a**, **b**, **c** et **d** du cluster

$N_3B_3H_6^2$ 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	N ₁	-0.185550	N ₁	-0.208252
N ₂	-0.236128	N ₂	-0.214086	N ₂	-0.211780	N ₂	-0.189779
N ₃	-0.236128	N ₃	-0.190673	B ₃	-0.009661	N ₃	-0.189779
B ₄	-0.024011	N ₄	-0.214086	N ₄	-0.211780	B ₄	-0.033237
N ₅	-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	N ₁	-0.583455	N ₁	-0.575811
N ₂	-0.471749	N ₂	-0.466094	N ₂	-0.456922	N ₂	-0.302613
N ₃	-0.471749	N ₃	-0.200756	B ₃	0.309008	N ₃	-0.302613
B ₄	0.319995	N ₄	-0.466094	N ₄	-0.456922	B ₄	0.157544
N ₅	-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 13, indique que les trois atomes d'azote 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 d'azote 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 d'azote N₁ occupe la position axiale cette situation augmente la répulsion entre cet atome et les autres atomes de bore qui portent des charge de même sig ne, ainsi que les deux

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

atomes d'azote situés dans la base sont adjacents et possèdent des charges de même signe (figure 15).

IV- Etude des clusters de type $E_4B_2H_6^{+4}$ (E=N)

IV. 1- Etude de la stabilité des trois isomères du cluster $N_4B_2H_6^{+4}$

Les calculs effectués sur les trois isomères du cluster $N_4B_2H_6^{+4}$ 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 14: énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des trois isomères **a**, **b** et **c** du cluster $N_4B_2H_6^{+4}$ calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

	$2,3,4,5-N_4B_2H_6^{+4}$ (C_s) a		$1,2,3,5-N_4B_2H_6^{+4}$ (C_s) b		$1,2,3,4-N_4B_2H_6^{+4}$ (C_s) c	
	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)	B3LYP/ (6-31G*)	B3LYP/ (6-311G)
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (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 14, montrent que les trois isomères du cluster $N_4B_2H_6^{+4}$ 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

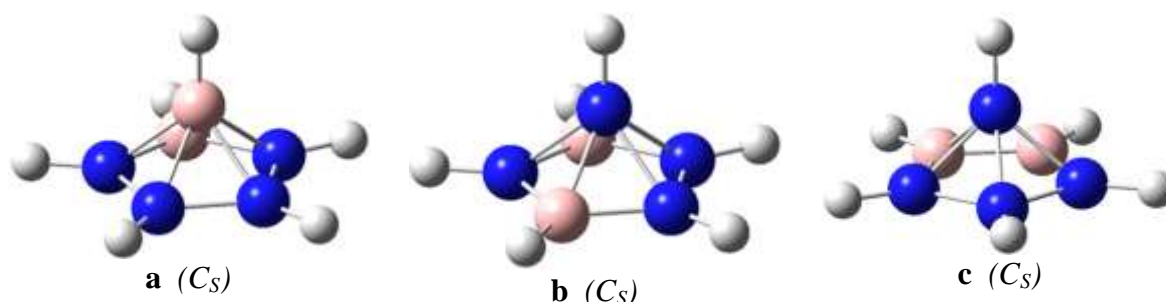


Figure 17 : structures moléculaires optimisées des trois isomères **a**, **b** et **c** du cluster $N_4B_2H_6^{+4}$.

A partir des résultats du Tableau 15, et la Figure 17, nous pouvons constater que les facteurs principaux qui indiquent que l'isomère **c** est le moins stable est la position axiale de l'atome d'azote N_1 et les trois autres atomes sont adjacents dans la base du cluster cette

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

situation augmente la répulsion mutuelle entre les trois atomes d'azote et n_1 , ainsi que la grande distance bore-azote $N_1-B_{5,6}$ 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 N_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 d'azote situées dans la base de ce dernier parce que ces atomes sont adjacents. Par ailleurs, ces trois atomes sont situés loin les un des autres 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 d'azote occupent les positions équatoriales.

Tableau 15 : Distances interatomiques en Å des trois isomères du cluster $N_4B_2H_6^{+4}$ 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
$B_1-N_{3,4}$	1.717	1.748	$N_1-N_{2,3}$	1.605	1.625	N_1-N_3	1.616	1.643
$B_1-N_{2,5}$	1.715	1.736	N_1-N_5	1.623	1.649	$N_1-N_{2,4}$	1.633	1.661
B_1-B_6	1.844	1.877	$N_1-B_{4,6}$	1.785	1.840	$N_1-B_{5,6}$	1.796	1.845
N_3-N_4	1.423	1.427	N_1-H_{12}	1.081	1.071	N_1-H_{12}	1.082	1.073
$N_{2,5}-N_{3,4}$	1.443	1.450	$N_{2,3}-H_{7,8}$	1.086	1.080	$N_3-N_{2,4}$	1.447	1.456
$B_6-N_{2,5}$	1.531	1.532	N_5-H_{10}	1.087	1.082	$N_{4,2}-B_{5,6}$	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	$B_{4,6}-N_{3,2}$	1.532	1.535	$B-H$	1.193	1.189
$N_{3,4}-H_{8,9}$	1.083	1.077	$N_5-B_{4,6}$	1.543	1.549	$N_{2,4}-H_{9,7}$	1.088	1.082
$N_{2,5}-H_{7,10}$	1.084	1.078				N_3-H_8	1.085	1.078

IV. 3- Fréquences de vibration

Tableau 16 : Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) des trois isomères du cluster $N_4B_2H_6^{+4}$ 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	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	

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

Dans le Tableau 16, 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 $N_4B_2H_6^{+4}$ on observe que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que les isomères du cluster $N_4B_2H_6^{+4}$ 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 N-H, les valeurs correspondantes apparaissent dans la région située entre 3222.88 cm^{-1} et 3248.19 cm^{-1} pour l'isomère **a**, pour les deux isomères **c** et **b** l'élongation des liaisons N-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 1450 cm^{-1} pour les trois isomères correspondent aux déformations de la cage.

La Figure 18 représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les trois isomères du cluster $N_4B_2H_6^{+4}$ obtenus au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G*.

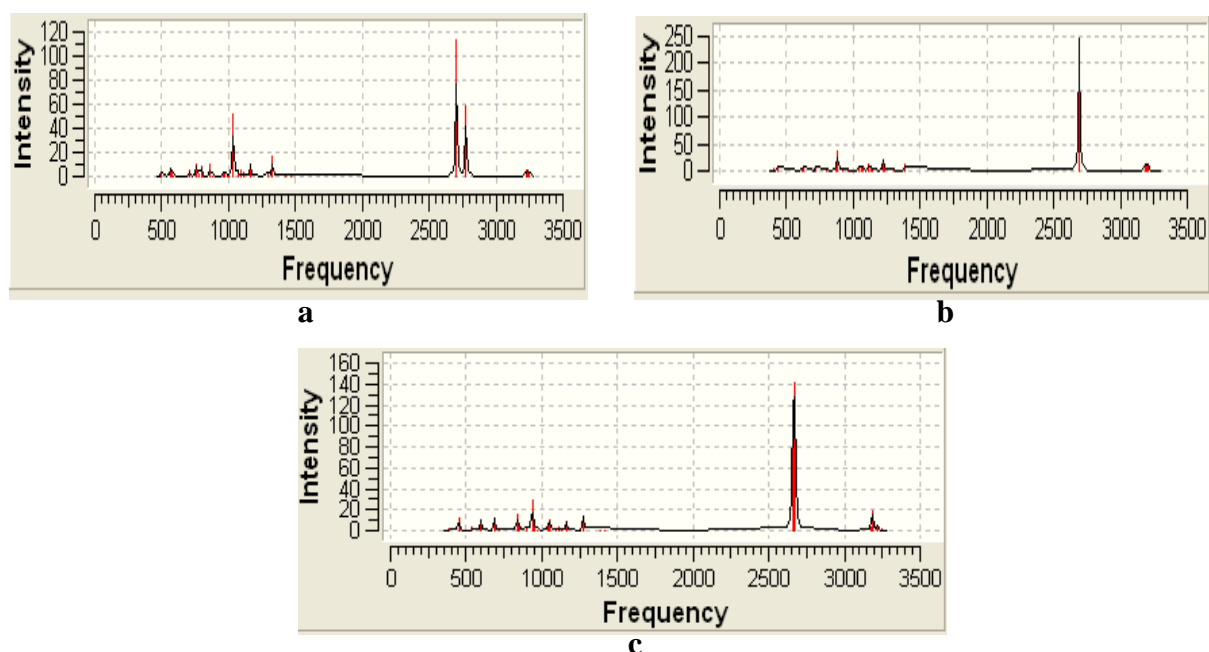


Figure 18 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des trois isomères du cluster $N_4B_2H_6^{+4}$

D'après L'analyse de la Figure 18, qui porte les spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster $N_4B_2H_6^{+4}$ 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

Etude de la structure électronique des clusters nido-azaborane

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 N-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 17 : Charges nettes de Mulliken des trois isomères du cluster $N_4B_2H_6^4$ avec obtenues en méthode DFT//B3LYP/6-31G *, 6-311G

a (C_S)			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	0.087868	0.183680	N ₁	-0.183301	-0.478891	N ₁	-0.484921	-0.215420
N ₂	-0.234663	-0.477611	N ₂	-0.179470	-0.296906	N ₂	-0.305044	-0.160017
N ₃	-0.148349	-0.188345	N ₃	-0.179470	-0.296906	N ₃	-0.078868	-0.124224
N ₄	-0.148349	-0.188345	B ₄	0.108342	0.408824	N ₄	-0.305044	-0.160017
N ₅	-0.234663	-0.477611	N 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 17, que les quatre atomes d'azote 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 N₁ occupe la position axiale cette dernière augmente la répulsion entre cet atome et les autres atomes de bore et les atomes d'azote 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 Figure19. Nous remarquons que la substitution des groupes BH avec des groupes NH⁺² conduit à la stabilisation des énergies des orbitales HOMO et LUMO selon l'ordre croissant des groupes BH substitués par NH⁺². Ainsi l'écart énergétique HOMO-LUMO est important pour tous les clusters. La localisation des orbitales HOMO-LUMO est montrée sur la Figure 20.

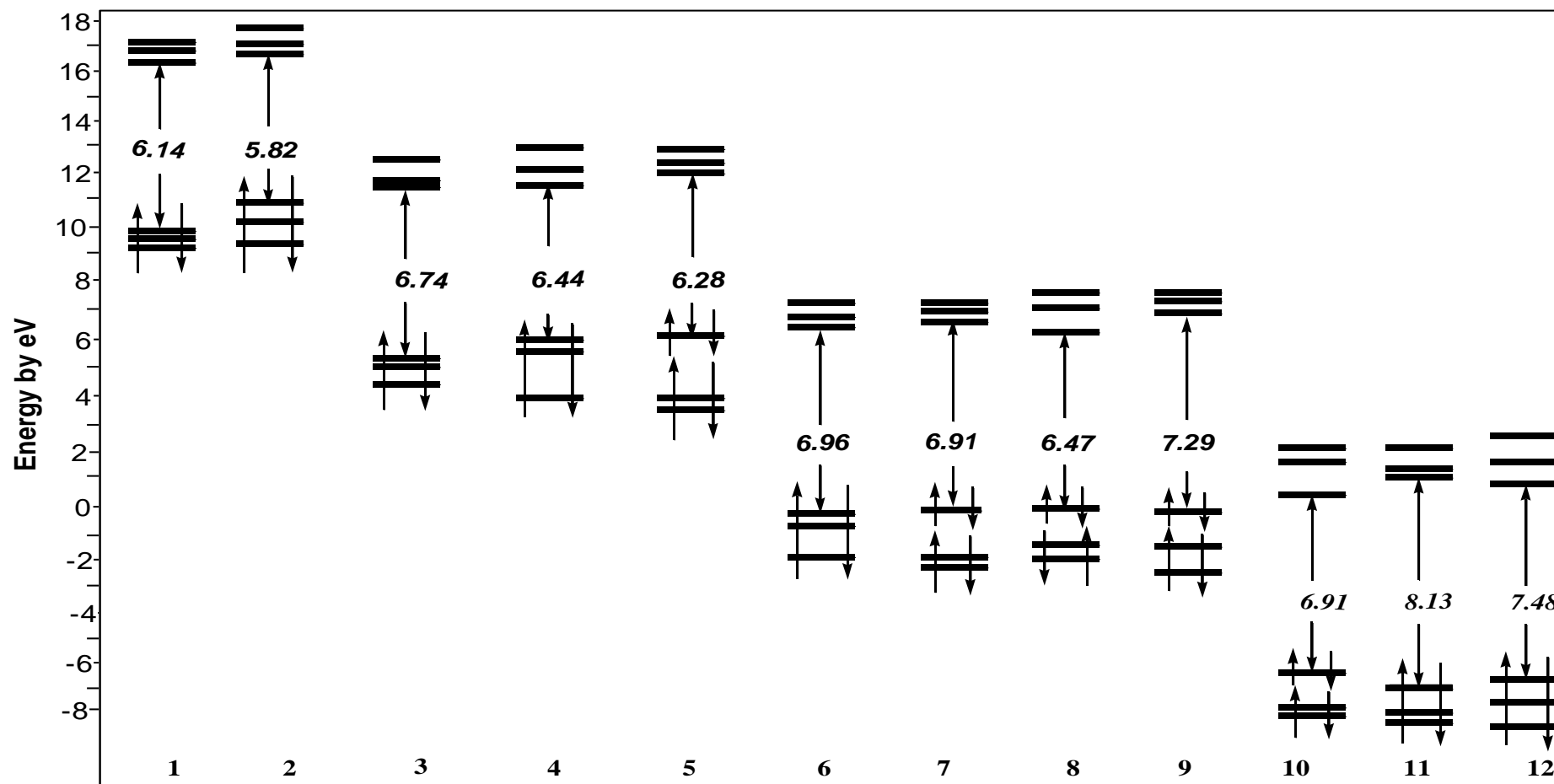


Figure 19 : Diagrammes des orbitales moléculaires des clusters $1\text{-NB}_5\text{H}_6^{-2}$ (1), $2\text{-NB}_5\text{H}_6^{-2}$ (2), $1,2\text{-N}_2\text{B}_4\text{H}_6$ (3), $2,3\text{-N}_2\text{B}_4\text{H}_6$ (4), $2,4\text{-N}_2\text{B}_4\text{H}_6$ (5), $1,2,3\text{-N}_3\text{B}_3\text{H}_6^{+2}$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

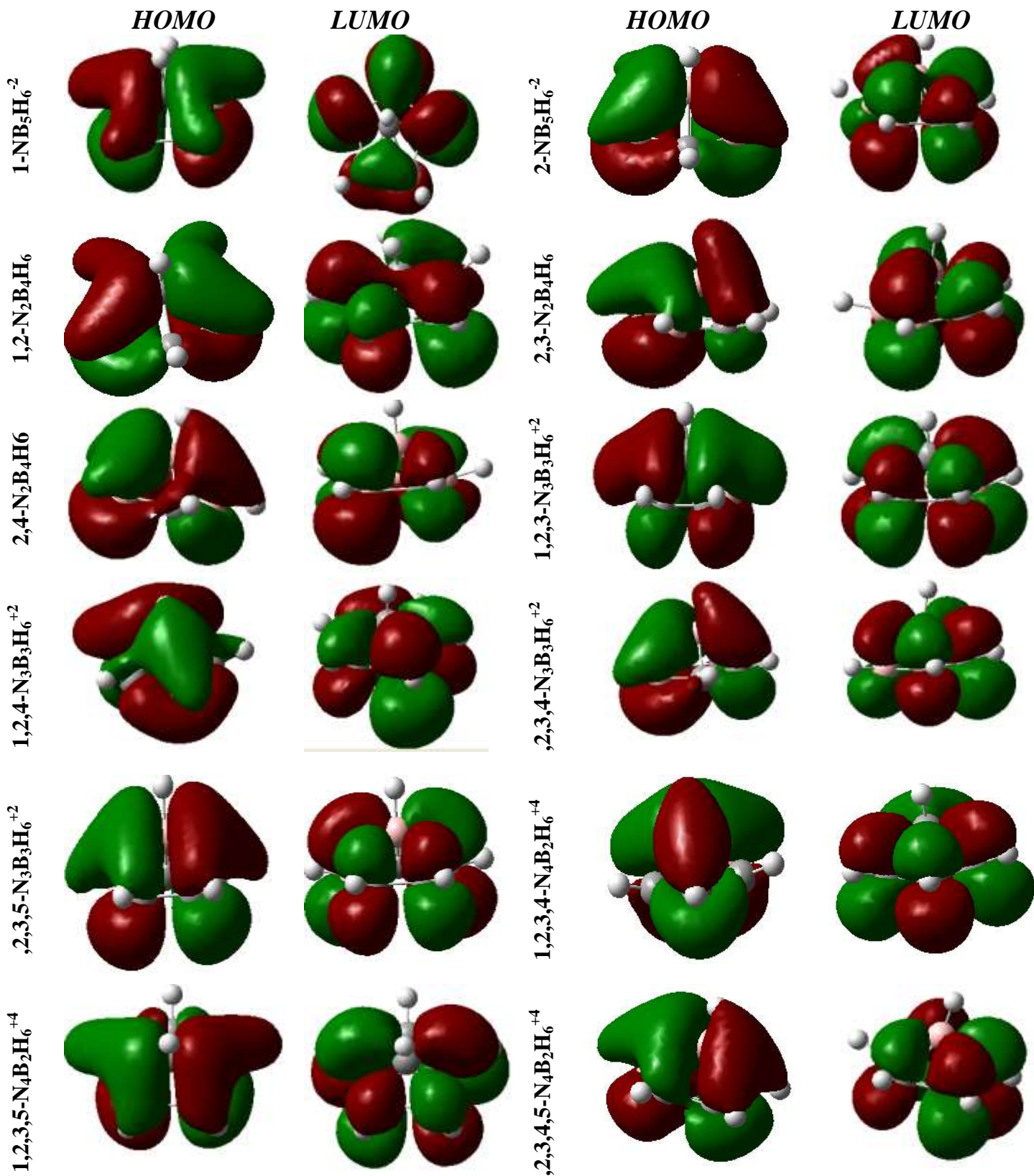


Figure 20 : localisation des orbitales **HOMO- LUMO** pour les différents clusters obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G*.

Conclusion
générale

Conclusion générale

Conclusion générale.

Ce travail a trait à une étude de la structure électronique des clusters de type *nido* de formule générale *nido*- $N_nB_{6-n}H_6^{2n-4}$. 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 ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus et les résultats expérimentaux.
- Les résultats concernant la stabilité relative des isomères des clusters azaboranes identifiés selon les différentes positions des atomes d'azote où l'isomère le plus stable est celui qui présente le minimum de contacts azote-azote, aussi les atomes d'azote préfèrent les positions équatoriales. Les atomes d'azote présentent les charges les plus négatives à cause de l'électronégativité de l'atome d'azote 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 orbitaux 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 d'azote substitués. Les fréquences de vibration sont toutes réelles pour tous les clusters ce qui implique qu'ils sont présentement des états stationnaires ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle.

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. Stíbr, *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**.

Bibliographie

- [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>

Bibliographie

- [27] C. J. Dian , A. J. Downs, G. S. Laurenson, D. W. H. Rankin , *J .Chem. Soc*, Dalton Trans, **1981**, 472.
- [39] B. Stíbr, *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. Stíbr, 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 Weily & Sons, Inc: New York, **1981**, 193.
- [49] T. A. Albright, J. K. Burdett and M. H. Whangbo, *Orbital Interaction in Chemistry*, John Weily & Sonc, Inc.: New York, **1985**, 299.
- [50] (a) J. W. Lauher, *J. Am. Chem .Sec*, **1978**,100,6305, (b) J.W. J. Lauher, *Am.Chem. Sec*,**1979**,101, 2604.(c)J. W. Lauher, *J. Am .Chem .Sec*, **1986**,108, 1521.(d) J. W. Lauher, catalysis, **1980** ,66, 273.
- [51] (a) R. B. King, D. H. Rouvray, *J. Am. Chem .sec*, **1977**, 99, 7834, (b) R. B. King, *Chemical Application of Topology and graph theory*, Elseir Amesterdam,**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. Halgern, 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.

Bibliographie

- [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.

Bibliographie

- [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. Beaudet, 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.

Abréviations

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 :

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un mémoire de master a pour objectif d'une étude théorique de la structure électronique des clusters de formule générale $(N_nB_{6-n}H_6^{2n-4} / n= 1,2,3 \text{ et } 4)$, avec différents niveaux de calculs théoriques. Nous avons abordé en premier lieu une étude théorique des azaboranes $(N_nB_{6-n}H_6^{2n-4} / n= 1,2,3 \text{ et } 4)$. Les calculs concernant l'optimisation de la géométrie des isomères des clusters identifiés selon les différentes positions des atomes d'azote ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus théoriquement et les résultats expérimentaux. Les diagrammes des orbitales moléculaires frontières montrent la réactivité chimique de ces systèmes. Concernant l'étude vibrationnelle on a constaté que les systèmes étudiés sont des états stationnaires ceci due aux valeurs des fréquences théoriques de vibration, qui sont toutes réelles.

ملخص:

إن الهدف من هذا البحث هو الدراسة النظرية لمركبات البوران من نوع نيدوو ومشتقاتها ذات الصيغة العامة $N_nB_{6-n}H_{13}^{2n-4} / n=1,2,3 \text{ et } 4$. في البداية قمنا بدراسة مختلف الخصائص الالكترونية للمركبات ذات الصيغة المذكورة سابقا أين أظهرت الدراسة أن المركبات المدروسة مستقرة . ثم قمنا بدراسة مركبات الازابوران ذات الصيغة العامة المذكورة وقد أثبتت دراسة تحسين الهيئة أن المركب الأكثر استقرارا هو الذي تكون فيه ذرات الازوت اقل تجاورا. وقد لاحظنا أن الموضع المستوي هو المفضل لذرة الازوت، بالنسبة للخصائص الاهتزازية للمركبات المدروسة في هذا البحث فقد أكدت ثبات هذه المركبات.