République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة الشهيد حمَّه لخضر - الوادى Iniversité Echabid Hamma Lakhdar, FLOued Université d'El oued – Hamma lakhdhar Faculté des sciences exactes Département de Chimie



Üniversité Echahid Hamma Lakhdar - El-O

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de : Docteur en Sciences en Chimie Option : Chimie physique

Sous le Thème :

Etude théorique et comparative de différentes familles de composés chimiques : Clusters de Bor et Carboranes apparentés, complexes organométalliques et composés organiques biologiquement actifs

Présentée par :

Nabil BENYZA

Magister en chimie physique – Université de Batna DUES en chimie physique – Université de Batna

Soutenu le/..... devant le jury composé de :

Mr. M. R. OUAHRANIProfesseurMr. T. LANEZProfesseurMme. A. MessaiMCAMr. A. DIBIProfesseurMr. R. AHMADIMCAMelle. D. zad. HanachiMCA

Université de El OuedPrésidentUniversité de El OuedRapporteurUniversité de KenchelaCo-RapporteurUniversité de Batna 1ExaminateurUniversité de El OuedExaminateurUniversité de Setif 1Examinateur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance, mes vifs remerciements pour mon directeur de thèse Monsieur **TOUHAMI LANEZ** Professeur de l'enseignement supérieur au département de chimie de l'Université d'El Oued, qui a consacré à l'encadrement de ma thèse un temps et une disponibilité d'esprit considérables. Son rôle, ses critiques constructives, ses précieux conseils et ses propositions m'ont permis de mener à bien cette thèse et toujours d'aller de l'avant. J'ai ainsi largement pu profiter de sa grande acuité scientifique. Je lui suis donc redevable d'avoir pu faire une thèse dans des conditions exceptionnelles.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur M. R. OUAHRANI, Professeur à l'Université d' El Oued pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Mes remerciements vont de même aux autres membres de jury examinateurs qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de ma thèse. Il s'agit, en l'occurrence de :

Mr. A. DIBI	Professeur, à l'Université Batna 1.
Mr. R.AHMADI	MCA, à l'Université d'El Oued.
Melle. D. zad. Hanachi	MCA, à l'Université de Setif 1.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à **Dr. AMEL MESSAI**, MCA au département science de la matière de l'Université de Khenchela, pour son disponibilité sans faille, pour ses encouragements et son soutien moral durant l'élaboration de ce travail.

Je tiens par ailleurs à remercier vivement toute personne m'ayant aidé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail en particulier.

> Benyza Nabil El oued le , le/...../......

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A l'esprit de ma mère.

A toute ma famille, en particulier :

Mon père ;

Ma femme ;

Ma fille Meriem ;

Mes enfants Mohamed Mehdi et Ibrahim.

A tous mes amis chacun à son nom.

Nabil Benyza



RESUME DE LA THESE ET MOTS – CLE ملخص الأطروحة – كلمات البحث THESIS SUMMARY AND KEY-WORDS

RESUME ET MOTS CLE

Résumé – Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse de doctorat a pour objectif une étude théorique et comparative de deux familles de composés chimiques : les clusters de bore et leurs dérivés carboranes de formule générale $(C_n B_{13-n} H_{13}^{n-2} / n= 0, 1, 2 \text{ et } 3)$ et les complexes organométalliques de type $[M(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}] / M = Mn$, Fe, Cr, Ni, Co, Cu, avec différents niveaux de calculs théoriques. Nous avons abordé en premier lieu une étude théorique du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$ et leurs dérivés carboranes ($C_n B_{13-n}H_{13}^{n-2}$ / n= 1, 2 et 3). Les calculs concernant l'optimisation de la géométrie des isomères des clusters identifiés selon les différentes positions des atomes de carbone ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus théoriquement et les résultats expérimentaux. Par la suite nous avons effectue une étude comparative sur les complexes organométalliques. Nos calculs montrés et confirme l'existence d'un très bon accord entre l'étude expérimentales et l'étude théorique. Les résultats trouvés théoriquement pour les systèmes hypothétiques particulièrement les diagrammes des orbitales moléculaires frontières montrent la réactivité chimique de ces systèmes. Concernant l'étude vibrationnelle on a constaté que les complexes étudiés sont des états stationnaires ceci due aux valeurs des fréquences théoriques de vibration, qui sont toutes réelles.

Mots-Clé: clusters de bore, carboranes, complexes organométalliques, DFT, B3LYP, structure électronique.

ملخص الأطروحة _ كلمات البحث

ملخص:

يهدف العمل المقدم في هذه الرسالة الى دراسة نظرية ومقارنتها بما وجد تجريبيا لعائلتين من المركبات الكيميائية ويتعلق الامر ب: مركبات البور ومشتقاتها الكاربوران ذات الصيغة العامة المركبات الكيميائية ويتعلق الامر ب: مركبات البور ومشتقاتها الكاربوران ذات الصيغة العامة (C_nB_{13-n}H₁₃ⁿ⁻²/n=0, 1, 2 et 3) [C_nB_{13-n}H₁₃ⁿ⁻²/n=0, 1, 2 et 3) [C₁O₁O₂ + ² (ClO4)] [C₁O₁O₁O₂ + ² (ClO4)] [C₁O₁O₁O₁O₂ = ¹ (ClO4)] حيث المعدن هو Cu ، Co ، Ni ، Cr, Mn ، Fe مع مستويات مختلفة من الحسابات النظرية. قمنا أولاً بدراسة نظرية للمركبات ²-1₈H₁₃H₁₃ ومشتقاتها الكاربوران مختلفة من الحسابات النظرية. قمنا أولاً بدراسة نظرية للمركبات ²-1₈H₁₃H₁₃ ومشتقاتها الكاربوران مختلفة من الحسابات النظرية. قمنا أولاً بدراسة نظرية المركبات ² أظهرت الحسابات المتعلقة بتحسين الهيئة لمتما كبات المركبات المدروسة التي تم تحديدها وفقًا للمواضع المختلفة لذرات الكربون وجود اتفاق لمتما كبات المركبات المدروسة التي تم تحديدها وفقًا للمواضع المختلفة لذرات الكربون وجود اتفاق المتما كبات المركبات المدروسة التي تم تحديدها وفقًا للمواضع المختلفة لذرات الكربون وجود اتفاق المتما كبات المركبات المدروسة التي تم تحديدها وفقًا للمواضع المختلفة لذرات الكربون وجود اتفاق المعدات المذكررة سابقا. تظهر حساباتنا وتؤكد وجود اتفاق جيد جدا بين الدراسة التجريبية والدراسة النظرية والدراسة النظرية. النتائج التي تم الحصول عليها والنتائج التجريبية. بعد ذلك قمنا بإجراء دراسة مقارنة على المعدات المذكورة سابقا. تظهر حساباتنا وتؤكد وجود اتفاق جيد جدا بين الدراسة التجريبية والدراسة النظرية الدراسة المنورية ألما المقوية للمدارات الجزيئية ، اظهرت ان هذه المركبات لها فعالية كيميائية كبيرة. اما ما تعلق النظرية للمدارات الجزيئية ، اظهرت ان هذه المركبات لها فعالية كيميائية كبيرة. اما ما تعلق الطاقوية للمدارات الجزيئية ، الظهرت ان هذه المركبات لها فعالية كيميائية كبيرة. أما ما تعلق مالدراسة الاهترازية فقد اكدت هذه الاخيرة أن كل المركبات الها موسة هي حالات استقرارية وهذا ما ما تعلق مركد من خلال قيم الترددات النظرية المعتراز حيث انها كلها حقيقية.

كلمات البحث: مركبات البوران ، الكربوران ، المعقدات العضوية المعدنية، B3LYP ،DFT

SUMMARY AND KEY–WORDS

Abstract

The work presented in this thesis concerns a theoretical and comparative study of two class of chemical compounds: boron clusters and their derivatives (carborane) of général formula $(C_n B_{13-n} H_{13}^{n-2} / n=0, 1, 2 \text{ et } 3)$ and the Organometallic complexes which have the formula [M(L)2+2.2(ClO4)-] / M = Mn, Fe, Cr, Ni, Co, Cu. at different levels of quantum chemical computations. In beginning a theoretical study of the cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$ and their carborane derivatives $(C_n B_{13-n} H_{13}^{n-2} / n = 1, 2 \text{ and } 3)$. Calculations concerning the optimization of geometry's (bond lengths and bond angles) have shown a good agreement between the results obtained by quantum chemical computations and experimental results. Subsequently we performed a comparative study on organométallic complexes. Our calculation's show and confirm the existence of a very good agreement between the experimental study and the theoretical study. The results found theoretically for hypothetical systems, particularly the molecular orbital diagrams (FOM), show the chemical reactivity of these systems. Concerning the vibrational study we note that the studied complexes are stationary states this due to the values of the theoretical frequencies of vibration, which are all real.

Key–words: cluster of boron, carboran, DFT, B3LYP, organometallic complex, electronic structure



Table de Matière

4	Remerciements
4	Dédicaces
4	Résumé
4	Sommaire
4	Abréviations
4	Liste des figures
4	Liste des tableaux
Introdu	uction Générale 1

CHAPITRE I: Généralités sur les méthodes de calculs quantiques, les clusters de bore et les complexes organométalliques

I	LES METHODES DE CALCULS QUANTIQUES	4
	I.1 INTRODUCTION	4
	I.2 PRINCIPES ET APPROXIMATIONS DES METHODES DE CALCULS QUANTIQUES :	5
	I.2.1 Approximation relativiste	5
	I.2.2 Approximation de Born –Oppenheimer	5
	I.3 LA THEORIE DE HARTREE-FOCK (HF) ET LES METHODES POST-HF:	7
	I.4 Bases de fonctions atomiques utilisees	
	I.4.1 Les fonctions de Slater [6]:	
	I.4.2 Les fonctions gaussiennes :	
	I.4.3 Les fonctions de polarisation :	
	I.4.4 Les fonctions diffuses :	
	I.4.5 La méthode post Hartree Fock :	
	I.5 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT):	
	I.5.1 Introduction :	15
	I.5.2 Les équations de Kohn-Sham (KS) :	16
	I.6 GENERATIONS DES FONCTIONNELLES :	
	I.6.1 L'approximation de densité locale (LDA et LSD) :	
	I.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides	
	I.7 Succes et limites de la DFT :	
	I.8 METHODE DE HUCKEL ETENDUE	
	I.9 Les Methodes semi-empirique	
	I.10 Les clusters boranes et carboranes	
	I.10.1 Introduction :	

1.10.2 Les	boranes et carboranes	20
1.10.2.1	Les boranes	20
1.10.2.2	Les carboranes	22
I.10.3 Géor	nétrie des clusters boranes	22
1.10.3.1	Les clusters boranes closo B _n H _n ⁻²	23
1.10.3.2	Les clusters nido B $_{\rm n}{\rm H}$ $_{\rm n+4}$	23
1.10.3.3	Les clusters arachno B_nH_{n+6} et hypho B_nH_{n+8}	24
1.10.4La t	héorie PESP	24
1.10.4.1	Extension de la théorie PSEP aux clusters mixtes et organométallique	26
1.10.4.2	Limites et extensions de la théorie PESP	26
1.10.5 Noti	ons générales des règles de comptage électronique	27
1.10.5.1	Les règles de comptage électronique des modèles localisés	27
1.10.5.2	La règle de comptage électronique des modèles délocalisés	29
I.11 LES COM	PLEXES ORGANOMETALLIQUES	
1.11.1 Intro	duction :	
I.11.2 Défii	nition :	
I.11.3 Nom	enclature:	
1.11.4 Les d	lifférents types de complexes :	
1.11.5 Class	ification Des complexes organométalliques	
I.11.6 Cara	ctéristiques des métaux de transition dans les complexes organométalliques	
I.11.7Le N	ombre d'Electrons de Valence, NEV	
I.11.8Le N	ombre d'Electrons Non Liants, NENL	
I.11.9Le D	egré d'Oxydation, DO	
1.11.10 Lo	a Coordinence, C	
1.11.11 Le	es règles de comptage électronique	
1.11.11.1	La règle de l'octet :	
1.11.11.2	Limitation :	
I.11.11.3	La règle des 18 électrons	
1.11.12 Le	es ligands	
1.11.12.1	Classification des ligands :	
I.11.12.2	Les différents types de ligands :	
1.11.13 A	oplications des complexes organométalliques	
BIBLIOGRAPHIE	5	

CHAPITRE II : Etude théorique et comparative des clusters de formule générale : (B13H13-2 et CnB13-nH13n-2 / n=1, 2 et 3)

II.1	Historique :	46
II.2	Le cluster du bore $[B_{13}H_{13}]^{2}$	48

II.2.1 L	es géométries Optimisées	
II.2.2 é	itude de la stabilité des clusters closo- $B_{13}H_{13}^{-2}$ avec les deux géométries	(a) et (b)49
II.2.3 L	es fréquences de vibration	
II.3 Etude 1	THEORIQUE DES CARBORANES DE TYPE <i>CLOSO</i> -C _N B _{13-N} H ₁₃ ^{2-N} /N=1,2ET 3	
II.3.1 E	tude des isomères du cluster C ₁ B ₁₂ H ₁₃ :	
1.3.1.1	Etude de la stabilité des isomères du cluster C ₁ B ₁₂ H ₁₃ :	
II.3.1.2	Les géométries Optimisées :	
II.3.1.3	Les fréquences de vibration :	54
II.3.1.4	L'analyse des charges de Mulliken	57
II.3.1.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	58
11.3.2 E	tude de la stabilité des isomères du cluster C ₂ B ₁₁ H ₁₃	60
II.3.2.1	Etude de la stabilité des isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$:	60
II.3.2.2	Les géométries Optimisées	61
II.3.2.3	Les fréquences de vibration	64
II.3.2.4	L'analyse des charges de Mulliken	67
II.3.2.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	69
11.3.3 E	tude des isomères du cluster C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ :	
II.3.3.1	Etude de la stabilité des isomères du cluster C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ :	74
II.3.3.2	Les géométries Optimisées :	75
II.3.3.3	Les fréquences de vibration	77
II.3.3.4	L'analyse des charges de Mulliken	80
II.3.3.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	82
BIBLIOGRAPHIE	S	

CHAPITRE III : ETUDE THEORIQUE ET COMPARATIVE DES COMPLEXES DE TYPE [M (L)2+2,2(ClO4)-] / M= Mn, Fe, Cr, Ni, Co, Cu

INTR	ODUCT	ION	. 86
	.1 1	ETUDE THEORIQUE ET COMPARATIVE DU COMPLEXE $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$. 86
	III.1.1	optimisations de géométrie	. 87
	III.1.2	Etude vibrationnelle:	90
	III.1.3	Spectre théorique des fréquences de vibration IR	. 91
	III.1.4	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	. 91
Ш	.2 I	ETUDE THEORIQUE DU COMPLEXE [FE(L) ₂] ⁺²	. 93
	III.2.1	Introduction	. 93
	III.2.2	Optimisations de géométrie	93
	III.2.3	Etude vibrationnelle:	95
	111.2.4	Spectre théorique des fréquences de vibration IR:	. 96
	III.2.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	. 96
111	.3 I	ETUDE THEORIQUE DU COMPLEXE [CR(L) ₂] ⁺	. 98

III.3.1	Introduction	
III.3.2	Optimisations de géométrie	
III.3.3	Etude vibrationnelle:	
III.3.4	Spectre théorique des fréquences de vibration IR:	
III.3.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	
III.4 E	TUDE THEORIQUE ET COMPARATIVE DU COMPLEXE $[Ni(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$	
III.4.1	Optimisations de géométrie	
111.4.2	Etude vibrationnelle:	
III.4.3	Spectre théorique des fréquences de vibration IR	
111.4.4	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	
III.5 E	TUDE THEORIQUE DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}CON_{10}O_4]^+$	
III.5.1	Introduction	
III.5.2	Optimisations de géométrie	
III.5.3	Etude vibrationnelle:	
111.5.4	Spectre théorique des fréquences de vibration IR:	
III.5.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	
III.6 E	TUDE THEORIQUE DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}C \cup N_{10}O_4]^{+3}.$	115
III.6.1	Introduction	
III.6.2	Optimisations de géométrie	115
III.6.3	Etude vibrationnelle:	
III.6.4	Spectre théorique des fréquences de vibration IR:	
III.6.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	
BIBLIOGRAP	HIES	121
CONCLU	SION GENERALE	



ABREVIATIONS

- DFT Théorie de la fonctionnelle da la densité (en anglais Density Functional Theory).HF Hartree-Fock.
- B3LYP Trois Paramètres Hydrides de Becke (de l'anglais Becke's Three Parameter Hybrid).
- HOMO Orbitale la plus Haute Occupée (en anglais the Highest Occupied Molecular Orbital).
- **LUMO** Orbitale la plus Basse Vacante (en anglais the Lowest Unoccupied Molecular Orbital).
- **PESP** Théorie des Paires d'électrons de Squelette dans les Polyèdres (en 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).
- **NEV** Nombre d'électrons de valence.
- **DO** Degré d'oxydation



Table des tableaux

TAB.I.1: RESUME DES REGLES DE LA THEORIE PSEP 29
TAB.I.2: : PREFIXES DES COMPLEXES
TAB.I.3: LES DIFFERENTS TYPES DE LIGANDS ET LE NOMBRE D'ELECTRONS APPORTENT AU METAL 40
TAB.II.1:ENERGIE TOTALE, ΔE (HOMO-LUMO) EN (EV), EREL EN (KCAL/MOL), CHARGE TOTAL DU CLUSTER(CTC)DES DEUX STRUCTURES A ET B CALCULEES AVEC DFT/B3LYPAU NIVEAU 6-31G(D,P)
TAB.II.2: ENERGIE TOTALE, Δ E(HOMO-LUMO) EN (EV), ENERGIE RELATIVE EN (KCAL/MOL) ET CTC POUR LES ISOMERES DU CLUSTER C ₁ B ₁₂ H ₁₃ ⁻ CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)
TAB.II.3:DISTANCES INTERATOMIQUES EN Å DES ISOMERES DU CLUSTER C1B12H13CALCULEES ENMETHODE DFT/B3LYP AUX NIVEAUX 6-31G (D,P).53
TAB.II.4: LES FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION (WI EN CM ⁻¹) ET LES INTENSITES IR EN
(KM/MOL) CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G* POUR 1-C ₁ B ₁₂ H ₁₃ 54
TAB.II.5: LES FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION (WI EN CM ⁻¹) ET LES INTENSITES IR EN
(KM/MOL) CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G* POUR 3-C1B12H13. ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
TAB.II.6: LES FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION (WI EN CM ⁻¹) ET LES INTENSITES IR EN
(KM/MOL) CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G* POUR 4-C ₁ B ₁₂ H ₁₃ 55
TAB.II.7: CHARGES NETTES DE MULLIKEN DES CLUSTERS 1-C ₁ B ₁₂ H ₁₃ , 3-C ₁ B ₁₂ H ₁₃ ET 4-C ₁ B ₁₂ H ₁₃
OBTENUES EN METHODE DF1/B3LYP AU NIVEAU 6-31G*
TAB.II.8: ENERGIE TOTALE, ΔΕ (HOMO-LUMO) EN (EV), ENERGIE RELATIVE EN (KCAL/MOL) ET CTC POUR
LES ISOMERES DU CLUSTER C ₂ B ₁₁ H ₁₃ CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)60
TAB.II.9: DISTANCES INTERATOMIQUES EN Å DES ISOMERES DU CLUSTER C2B11H13 CALCULEES
EN METHODE DFT/B3LYP AUX NIVEAUX 6-31G (D,P)62
TAB.II.10: LES FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION (WI EN CM ⁻¹) ET LES INTENSITES IR EN
(KM/MOL) CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G* POUR 1,5 $C_2B_{11}H_{13}$ 65
TAB.II.11:CHARGES NETTES DE MULLIKEN DES CLUSTERS DE TYPE C2B11H1367
TAB.II.12: ENERGIE TOTALE, ΔΕ (HOMO-LUMO) EN (EV), ENERGIE RELATIVE EN (KCAL/MOL) ET CTC POUR
LES ISOMERES DU CLUSTER C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)74
TAB.II.13: DISTANCES INTERATOMIQUES EN Å DES ISOMERES DU CLUSTER C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ CALCULEES EN
METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)75

TAB.II.14:	LES FREQUENCES DE VIBRATION (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN (KM/MOL) POUR LES
ISOMERES DU	CLUSTER C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)
TAB.II.15: METHODE DF	CHARGES NETTES DE MULLIKEN DES ISOMERES DU CLUSTER C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ OBTENUES EN T/B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)80
TAB.III.1.	DISTANCES INTERATOMIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN (Å) DU COMPLEXE MN(II)
EN METHODE	E DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.2. LA METHODE	ANGLES EXPERIMENTALE ET CALCULEES EN (DEG) DU COMPLEXE MN(II) OBTENUS A LAIDE DE DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.3.	FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN
KM/MOL) EN	METHODE DFT/UB3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE EN SYMETRIE C _{2V}
TAB.III.4. METHODE DF	DISTANCES INTERATOMIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN (Å) DU COMPLEXE FE(II) EN T/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ93
LA METHODE	DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.6.	FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN
KM/MOL) EN	METHODE DFT/UB3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE A BASE DU FER EN SYMETRIE C2v
TAB.III.7.	DISTANCES INTERATOMIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN (Å) DU COMPLEXE A BASE
	N METHODE DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ98
TAB.III.8.	ANGLES EXPERIMENTALE ET CALCULEES EN (DEG) DU COMPLEXE FE(II) OBTENUS A LAIDE DE
LA METHODE	DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.9.	FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN
KM/MOL) EN	METHODE DFT/UB3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE À BASE DU CR EN SYMETRIE C_{2V}
TAB.III.10.	DISTANCES INTERATOMIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN (Å) DU COMPLEXE
[C ₁₄ H ₁₈ NIN ₁₀ O	₄] ²⁺ EN METHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.11.	ANGLES EXPERIMENTALE ET CALCULEES EN (DEG) DU COMPLEXE [C14H18NIN10O4] ²⁺ OBTENUS A
LAIDE DE LA N	AETHODE DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.12.	FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN
KIVI/IVIOL) EN	INETHODE DET/B3LYP (LANL2D2) DU COMPLEXE A BASE DU NICKEL EN SYMETRIE C ₂ 107
TAB.III.13.	DISTANCES INTERATOMIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN (Å) DU COMPLEXE Q BASE
DU COBALT EI	N METHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.14.	ANGLES EXPERIMENTALE ET CALCULEES EN (DEG) DU COMPLEXE A BASE DU COBALT
OBTENUS A L	AIDE DE LA METHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ111

TAB.III.15.	FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN
KM/MOL) EN	METHODE DFT/B3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE A BASE DU COBALT EN SYMETRIE C _{2V} 112
TAB.III.16.	DISTANCES INTERATOMIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN (Å) DU COMPLEXE A BASE
DE CUIVRE EN	METHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ115
TAB.III.17.	ANGLES EXPERIMENTALE ET CALCULEES EN (DEG) DU COMPLEXE A BASE DU CUIVRE OBTENUS
A LAIDE DE LA	METHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.18.	FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN
KM/MOL) EN	METHODE DFT/B3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE A BASE DU FER EN SYMETRIE C _{2V}

Table des figures

FIG.I.1:	LES SEPT DERIVES BORANES PREPARES PAR ALFRED STOCK
FIG.1.2:	LES ISOMERES DU DICARBA-CLOSO-DODECABORANE PRESENTANT LA POSITION (ORTHO,
	METHA ET PARA) DU CARBONE ET LA TEMPERATURE DE REARRANGEMENT22
FIG.I.3:	DELTAEDRES DANS LESQUELS S'INSCRIVENT DES CLUSTERS DU BORE
FIG.I.4:	EXEMPLES DE CLUSTERS CLOSO-BORANES
FIG.I.5:	EXEMPLES DE CLUSTERS BORANES NIDO (UN SOMMET VACANT)
FIG.I.6:	EXEMPLES DE CLUSTERS BORANES ARACHNO24
FIG.I.7:	ANALOGIE ISOLABLE ENTRE B-H ET FE (CO)325
FIG.I.8:	LE METALLOCARBORANE C2B3H7FE (CO) 3 ET SON ANALOGIE BORANE
FIG.I.9:	DIAGRAMME SIMPLIFIE D'UNE MOLECULE STABLE
FIG.I.10:	DIAGRAMME D'INTERACTION ORBITALAIRE POUR UN FRAGMENT MLN
FIG.I.11:	EXEMPLE DE QUELQUES COMPLEXES POLYATOMIQUE
FIG.I.12:	: CLASSIFICATION DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES SELON L'EMPLACEMENT DE L'ION
	METALLIQUE CENTRAL. (1) COMPOSES IONIQUES ; (2) COMPOSES SIGMA-COVALENTS ; (3)
	COMPOSES SIGMA-COVALENTS ET COMPLEXES P ; (4) COMPOSES DEFICITAIRES EN ELECTRONS.
FIG.I.13:	DIAGRAMME DES (OM) POUR UN COMPLEXE MLN A 18 ELECTRONS

FIG.II.1:	LA STRUCTURE DE B ₂ H ₆	
FIG.II.2:	LA GEOMETRIE DU CLUSTER ICOSAEDRIQUE [B ₁₂ H ₁₂] ²⁻	47
FIG.II.3:	LES GEOMETRIES DU CLUSTER [B ₁₃ H ₁₃] ²⁻	(A) :
	HENICOSAEDRIQUE C_s ET (B) : DOCOSAEDRIQUE C_{2V}	
FIG.II.4:	L'ORDRE CROIT DES ENERGIES	
DES CLUST	ERS B _N H _N ⁻²	
FIG.II.5:	STRUCTURE DU CLUSTER B ₁₃ H ₁₃ ⁻²	
(B) DOCOS	AEDRIQUE C2V	49
FIG.II.6:	STRUCTURES MOLECULAIRES OPTIMISEES DU CLUSTER [B ₁₃ H ₁₃] ²⁻	

FIG.II.7:	SPECTRES THEORIQUES DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DES DEUX STRUCTURES (A) ET (B)	
	DU CLUSTER B ₁₃ H ₁₃ *	
FIG.II.8:	LA NUMEROTATION DU SYSTEM DOCOSAEDRIQUE	
FIG.II.9:	LES STRUCTURES MOLECULAIRES OPTIMISEES DES ISOMERES DU CARBORANES C ₁ B ₁₂ H ₁₃ ⁻	
FIG.II.10:	SPECTRES THEORIQUES DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DES ISOMERES DU CLUSTER C ₁ B ₁₂ H ₁₃ ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
FIG.II.11:	DIAGRAMMES DES ORBITALES MOLECULAIRES DES ISOMERES DU CLUSTER C ₁ B ₁₂ H ₁₃ ⁻ OBTENUS A L'AIDE DE LA METHODE DFT/6-31G(D,P)	
FIG.II.12:	LOCALISATION DES ORBITALES HOMO- LUMO POUR LES DIFFERENTS ISOMERES DU CLUSTER	
FIG.II.13:	LES STRUCTURES MOLECULAIRES OPTIMISEES DES ISOMERES DU CARBORANES C ₂ B ₁₁ H ₁₃	
1,12-C ₂ B ₁₁ H ₁₃ C ₁		
FIG.II.14:	SPECTRES THEORIQUES DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DES ISOMERES DU CLUSTER C ₂ B ₁₁ H ₁₃ . ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
FIG.II.15:	DIAGRAMMES DES ORBITALES MOLECULAIRES DES ISOMERES DU CLUSTER C ₂ B ₁₁ H ₁₃ OBTENUS A L'AIDE DE LA METHODE DFT/6-31G (D,P)70	
FIG.II.16:	LOCALISATION DES ORBITALES HOMO- LUMO POUR LES DIFFERENTS ISOMERES DU CLUSTER $C_{1}B_{12}H_{13}^{-}$ OBTENUES A L'AIDE DE LA METHODE DFT /B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)	
FIG.II.17:	LES STRUCTURES MOLECULAIRES OPTIMISEES DES ISOMERES DU CARBORANES C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ · 75	
FIG.II.18:	SPECTRES THEORIQUES DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DES ISOMERES DU CLUSTER C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺	
FIG.II.19:	DIAGRAMMES DES ORBITALES MOLECULAIRES DES ISOMERES DU CLUSTER $C_3B_{10}H_{13}^+$ OBTENUS A L'AIDE DE LA METHODE DFT/6-31G (D,P)	
FIG.II.20:	LOCALISATION DES ORBITALES HOMO- LUMO POUR LES DIFFERENTS ISOMERES DU CLUSTER C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ OBTENUES A L'AIDE DE LA METHODE DFT /B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)83	
FIG.III.1	STRUCTURE MOLECULAIRE OPTIMISEE DU COMPLEXE [C14H18MNN10O4] ²⁺	
FIG.III.2	LES GRAPHS DE CORRELATION ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULES DU COMPLEXE [C14H18MNN10O4] ²⁺ AVEC LES DEUX SYMETRIES C2V ET C1	
FIG.III.3	SPECTRE THEORIQUE DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}MNN_{10}O_4]^{2+}$ AVEC LA SYMETRIE C_{2V} EN METHODE DFT/UB3LYP/(LANL2DZ)	
FIG.III.4	DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALE MOLECULAIRE DU COMPLEXE A BASE DU MN (II)	

FIG.III.5	STRUCTURE MOLECULAIRE OPTIMISEE DU COMPLEXE [C14H18FEN10O4] ²⁺ OBTENUS EN METHODE
	DFT/UB3LYP AU NIVEAU LANL2DZ
FIG.III.6	SPECTRE THEORIQUE DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}FEN_{10}O_4]^{2+}$ AVEC
	LA SYMETRIE C _{2V} EN METHODE DFT/UB3LYP/(LANL2DZ)96
FIG.III.7	DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALE MOLECULAIRE DU COMPLEXE A BASE DU
	FE (II)
FIG.III.8	STRUCTURE MOLECULAIRE OPTIMISEE DU COMPLEXE [C14H18CRN10O4] ⁺ OBTENUS EN METHODE
	DFT/UB3LYP AU NIVEAU LANL2DZ
FIG.III.9	SPECTRE THEORIQUE DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE [C14H18CRN10O4] ⁺ AVEC
	LA SYMETRIE C _{2V} EN METHODE DFT/UB3LYP/(LANL2DZ)101
FIG.III.10	DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALE MOLECULAIRE DU COMPLEXE A BASE DU CR 102
FIG.III.11	STRUCTURE MOLECULAIRE OPTIMISEE DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}NIN_{10}O_4]^{2+}$ 104
FIG.III.12	LES GRAPHS DE CORRELATION ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULES DU
	COMPLEXE [C ₁₄ H ₁₈ NIN ₁₀ O ₄] ²⁺
FIG.III.13	SPECTRE THEORIQUE DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE [C14H18NIN10O4] ²⁺ AVEC
	LA SYMETRIE C ₂ EN METHODE DFT/B3LYP/(LANL2DZ)107
FIG.III.14	DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALE MOLECULAIRE DU COMPLEXE A BASE DU NICKEL.
	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
FIG.III.15	STRUCTURE MOLECULAIRE OPTIMISEE DU COMPLEXE [C14H18CON10O4] ⁺ OBTENUS EN METHODE
	DFT/B3LYP AU NIVEAU LANL2DZ
FIG.III.16	SPECTRE THEORIQUE DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}CON_{10}O_4]^{2+}$ EN
	SYMETRIE C _{2V}
FIG.III.17	DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALE MOLECULAIRE DU COMPLEXE A BASE COBALT 114
FIG.III.18	STRUCTURE MOLECULAIRE OPTIMISEE DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}CUN_{10}O_4]^{+3}$ Obtenus en methode
	DFT/B3LYP AU NIVEAU LANL2DZ
FIG.III.19	SPECTRE THEORIQUE DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}CUN_{10}O_4]^{3+}$ AVEC
	LA SYMETRIE C _{2V} EN METHODE DFT/B3LYP/(LANL2DZ)118
FIG.III.20	DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALE MOLECULAIRE DU COMPLEXE A
	BASE DU CUIVRE



INTRODUCTION GENERALE

L'évolution des outils informatiques et des méthodes de calcul théorique permet aujourd'hui à la modélisation moléculaire de traiter de nombreux types de problèmes. La structure électronique de différente type de système chimique (l'atome, les molécules et les complexes), l'évaluation de leurs propriétés physico- chimique, ou encore la structuration de molécules d'intérêts biologiques sont des exemples de sujets désormais traitables théoriquement. Chaque échelle et chaque type de problème disposent de techniques adaptées à leur modélisation.

Ce travail concerne essentiellement l'application des méthodes de chimie quantique à la compréhension de la stabilité, de la structure électronique et des propriétés physico-chimiques de différentes familles de composés chimiques : premièrement les clusters de Bor et leurs dérivés carboranes [1-2-3] Ces composés s'inscrivent généralement dans des polyèdres ouverts à faces triangulaires (deltaèdres), possédant des propriétés très intéressantes. Ces propriétés leurs permettent d'être utilisés dans plusieurs domaines :

- en chimie, particulièrement dans la catalyse [4] et dans la synthèse des systèmes polyclusters [5].
- en médecine pour leur activité anticancéreuse [6].
- 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) [7].

En suite l'étude des complexes organométalliques des métaux de transition tient son importance grâce par la grande diversité et la disparité de leurs domaines d'application, en chimie et qui débordent même sur ceux de la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique. Ces complexes s'avèrent posséder un large éventail d'applications industrielles, dont la synthèse de colorants, de molécules bioactives, de nouveaux matériaux organiques tels que les semi-conducteurs organiques, les cristaux liquides,... [8–9]. Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, aussi bien en tant que réactifs qu'en tant que catalyseurs, avéré et justifié qu'ils ont fait l'objet d'une multitude de travaux dans différents domaines de la chimie, ce qui a permis l'attribution de plusieurs prix Nobel en la matière. Les relations entre nombres d'électrons de valence et structure, ainsi qu'entre structure et propriétés sont par conséquent au cœur de cette problématique.

En effet, la stabilité thermodynamique et cinétique d'une molécule ainsi que ses propriétés physico-chimiques sont intimement liées à sa structure moléculaire, laquelle dépend du nombre d'électrons de valence, l'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO) et l'absence de fréquence de vibration imaginaire.

Ce travail est présenté en trois chapitres.

- Le premier chapitre est composé de trois parties. La première partie expose les différentes méthodes de calcul quantique. Dans la seconde partie, nous présenterons des généralités sur les clusters, en particulier les clusters boranes et carboranes, la dernière partie concerne des généralités sur les complexes organométalliques.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la structure électronique pour le cluster du Bor $(B_{13}H_{13}^{-2})$ et leurs dérivés carboranes $C_nB_{13-n}H_{13}^{n-2}$ / n=1, 2et 3).
- Le troisième chapitre concerne l'étude théorique et comparative de quelques complexes organométalliques à base de Magnésium, Nickel, Fer, Cuivre et Crome.

Cette étude nous permettra de dégager l'isomère le plus stable du cluster. L'examen des résultats de l'optimisation de géométrie de chaque complexe nous renseigne sur la structure idéal et le bon accord entre la structure expérimentale et celle optimisée.

Par la suite, une analyse détaillée est envisagée afin de déterminer les états stationnaires par une étude spectrale.

Bibliographies

- [1] F. A. Cotton, Quart. Rev. Chem. Soc., 1966, 20,389.
- [2] (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 Chemestry, Prentice–Hall, Inc, Englewood, N. J. Cliffs, 1990.
- [3] (a)W. N. Lipscomb, Science, 1966,153,373-378.(b) L. Pauling, S. Weinbaum, Z. Kristallogr. 1934, 87, 181-182.
- [4] Hoffmann, R.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer III, H. F. Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 7164-7167.
- [5] (a) T. Dodge, M. A. Curtis, J. M. Russell, M. Sabat, M. G. Finn, R. N. Grimes, J. Am.
- [6] Chem. Soc, 122, 2000 10573; (b) C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. Chem .Commun, 1984, 290.
- [7] R. N. Grimes, Collect. Czech. Chem. Commun, 67, 2002, 728.
- [8] (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.
- [9] K. Ziegler, Brennstoff-Chemie, 33, 193, 1952.
- [10] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [11] INRS, fiche toxicologie N⁰ 188 édition 1997.

Chapitre I

GENERALITES SUR LES METHODES DE CALCULS QUANTIQUES, LES CLUSTERS DE BORE ET LES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES

I Les méthodes de calculs quantiques

I.1 Introduction

Les méthodes de la chimie quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles pour l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires.ces méthodes basées sur les principes de la mécanique quantique, visent à déterminer la fonction d'onde d'un système polyélectronique, atome ou molécule, en résoudre l'équation de Schrödinger correspondante [1]. Pour un système donné, dans un état stationnaire, c'est-à-dire d'énergie constante, cette dernière prend la forme de l'équation aux valeurs propres suivante:

$$H\Psi = E\Psi I.1.$$

Où : H, Ψ et E sont l'opérateur hamiltonien associé les différentes type d'énergie du système, la fonction d'onde et E l'énergie de l'état stationnaire respectivement. Rappelons que cette équation ne peut être résolue exactement que dans le cas des systèmes très simples et ce, à cause de la présence du terme de répulsions électroniques figurant dans l'hamiltonien. Dans le cas général, on doit donc se contenter de solutions approchées, lesquelles doivent cependant être suffisamment précises pour être utilisables et permettre l'interprétation des phénomènes étudiés.

Donc avec l'utilisation des calculs quantiques, on peut déterminer les propriétés moléculaires suivantes :

L'énergie totale d'un système moléculaire, son énergie d'ionisation et son affinité électronique.

Longueurs et angles de liaison, conformations.

Spectres UV-visible, IR et micro-onde

Moments dipolaires, multipolaires, les polarisabilités et hyperpolarisabilités

Déplacements chimiques et constantes de couplage de RMN

La réactivité chimique.etc

La résolution de l'équation (I.1) s'effectue soit dans le cadre dit de la théorie de Hartree-Fock (HF) basé sur un modèle à particules indépendantes [2], soit de manière plus précise en tenant compte de la corrélation instantanée existant entre les mouvements des électrons (calculs post-HF notamment). Dans ce cadre, on se heurte souvent à des problèmes d'ordre technique, le temps de calcul pouvant être prohibitif.

Les théoriciens préfèrent alors se tourner vers des méthodes moins lourdes et donc moins onéreuses telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.2 Principes et approximations des méthodes de calculs quantiques :

L'équation (I.1) ne peut pas être résolue exactement pour les systèmes moléculaires, on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

I.2.1 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.2.2 Approximation de Born – Oppenheimer

La première étape effectuée en appliquant l'équation (I.1) à un problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de Born – Oppenheimer [3].

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 (I.1) devient.

$$\mathbf{H}_{ell} \boldsymbol{\Psi}_{el} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathbf{E}_{eff} (\mathbf{R}) \boldsymbol{\Psi}_{el} (\mathbf{r}, \mathbf{R})$$
 I.2.

Ou **H** *el* est l'hamiltonien électronique, Ψ_{el} (**r**, **R**) la fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons *r* aussi bien que des coordonnées des noyaux **R** et **E** _{eff} (**R**) est l'énergie effective qui dépend des Coordonnées des noyaux, *R* l'hamiltonien défini dans l'équation (I.3) est pour une molécule contenant *n* électrons, ayant une masse **m**_e et **N** noyaux avec les indices i et *a* respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

CHAPITRE I :

$$\mathbf{H}^{\rm el} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{h^2 \nabla_i}{8\pi^2 m_e}^2 - \sum_{i=1}^{n} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{I \setminus J} \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}}$$
 I.3.

Energie cinétique Attraction électrons Répulsion électrons

Electrons noyaux électrons

C'est le dernier terme qui empêche la séparation de l'équation (I.1) en *n* équations à un électron qui seraient plus simples à résoudre . L'équation (I.3) peut s'exprimer d'une façon simple en introduisant les unités atomiques.

$$\mathbf{H}^{\mathbf{el}} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{Z}{r_{i\alpha}} + \sum_{I \langle J} \frac{1}{r_{ij}}$$
 I.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 (I.1). On va approximer la fonction d'onde Ψ qui est une fonction avec n coordonnées d'électrons (les noyaux étant gelés) par n fonctions mono-électronique avec symboles suivants χ , Φ ou Ψ suivant les circonstances de la discussion. Pour les 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 α (ξ) et celle pour le spin aligné le spin aligné le long de (-) z est β (ξ). Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique) $\Phi(r)$ et de la fonction d'onde de spin α (ξ) ou β (ξ) 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 [4].

$$\Psi_{\text{Produit}} = \chi_1 (1). \chi_2 (2). \chi_3 (3). \chi_4 (4)$$
 I.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 (I.5) n'est pas cependant complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. L'équation (I.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.

$$\psi_{\text{Déterminant}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \qquad \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_n(2) \\ & \ddots & \ddots \\ & \ddots & \ddots \\ & & \ddots & \ddots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \ddots & \chi_n(n) \end{pmatrix}$$
I.6.

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

I.3 La théorie de Hartree-Fock (HF) et les méthodes post-HF:

A partir de l'hamiltonien électronique, l'équation (I.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)

$$F_I(1)\Phi_i(1) = \mathcal{E}_i\Phi_i(1)$$

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

CHAPITRE I :

$$F_{I} = h(1) + \sum_{j} [2J_{j} - K_{j}(1)]$$
 I.8.

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

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}$$
 I.9

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

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d\tau_{12}$$
 I.10.

Ou *K i* qui l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante.

$$K_{IJ} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2) \Phi_j(1) d\tau_{12}$$
 I.11.

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.

$$E = 2\sum_{j=1}^{n} I_j + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij})$$
 I.12.

Où

$$I_{j} = \int \Phi_{j}(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_{j}^{2} - \frac{Z}{r_{j}} \right)_{j}(1) d\tau_{12}$$
 I.13.

Les équations de Hartree Fock sont donc un jeu d'équations intérgrodiffirantielles 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 orbitale Φ_i et Φ_j . Ce que veut dire que pour déterminer F_i (1) dans (I.8) on a besoin de connaître le résultat pour les autres d'orbitales Φ_i . Pour résoudre les équation d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock, l'équation (I.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 électrons (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. L'équation (I.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 intégro- différentielles peut être transformée en un système d'équations algébriques et ainsi être résolu en utilisant la méthode habituelle des matrices. Donc, les orbitales moléculaires, $\Psi(r)$ seront exprimées comme une combinaison linéaire de N fonctions mono électronique atomiques, lesquelles seront elles mêmes exprimées en une combinaison linéaire de m fonctions atomiques appelées f « les fonctions de bases ».

$$\Psi_{i}(r) = \sum_{\mu=1}^{M} c_{\mu i} \Phi_{\mu}$$
 I.14.

Avec $M = \sum_{m=1}^{N} m$ si il y a **N** atomes

Ici c µi 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 moléculaire orbitale lieu de la description complète de la fonction au tridimensionnelle *Yi*. Le développement est appelé combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO: linear combination of atomic orbital). Si l'on substitue l'équation (I.14) dans l'équation. (I.7), en multipliant de chaque coté par Φv en intégrant on obtient les équations de Hall–Roothan.

$$FC = SC\varepsilon$$
 I.15.

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

$$F_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} F \Phi_{\nu} d\tau \qquad \text{I.16.}$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\tau \qquad \text{I.17.}$$

C'est une matrice carrée des coefficients du développement et ε est un vecteur des énergies de l'orbitale. L'équation (I.15) 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.

I.4 Bases de fonctions atomiques utilisées

Il existe deux types de fonctions de bases qui sont d'un usage commun :

I.4.1 Les fonctions de Slater [6]:

L'expression générale d'une fonction de Slater [7] est donnée par la relation suivante:

$$\chi_{n',1,m}^{s}(r,\theta,\varphi) = N.r^{n-1}.e^{-\zeta r}.Y(\theta,\varphi)$$
 I.18.

Dans laquelle ζ est l'exposant de Slater ; c'est un nombre positif qui dépend du numéro atomique et qui peut être déterminé à l'aide des règles empiriques de Slater ou par optimisation. n, l, m sont respectivement les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique. rA, θ A, φ A sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron par rapport au centre A portant la STO et $\gamma_{n}^{n}(\theta_{n}, \phi_{n})$ représente une harmonique sphérique. En coordonnées cartésiennes.

I.4.2 Les fonctions gaussiennes :

L'utilisation des fonctions gaussiennes dans les calculs quantiques ont été proposées pour la première fois par Boys [8]. Leur forme générale normalisée est la suivante:

$$\chi^{G}_{ijk}(x, y, z) = N \cdot x^{i} \cdot y^{j} \cdot z^{k} \exp(-\alpha r^{2})$$
 I.19.

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

- La base plus simple est STO-3G encore appelée base minimale. ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.
- Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G ou le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s .les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composes des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base.

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

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

 Pour démultiplications de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la dédoubler (double zêta) « CC-PVDZ » en utilisant, par exemple, pour les atomes de la deuxième période ,deux orbitales 2S et deux ensembles d'orbitales 2P. Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta « CC-PVTZ », quadruple zêta « CC-PVQZ » [9].

I.4.3 Les fonctions de polarisation :

Elles correspondent à des orbitales inoccupées dans l'atome à l'état fondamental. Elles seront donc de type p, d pour l'atome d'hydrogène, et de type d, f et g pour les atomes de la seconde période. Elles doivent augmenter la flexibilité de la base utilisée et prendre en compte les déformations des orbitales atomiques de valence lors de la formation de la molécule. Leur rôle dans la base est déterminant.

Ainsi, l'introduction de F.P dans la base est nécessaire pour la détermination de la géométrie de molécules particulières, comme par exemple la structure non plane [10] de H_3O^+ ou des structures contenant des atomes hypervalents tels que des phosphates. De même, de nombreuses propriétés ne sauraient être décrites correctement sans la présence de F.P dans la base: grandeurs énergétiques telles que les barrières d'inversion, les barrières de rotation, les grandeurs électriques, les grandeurs spectroscopiques....Il existe dans la littérature [11] de nombreuses propositions pour les valeurs des exposants de ces F.P. La présence de ce type de fonctions dans une base est généralement signalée par la lettre «P» hormis dans la nomenclature de Pople où les F.P sont représentées par un astérisque (*) si, seule la base des atomes autres que l'hydrogène comporte des F.P ou de deux astérisques (**) si l'ensemble des atomes est concerné par cette extension de la base. Par exemple, utiliser une base 6-31G** pour un calcul moléculaire signifie que les électrons de cœur des atomes sont décrits à l'aide d'une fonction combinaison linéaire de six gaussiennes, les électrons de valence par deux fonctions, l'une combinaison linéaire de trois gaussiennes et l'autre constituée d'une gaussienne, et que, de plus, il y a un jeu de fonctions de polarisation sur tous les atomes de la molécule (fonctions de type p sur l'hydrogène et fonctions de type d, ou f ou g sur les autres atomes selon leur nature).

Un autre type de fonctions doit obligatoirement étoffer la base atomique utilisée chaque fois que le phénomène physique correspondant à la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence: ce sont les fonctions diffuses.

I.4.4 Les fonctions diffuses :

Ces fonctions sont généralement non contractées et dotées d'un faible exposant qui leur permet de recouvrir l'espace diffus situé à grande distance du noyau. Elles possèdent le même nombre quantique l que les orbitales de valence des atomes considérés. Leur rôle est déterminant dans l'étude des propriétés d'espèces anioniques ou de tout phénomène
impliquant ces dernières, comme la détermination de l'affinité électronique, par exemple. Elles sont également nécessaires pour le traitement des molécules comportant des liaisons fortement ioniques, pour la détermination des grandeurs spectroscopiques, pour l'étude d'états de valence excités, d'états Rydberg atomiques ou moléculaires et aussi pour l'étude d'interactions moléculaires.

Plusieurs méthodes de détermination des exposants des fonctions diffuses ont été proposées, notamment la minimisation de l'énergie des anions, ou par extrapolation en utilisant la propriété des exposants des fonctions d'une symétrie donnée, lesquels constituent une progression géométrique [12]. Il est communément admis que l'exposant d'une diffuse est généralement quatre fois plus petit que le plus petit exposant d'une fonction de valence.

Dans la nomenclature de Pople, une fonction diffuse est représentée par le signe + alors que dans les bases de Dunning, elles sont indiquées par le préfixe «aug».

Ainsi, utiliser une base $6-31+G^{**}$ signifie que les électrons de cœur sont décrits à l'aide d'une combinaison linéaire de 6 gaussiennes, les électrons de valence l'aide de deux fonctions, l'une combinaison linéaire de trois gaussiennes et l'autre constituée d'une seule gaussienne; de plus, chaque atome porte une fonction de polarisation, les atomes lourds portant également une fonction diffuse.

I.4.5 La méthode post Hartree Fock :

La méthode poste Hartree Fock a été proposée pour améliorer la représentation du système électronique [13] elle est Basée sur un modèle à particules indépendantes, donc approché, la méthode HF conduit à une fonction d'onde et une énergie qui ne sont pas totalement satisfaisantes. Comme indiqué plus haut (principe variationnel) l'énergie de HF est toujours supérieure à l'énergie exacte du système. On appelle énergie de corrélation la différence entre l'énergie exacte E et l'énergie HF, E_{HF} de la molécule: $Ec = E - E_{HF}$.

L'origine de cet écart réside dans la structure de la fonction d'onde totale, qui ne s'annule pas lorsque deux électrons de spins opposés sont situés au même point de l'espace. La théorie de HF souffre de l'absence d'un «trou» de Coulomb. De ce fait, les répulsions électroniques sont surestimées.

Dans la théorie de HF on ne tient pas compte des répulsions instantanées existant entre les électrons, du fait que leurs mouvements des électrons sont corrélés, dans leurs déplacements ils s'évitent. Considérons l'exemple simple de l'atome d'hélium. L'énergie, CHAPITRE I :

à la limite HF, de ce système à deux électrons est de -2, 86168 u.a (1 u.a = 27,21 eV) alors que l'énergie exacte est de -2,90372 u.a. L'énergie de corrélation, différence de ces deux énergies, est égale à 0,04204 u.a. (~26 Kcal mol⁻¹). Bien que cette énergie de corrélation ne représente au maximum que quelques pourcents de l'énergie totale d'un système, sa prise en compte est nécessaire pour l'étude des réactions chimiques et d'autres phénomènes physicochimiques. En effet, la variation de l'énergie de corrélation dans une réaction chimique peut être du même ordre de grandeur que l'énergie de la réaction. Par exemple, pour la réaction de dissociation du diazote $N_2 \rightarrow 2$ N, la variation de l'énergie de corrélation est de 0,1660 ua = 4,62 eV, alors que l'enthalpie de la réaction vaut 9,8 eV. La théorie de HF ne peut donc être appliquée pour étudier ce type de processus. Il est clair de plus que l'énergie de corrélation sera de plus en plus importante à mesure que la taille des systèmes étudiés croît.

Différents types de méthodes, qualifiées de méthodes **post-HF**, permettent la prise en compte de la corrélation électronique :

 La méthode d'interaction de configuration (CI) qui consiste à décrire le système étudié à l'aide d'une fonction d'onde Ψ combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental (fonction de référence) et différents états excités obtenus en excitant des électrons des orbitales occupées vers des orbitales virtuelles:

$$\Psi = \sum_{K} c_{K} \boldsymbol{\Phi}_{K}$$
 I.20

Ce développement de la fonction d'onde exacte est rigoureux si le nombre de déterminants K est infini. Dans la pratique, le nombre d'excitations considéré est souvent limité (CISD, simples et doubles excitations incluses dans le développement, CISDT(Q) ...).

- La méthode Multi-Configuration SCF (MCSCF) qui consiste aussi à décrire le système par une fonction analogue à celle utilisée dans le cas d'une interaction de configuration. Cependant, dans ce type de méthode, on optimise non seulement les coefficients apparaissant dans le développement de la fonction Ψ mais aussi les orbitales moléculaires elles-mêmes.
- La méthode MCSCF la plus utilisée est la méthode CASSCF (Complete Active Space SCF) dans laquelle les OM entrant dans l'écriture des déterminants de Slater sont séparées en deux catégories: les OM inactives qui restent doublement occupées

ou vacantes dans toutes les configurations, les autres OM définissant l'espace actif. La fonction est alors une C.L de tous les déterminants des configurations obtenues en excitant les électrons appartenant à l'espace actif de toutes les manières possibles ; on effectue donc une IC complète dans cet espace. Les OM constituant l'espace actif proviennent généralement des combinaisons des orbitales atomiques de valence des atomes constituant le système étudié. Pour des molécules de grande taille, le nombre de configurations considérées est très élevé; un tel calcul devient rapidement prohibitif.

La méthode Many Body Perturbation Theory (MBPT) basée sur la théorie des perturbations utilisant le formalisme de Moller-Plesset [14], généralement noté MPn, n étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode consiste à écrire l'hamiltonien, la fonction et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme de termes d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres.

$$H^{0} = \sum_{i=1}^{N} F(i)$$
 I.21.

H Étant l'hamiltonien du système à N électrons, l'opérateur de perturbation V s'écrit:

$$V = H - H^0$$
 I.22.

Les méthodes MP2 (perturbation à l'ordre 2) et MP4 (perturbation à l'ordre 4) sont les plus fréquemment utilisées.

I.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

I.5.1 Introduction :

La prise en compte de la corrélation électronique nécessite la mise en œuvre de calculs post-HF élaborés. Lorsque les systèmes étudiés sont de très grande taille, ceci devient quasiment impossible. Une alternative à toutes ces méthodes est la théorie de la fonctionnelle de la densité. En plus la précision des résultats obtenus ainsi que les performances calculatoires de la méthode DFT en font actuellement un outil incontournable pour le calcul des propriétés moléculaires. Elle est basée sur deux théorèmes établis par Hohenberg et Kohn (1964). [15]

CHAPITRE I :

- Le premier s'énonce comme suit : Pour un état fondamental non dégénéré, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. Ce théorème indique donc que toute observable moléculaire découle de la connaissance de la densité électronique car elle détermine l'hamiltonien du système.
- Le deuxième théorème indique que toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré conduit à une borne supérieure de l'énergie exacte du système. Le principe variationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué relativement à ρ(r)tout comme il l'est pour la fonction d'onde Ψ dans le cadre des méthodes de type ab initio, semi-empiriques ou empiriques.

I.5.2 Les équations de Kohn-Sham (KS) :

En 1964, Hoenberg et Kohn [16] considèrent un système fictif des électrons non interagissant dont la densité électronique est égal à celle exacte du système réel. La fonction d'onde exacte d'un tel système fictif est un produit antisymétrisé (déterminant de Slater) de spinorbitales. Par hypothèse, les fonctions d'espace étant notées ϕ_k , on a:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N} \left| \phi_k(\vec{r}) \right|^2$$
 I.23.

Dans ces conditions, Kohn et Sham ont montré que l'énergie électronique de l'état fondamental du système réel prend la forme suivante:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{k} \int \phi_{k}(\vec{r}) \nabla^{2} \phi_{k}(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_{i} \int \frac{Z_{i}}{\left|\vec{R}_{i} - \vec{r}\right|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]$$
 I.24.

Dans cette expression, le premier terme représente l'énergie cinétique du système fictif, souvent notée $T_s[\rho]$, le second est l'énergie d'attraction électrons-noyaux, $V_{en}[\rho]$, le troisième est l'énergie de répulsion coulombienne interélectronique classique $J[\rho]$, et le dernier terme E_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe toutes les interactions électroniques non classiques:

$$E[\rho] = T_{s}[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$
 I.25.

Les énergies d'échange E_x et de corrélation E_c ont déjà été définies précédemment :

$$\mathbf{E}_{\mathrm{xc}} = \mathbf{E}_{\mathrm{x}} + \mathbf{E}_{\mathrm{c}}$$
 I.26.

CHAPITRE I :

L'énergie du système étant donnée par l'expression (I.24), l'application du principe variationnel par rapport aux fonctions ϕ_k conduit aux équations de Kohn-Sham (KS):

$$\left(-\frac{1}{2}\varDelta + \sum_{i}\frac{Z_{i}}{\left|\vec{R}_{i}-\vec{r}\right|} + \int\frac{\rho(\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} d\vec{r}' + \nabla_{xc}[\rho]\right)\phi_{k}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{k}\phi_{k}(\vec{r}) \quad \text{I.27.}$$

Soit :

$$H_{KS}(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r})$$
 L28.

On notera que les équations KS ne diffèrent des équations HF (I.7) et (I.8) que par le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} qui remplace le potentiel d'échange - $\sum_{l} K_{l}$.

Dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation $_{V_{xc}}[\rho]$, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$, est exact, la résolution de ces équations permet d'obtenir la densité électronique exacte et donc l'énergie exacte du système. Cette résolution s'effectue de manière itérative selon un processus self consistant (SCF) analogue à celui utilisé dans la théorie de HF. En général, les fonctions monoélectroniques (OM ϕ_k de KS) sont exprimées sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'énergie du système polyélectronique (I.24 - I.25) est la somme de plusieurs termes s'exprimant eux aussi comme des fonctionnelles de la densité ρ . Les expressions analytiques de plusieurs de ces termes en fonction de ρ , et notamment E_{xc} , sont malheureusement inconnues et sans doute inaccessibles. Dans la théorie de KS, $E_{xc}[\rho]$ est donc définie de la façon suivante:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$
 I.29.

 $T[\rho]$ Étant respectivement l'énergie cinétique du système réel et $V_{ee}[\rho]$ l'énergie de répulsion interélectronique totale. On constate que $E_{xc}[\rho]$ contient une contribution cinétique et ne peut donc être comparée directement à la somme des énergies d'échange et de corrélation des théories de HF et post-HF.

I.6 Générations des fonctionnelles :

I.6.1 L'approximation de densité locale (LDA et LSD) :

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme des 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) [17], la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange -corrélation est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \qquad \text{I.30.}$$

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 :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_{\alpha},\rho_{\beta}] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho_{\alpha}(r),\rho_{\beta}(r))dr \qquad \text{I.31.}$$

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.

I.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\alpha},\rho_{\beta}] = \int f(\rho_{\alpha},\rho_{\beta},\nabla\rho_{\alpha},\nabla\rho_{\beta})d\nu \qquad \text{I.32.}$$

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 méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique des de ces énergie avec l'énergie de la GGA . La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi , la fonctionnelle B3LYP [18-19] utilisé la fonctionnelle LYP pour la partie GGA .les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation . La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

I.7 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 [20-21].

I.8 Méthode de Huckel étendue

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

$$\sum_{i=I}^{n} \left[H_{ij} - ES_{ij} \right] C_{IJ} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n$$
 I.33.

La caractéristique essentielle de la méthode Hückel étendue [22] est choix des éléments H $_{ij}$ comme paramètre de calcul .Les éléments H $_{ij}$ sont choisis comme les potentiels d'ionisation des électrons de valence.

I.9 Les Méthodes semi-empirique

Une méthode semi-empirique [23] est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaire aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramètre par comparaison avec des composés références) En générale toutes ces méthodes sont très précisés pour la familles Des produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétrisation (CNDO,MINDO/3,NDDO,INDO).

I.10 Les clusters boranes et carboranes

I.10.1 Introduction :

En 1960 F. Cotton [24], a introduit le mot cluster pour la première fois 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 est 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 [25-26].

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 [27].

I.10.2 Les boranes et carboranes

I.10.2.1 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 [28]. Le premier qui a ressui à synthétiser des composés boranes ; l'allemand Alfred Stock en 1909 [29]. Son premier article sur les bore est apparu en 1912. Alfred Stock a réussi à préparer et 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 B6H12 (les sept dérives sont présentés sur la figure (I.1). Il existe classe deux types boranes : « Borane » B_nH_{n+4} et « hydroborane » B_nH_{n+6} [30]. 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 [31]. Le borane le plus simple est le diborane B2H6, qui présente la stœchiométrie de l'éthane C2H6, avec deux électrons de moins. En 1954 Lipscomb et collaborateurs [32] introduisirent l'idée de la liaison à deux électrons et trois centres (3c -2 è); une paire d'électrons peut lier trois atomes selon une géométrie triangulaire. Ainsi, les boranes sont décrits comme des éléments déficients en électrons. En 1976, Lipscomb a eu le prix Nobel en chimie pour ses études sur la structure des boranes, qui a jeté la lumière sur les problèmes de la liaison chimique [33]. La structure cristalline de CaB6 rapportée en 1934 était le début de la connaissance des polyèdres du bore [34]. De plus, H.C. Brown, en 1979 a reçu le prix Nobel pour l'utilisation des borane en chimie organique [35].





I.10.2.2 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 [36]. Les premiers carboranes qui ont été découvert aux Etats-Unis et en URSS [37] sont : $C_2B_3H_5$, $C_2B_4H_6$ et $C_2B_5H_7$ [38]. L'année 1963 a connu la synthèse des trois isomères du dicarba–closo-dodecaborane $C_2B_{10}H_{12}$. Les carboranes constituent une discipline de chimie très complète dans le domaine des boranes et des hétéroboranes [39]. Le premier mono-carborane a été synthétisé dans l'ancienne Tchécoslovaquie en 1980 [40]. 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 (I.2).





I.10.3 Géométrie des clusters boranes

Les clusters du bore se divisent en quatre catégories principales appelées closo, nido, arachno et hypho [41]. Cependant quelle que soit leur catégorie, ces clusters présentent une caractéristique commune : ils s'inscrivent dans des polyèdres (appelés deltaèldres) dont toutes les faces sont triangulaires.

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



Fig.I.3: Deltaèdres dans lesquels s'inscrivent des clusters du bore

I.10.3.1 Les clusters boranes closo $B_n H_n^{-2}$

La série la plus simple des boranes est celle des clusters closo de formule BnHn-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 (I.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.



Fig.I.4: Exemples de clusters *closo*-boranes

I.10.3.2 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 BnHn+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 (I.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 $B_n H_n^{-4}$.



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

I.10.3.3 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 (I.6)).



Fig.I.6: Exemples de clusters boranes arachno

Notons enfin, qu'un problème d'isomérie 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.

I.10.4 La théorie PESP

Chaque fragment B-H possède trois orbitales frontières, une de symétrie σ et deux symétrie π (voir figure (I.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 (I.7)) et en tenant compte de la charge totale du cluster (sous sa forme déprotonée).



Fig.I.7: Analogie isolable entre B-H et $Fe(CO)_3$

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

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

Un cluster nido à n atomes de squelette s'inscrit dans un deltaèdre à n+1 sommets présentant n+2 orbitales de squelette, donc n+2 paires électroniques. Le borane B5H9, pyramide à base carrée (voir figure (I.5)) possède sept paires d'électrons de squelette B4H10, cluster arachno (papillon), s'inscrit dans un octaèdre (voir figure (I.5)) porte sept PES, soit n+3 paires d'électrons de squelette.

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

Tab.I.1:Résume des règles de la théorie **PSEP**

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

I.10.4.1 Extension de la théorie PSEP aux clusters mixtes et organométallique

Cette approche n'est pas limitée aux boranes [42]. On peut substituer un fragment B-H par un groupement C-H ou une entité organométallique $Fe(CO)_3$ qui sont isolobaux [43]. Rappelons que deux entités isolables présentent un jeu d'orbitales frontières identiques en nombre, symétrie, proche en énergie et de formes voisines et occupées par un même nombre d'électrons. Une telle substitution affecte peu les caractéristiques générales de la structure électronique du cluster. C'est pourquoi la structure électronique des carboranes, des métaloboranes et des clusters organométalliques apparentés à leurs analogues boranes. La figure (I.8) illustre cette substitution isolobale.



Fig.I.8: le métallocarborane $C_2B_3H_7Fe$ (CO) $_3$ et son analogie borane

I.10.4.2 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 MLn 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.

I.10.5 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 (I.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.



Fig.I.9: Diagramme simplifié d'une molécule stable

I.10.5.1 Les règles 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 [44]. 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 MLn représenté sur la figure (I.10) [45]. M est un métal de transition possédant 90rbitales atomique de valence.



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

L est un ligand de type σ donneur deux électrons et possède une orbitale frontière σ (OF) non liante. Dans un système à liaison localisées (liaison à deux centres/ deux électrons), les n orbitales de ligands interagissent avec autant d'orbitales atomiques du métal pour donner lieu à n orbitales moléculaires liantes et n orbitales moléculaires antiliantes. Les 9-n (OA) métalliques qui n'interagissent pas restent donc non liantes. L'occupation des n OM liantes et les 9-n OM non liantes, au total 9 OM liantes occupées conduit à la règle dite des dix-huit électrons. Cette règle confère au métal une configuration électronique ns²(n-1)d¹⁰np⁶. Le même principe appliqué au groupe principal conduit à la règle de l'octet. Lorsque la connectivité entre les atomes devient importante, comme souvent dans le cas des cette clusters, le modèle localisé sur lequel s'appuie la règle des dix-huit électrons ne peut plus s'appliquer correctement. Il faut alors faire appel à des modèles délocalisés pour décrire la structure électronique de ces composés.

I.10.5.2 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 [46]. 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 [47] La théorie topologique de comptage électronique est une méthode plus récente, *Teo* a développé une théorie topologique basée sur la théorie d'*Euler* [48].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 des18 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 × V) F +2. Pour les clusters qui ne satisfont pas la règle des18 électrons, *Teo* a proposé d'introduire un paramètre d'ajustement X dans l'équation finale suivante :

EVM / 2= (8×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 + ϵ + X où *EVC* est le nombre d'électrons de valence du cluster, V_e et V_m sont respectivement les nombres de sommets occupés par les éléments du groupe principal et les métaux de transition et ϵ = 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*)[49] par la relation suivante : T= $(3 \times V_e) + (6 \times V_m) + B$.

I.11 Les complexes organométalliques

I.11.1 Introduction :

Depuis presque deux siècles le développement de la chimie organométallique en France devienne une discipline très riche au niveau de son contenu et de son intérêt, tant au niveau du laboratoire qu'à l'échelle industrielle,

Les complexes organométalliques, renferment habituellement une ou plusieurs liaisons métal-carbone dans leur structure. Certaines entités jouent des rôles clés dans les transformations organiques utilisant des métaux avec des liaisons métal-hydrogène (hydrures), métal-oxygène (oxo) et métal-azote (imido). L'importance des complexes organométalliques se justifie, par ailleurs, par la grande diversité de ses domaines d'application, allant de la chimie organique, à la métallurgie, la chimie bio-inorganique, la physique, etc... [49–50].

Les complexes organométalliques des métaux de transition constituent les systèmes les plus étudiés et les plus largement appliqués [51–52].

I.11.2 Définition :

Un complexe représente un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique (moins fréquemment d'un atome métallique) central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires. L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :

$\left[MXxLl\right]^{z}$ ou

M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs pairs d'électrons au métal)

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal)

z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)

l : nombre de ligands de type L coordonnés

x : nombre de ligands de type X coordonnés

I.11.3 Nomenclature:

Pour un complexe, on montre dans sa formule l'ion métallique en premier, suivi par les ligands comme suit : chargés négativement puis neutres et enfin ceux qui chargés positivement.

La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée. Nous représentons la nomenclature selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). [53] Pour nommer un complexe, on nomme d'abord les ligands (indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule) par ordre alphabétique (on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer) et on met une terminaison « o » pour les anions à la fin de leurs noms, les molécules et les cations ne change pas mais on peut citer quatre exceptions : H_2O : aqua ; NH_3 : amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle. Puis on met le nom du métal suivi de son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de 0 (Le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel), pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « ate » au nom du métal. Les ligands pontants sont indiqués par le symbole μ -. On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe :

le nombre des ligands	Le préfixe	Le préfixe (ligand composé)
1	Mono	/
2	di	Bis
3	tri	Tris
4	tétra	Tétrakis
5	penta	\
6	hexa	Hexakis

Tab.I.2:	: préfixes	des com	plexes.
	• • • • • • • • • •		p1011000

Nous présentons quelques complexes comme exemple.

[CoCl₂(NH₃)₄] Cl : chlorure de tétra ammine dichloro cobalt(III)

[CuBr₂{O=C(NH₂)₂}:di bromo bis(urée)cuivre(II)

[Cr(H₂O)₆]Cl₃: chlorure d'hexa aqua chrome(III)

I.11.4 Les différents types de complexes :

La classification des complexes fondée sur le nombre d'atomes centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (mononucléaires). Si le complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire). Ils existent des exemples où les ions métalliques sont éloignés les un des autres. Lorsque la distance est faible, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster en anglais)



La figure (I.11) représente quelques exemples des complexes polyatomiques.



I.11.5 Classification Des complexes organométalliques

La classification des complexes organométalliques fondée sur la nature de la liaison métal-carbone qu'ils contiennent. En effet, l'atome de carbone possède une électronégativité moyenne, ce qui justifier la possibilité de former des liaisons ioniques qu'avec les éléments les plus électropositifs, tels les métaux de transition, En évoluant des éléments les plus légers vers les plus lourds, cette électronégativité augmente plus fortement au sein d'une même période qu'au sein d'un même groupe. Ainsi, par comparaison aux métaux de la première série de transition (3d), les éléments plus lourds, appartenant aux séries 4d et 5d, s'avèrent plus

CHAPITRE I :

2

11

3

4

électronégatifs et conduisent à la formation de liaisons ioniques nettement plus marquées. Avec tous les autres éléments, l'atome de carbone a tendance à former des liaisons de type covalent [54]. Les composés organométalliques, divers dans leurs types et leurs structures, sont déterminés par les configurations électroniques de l'ion métallique central et son mode de coordination aux ligands environnants. Ces derniers sont généralement corrélés avec la nature de l'élément métallique et son emplacement dans le tableau périodique. En conséquence, les composés organométalliques peuvent être classés, soit en tant que dérivés d'éléments des groupes principaux (n'impliquant dans leurs liaisons que des orbitales s et p), soit en tant que dérivés des métaux de transition (impliquant des orbitales d et probablement des orbitales f) [55]. Les éléments des groupes principaux forment généralement des liaisons covalentes métal-carbone de type s, à l'exception des métaux alcalins et alcalino-terreux qui génèrent des composés ioniques. Des structures déficitaires en électrons sont par ailleurs formées avec des éléments tels que le lithium, le béryllium et l'aluminium. Les éléments de transition, établissant des liaisons métal-carbone s-covalentes normales, conduisent par ailleurs à la formation de composés de types complexes p, impliquant des liaisons datives figure (I.12) [56].



Fig.I.12: : Classification des complexes organométalliques selon l'emplacement de l'ion métallique central. (1) composés ioniques ; (2) composés sigma-covalents ; (3) composés sigma-covalents et complexes p ; (4) composés déficitaires en électrons.

Le classement des complexes des métaux de transition basée sur le type de ligands, pouvant facilement être corrélé avec la structure électronique des métaux. Nous signalons par ailleurs que les propriétés des complexes organométalliques sont déterminées par la nature et la stabilité de leurs liaisons métal-carbone. Les types de liaisons traditionnelles (ioniques ou covalentes) ne peuvent expliquer qu'en partie la nature des liaisons métal-ligands organiques dans les édifices organométalliques. C'est une particularité de certains complexes organométalliques, que les entités organiques insaturées peuvent s'attacher à un atome métallique d'état d'oxydation 0. La formation de liaisons nouvelles, inexistantes dans d'autres classes de composés chimiques et caractéristiques des complexes organométalliques, a enfin beaucoup contribué à la compréhension de la nature des liaisons dans ces derniers.

I.11.6 Caractéristiques des métaux de transition dans les complexes organométalliques

Les métaux de transition pouvant se définir comme des éléments à couche d incomplète et leur dernière couche p est vide. Pour donner lieu à l'existence de composés stables, ces éléments devront, plus ou moins, compléter ces sous-couches de valence par des électrons donnés ou partagés par les coordinats (ligands). Ces électrons apportés par les ligands leur permettent ainsi d'atteindre, ou au moins d'avoisiner, la structure électronique du gaz rare suivant l'élément de transition dans la même période [57].

Les quatre principales caractéristiques du métal de transition dans un complexe organométallique, permettant de bien définir formellement ce dernier sont : le Nombre d'électrons de Valence (NEV), le Nombre d'électrons Non Liants (NENL), le Degré d'oxydation (DO) et la coordinence (C).

I.11.7 Le Nombre d'Electrons de Valence, NEV

C'est le nombre total d'électrons dans ce que l'on définit comme la couche de valence du métal de transition, à savoir l'ensemble des sous-couches ns, (n-1)d, np. Il comprend les électrons initialement présents dans la couche de valence du métal ainsi que les électrons apportés par les ligands.

 $NEV = n_M + 2n_L + n_X - q$

avec: n_M = nombre d'électrons initialement présents dans la couche de valence du métal, c'est-à-dire 2 électrons de la sous-couche ns et les électrons présents dans la sous-couche (n-1)d, suivant la nature du métal,

nL = nombre de ligands L,

nX = nombre de ligands X,

q = charge du complexe.

Le NEV est très souvent égal à 18, ce qui correspond pour le métal de transition, à la structure électronique $ns^2 (n-1)d^{10} np^6$ du gaz rare qui le suit sur la même ligne du tableau périodique.

I.11.8 Le Nombre d'Electrons Non Liants, NENL

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands. Les chimistes inorganiciens ont pour habitude d'appeler dn un métal ou ion ayant n électrons non liants dans un complexe (n = NENL).

$$NENL = nM - nX - q = nM - DO$$

Le NENL est important pour définir la réactivité d'un complexe. Ainsi, par exemple, un complexe dont le NENL est égal à 0 ne peut être oxydé et les réactions sur le métal seront limitées aux réactifs apportant des électrons. Le NENL sera également utile pour définir la géométrie du complexe, les orbitales des électrons non liants rentrant en compte dans la répartition de l'espace autour du métal.

I.11.9 Le Degré d'Oxydation, DO

Celui-ci devient évident quand le complexe contient seulement des ligands L ou L_n, puisque le DO est alors égal à la charge du complexe. Par exemple, dans $[Fe(H2O)6]^{2+}$, il apparaît clairement que le degré d'oxydation est +2. De même, le DO est égal à -2 dans le réactif de Collman $[Fe(CO)4]^{2-}$. Cependant, le DO n'apparaît plus aussi facilement quand le complexe contient des ligands X, comme c'est le cas dans $[FeCp(CO)2]^{-}$. Il convient alors d'additionner la charge au nombre de ligands X : DO = nX + q. Ainsi, pour le complexe anionique du fer précédent, DO = 1 + (-1) = 0. Les métaux de transition ont tous de nombreux degrés d'oxydation, ce qui fait la richesse de leur chimie. Pour les composés organométalliques à ligands L, les degrés d'oxydation sont bas, nuls ou négatifs. Par contre, les composés purement inorganiques ont toujours des degrés d'oxydation positifs, voire élevés. Par exemple, dans $[Fe(S2CNMe2)3]^+$, chaque ligand dithiocarbamato est LX, et le complexe est de type FeL3X3⁺, DO = 3 + 1 = 4.

I.11.10 La Coordinence, C

C'est le nombre de sites de coordination occupés. Ainsi, un ligand L ou X occupe un site, un ligand L2 ou LX occupe deux sites, un ligand L3 ou L2X occupe trois sites. Quand

on a mis le complexe sous la forme MLnXp^q, la coordinence est C = nL + pX (sauf quand il y a un ou plusieurs ligands X2 ou X3). Par exemple, pour [FeCp(CO)2]⁻, on a FeL4X⁻, c'est-à-dire : C = 4 + 1 = 5.

I.11.11 Les règles de comptage électronique

Les règles de comptage électronique sont basées sur le principe des structures à couches fermées. 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.

La règle de l'octet et la règle de dix huit électrons seront évoquées dans des paragraphes ultérieurs de cette partie.

I.11.11.1 La règle de l'octet :

La règle de l'octet, proposée en 1904 par le physicien américain Gilbert Lewis (1785 – 1946), permet de justifier le fait que certains ions se forment et d'autres non. Un octet est constitué de huit électrons. Proposer un énoncé possible de cette règle. Lorsqu'ils forment des ions, les atomes gagnent ou perdent des électrons de manière à acquérir une structure électronique externe en octet, c'est-à-dire comportant 8 électrons sur leur couche externe. Il existe une exception à cette règle : c'est le cas de l'hélium. Certains atomes, comme le lithium (Z =3), le béryllium (Z = 4) ou encore le bore (Z = 5), forment des ions en essayant d'obtenir une structure électronique externe proche de celle de l'hélium, c'est-à-dire en duet : (K)2. Ainsi, les ions Li+, Be²⁺ et B³⁺ sont stables. Dans ce cadre, les gaz nobles ne forment donc pas d'ions. Le carbone (Z = 6) non plus : il faudrait lui ajouter ou lui enlever 4 électrons, ce qui fait beaucoup. La règle est applicable aux éléments du groupe principal (blocs s et p du tableau périodique). Elle est utile en particulier pour des non-métaux tels que le carbone, l'azote, l'oxygène et les halogènes ainsi que les métaux alcalins et alcalino-terreux.

I.11.11.2 Limitation :

La règle de l'octet n'est strictement valable que pour les éléments de la ligne 1 et 2 du tableau périodique. Pour la troisième période et les suivantes, il existe des molécules qui ne respectent pas cette règle du fait de l'implication des orbitales de type « d ». La règle de l'octet est insuffisante pour expliquer la réactivité des éléments plus lourds, en particulier des métaux de transition qui observent plutôt la règle des 18 électrons.

I.11.11.3 La règle des 18 électrons

En 1927 Sidgwick a étendu la théorie de l'octet aux composés de coordination La règle des 18 électrons est principalement utilisée dans la chimie des métaux de transition, pour caractériser et prévoir la stabilité des complexes métalliques. Le nombre d'électrons de valence est très souvent égal à 18, pour les complexes organométalliques des métaux de transition. La structure électronique à 18 électrons confère, la plupart du temps, une grande stabilité aux complexes organométalliques. C'est le cas, par exemple, des métaux carbonyles, des complexes sandwiches dans lesquels les deux ligands cycliques parallèles comprennent 3 à 8 carbones, des composés contenant à la fois des ligands carbonyles et des hydrocarbures insaturés, quelle que soit leur nature (oléfines, aromatiques, carbènes, etc...) [58–59]. Les 18 électrons correspondent au remplissage des 9 orbitales moléculaires (un doublet d'électrons chacune) provenant des 9 orbitales atomiques du métal de transition (5 orbitales (n-1)d, 1 orbitale ns et 3 orbitales np). Ces 9 orbitales moléculaires sont, pour certaines liantes et pour d'autres, non liantes ou antiliantes. L'interaction des orbitales atomiques avec les orbitales de même symétrie des ligands donne aussi naissance à des orbitales liantes habituellement occupées et antiliantes habituellement inoccupées voire figure(I.13) [60].



Fig.I.13: Diagramme des (OM) pour un complexe ML_n à 18 électrons

I.11.12 Les ligands

I.11.12.1 Classification des ligands :

Il existe plusieurs méthodes pour classer les ligands par exemple :

- Le nombre d'électrons donné pour le métal.
- Selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique.

Dans le cas des liaisons formées avec l'ion métallique, nous distinguons plusieurs formes de ligands :

- les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac (NH3)
- les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique. ou ces derniers sont trouvés en plusieurs catégories [61] :
- a. les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique)
- b. les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique)
- c. les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique)
- d. les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique)
- e. les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique)
- f. les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique
- Les ligands chélatants a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal.
- Les complexes possédant des ligands chélatants et qui sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants.
- Les ligands pontants Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations.
- Les ligands ambidentés a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure.

I.11.12.2 Les différents types de ligands :

Il existe essentiellement deux types de ligands :

- Les ligands qui sont apportant une ou plusieurs paires d'électrons au métal, (ligands "pairs" notés L ou L_n, n étant le nombre de paires d'électrons données au métal).
- Ceux apportant un électron ou un nombre impair d'électrons au métal (des ligands "radicalaires" notés X (un électron) ou L_nX (nombre impair d'électrons).

Alors qu'un ligand L ou Ln ne prend formellement aucun électron au métal pour former la liaison métal-ligand, puisqu'il s'agit d'une liaison donneur-accepteur, le ligand X ou LnX partage la liaison avec le métal en lui empruntant un électron, à l'instar des liaisons covalentes en chimie organique.

Les ligands dans les complexes organométalliques de transition peuvent être généralement différentiés par le nombre d'électrons fournier au centre métallique, le tableau (I.3) résume les différents types de ligands :

Ligands	Туре	Nomenclature /condition	Nombre d'électron s apportés
H, CH , Ph	Х	hydrure, alkyle, aryle	1
NO	X LX	liaison MNO coudée liaison MNO linéaire	1 3
F, Cl, Br, I, OH,	Х	X ou LX selon les besoins du métal lorsque le	1
OR, NH_2 , NR_2 ,	ou	complexe est mononucléaire. LX lorsque le	Ou
PR_2, AsR_2	LX	ligand est en pont entre deux métaux.	3
$=CH_2, =CR_2,$ $=C=CR_2$ =O, =NR, =PR	\mathbf{X}_2	carbène nucléophile oxo, nitrène, phosphinidène	2
	X ₂	oxo, nitrène, phosphinidène. X_2 ou LX_2 selon les	2
=O, =NR, =PR	ou	besoins du métal lorsque le complexe est	ou
	LX ₂	mononucléaire. LX_2 lorsque le ligand est pontant.	4
H ₂ O, ROH, R ₂ O, NH ₃ , ,NR ₃ , PR ₃ , AsR ₃ ,CO, C ₂ H ₄ , O ₂ , N ₂ , H ₂ , \leftarrow CR ₂	L	carbène électrophile	2
	L	L ou L_2 selon les besoins du métal lorsque le	2
RC≡CR	ou	complexe est mononucléaire. L ₂ lorsque le ligand	ou
	L_2	est pontant.	4
η -allyle η^3 -cyclopropényle acac, R ₂ NCS ₂ RCO ₂	LX	π-allyle π-ényle acétylacetonato, dithiocarbamato carboxylato bidente ou pontant	3
dioléfine, diphosphine,diamine	L_2		4
η -C5H5, η -C6H7		diényle	5
RB(C3H3N2)3		tris(pyrazoly-1-yl)borato	5
trioléfines, arène, trisulfures,triamines, triphosphines	L_3 Ou L_2X_2	tétra-azotés : porphyrines et phtalocyanines.	6
$\eta^7 - C_7 H_7$	L ₃ X	Cycloheptatriényle	7
η^8 -C ₈ H ₈	L ₄	cycloactatétraène (COT)	8
	L_4	Inorganiques macrocycliques et cages donnant	8
	L5	respectivement :8, 10 et 12 électrons avec les hétéroatomes O (éther), N (amine), S(sulfure) et	10
	L_6	P (phosphines).	12
		Ces ligands Z sont des acides de Lewis qui	
		n'apportent aucun électron au métal mais, au	
BH_3 , AlMe ₃	Z	contraire, se lient au métal pour acquérir leur	
		doublet manquant	

Tab.I.3:	les différents types de ligands et le 1	nombre d'électrons apportent au métal
----------	-----------------------------------------	---------------------------------------

I.11.13 Applications des complexes organométalliques

L'importance de la chimie des complexes organométalliques est justifiée par la grande diversité et la disparité de leurs domaines d'application, qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie et qui débordent même sur ceux de la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique. Ces complexes s'avèrent posséder un large éventail d'applications industrielles, dont la synthèse de colorants, de molécules bioactives, de nouveaux matériaux organiques tels que les semi-conducteurs organiques, de cristaux liquides,... [62–63]. Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, aussi bien en tant que réactifs qu'en tant que catalyseurs. Il existe plusieurs exemples tel que Le procédé Monsanto permet de produire l'acide acétique à l'échelle de la tonne et le procédé de Ziegler-Natta s'utilise également pour produire des polymères à grande échelle [64–65]. L'intérêt de ces complexes est d'autant plus avéré et justifié qu'ils ont fait l'objet d'une multitude de travaux dans différents domaines de la chimie, ce qui a permis l'attribution de plusieurs prix Nobel en la matière.

Bibliographies

- [1] Schrödinger, E., the non relativistic equation of the de Broglie waves, Ann. Physik. 1926, 79, 361.
- [2] Roothaan, C.C.J. Rev. Mod. Phys. 1951, 23, 69.
- [3] David Feller and Ernest. R. Davidson, Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions, 1990, 1-43.
- [4] (a) S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. London, 1950, A200, 542; (b) S. F. Boys, Bernardi. F, Molec. Phys. 1970, 19, 553.
- [5]
- [6] (a) Slater. J. C. Phys. Rev, 1930, 36, 57; (b) Ibid, 1930, 42, 33.
- [7] Slater, J. C., Atomic shielding constants, Physical Review, 1930, 36, 57, Analytic Atomic Wave Functions, Phys. Rev. 1932, 42, 33.
- [8] Boys, S. F. Proc. Roy. Soc. [London], 1950, 200, 542
- [9] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, J. Amer. Chem. Sec., 1963, 85, 1202
- [10] Lischka, H.; Dyczmons, V. Chem. Phys. Letters. 1973, 23, 167, Hariharan, P. C.; Pople, J. A. Mol. Phys. 1974, 27, 209.
- [11] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. 1973, 28, 213.; Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.;
 Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Chem. Phys. 1982, 77, 3654.
- [12] Raffenetti, R. C.J. Chem. Phys. 1973, 58, 4452.
- [13] J. Rodney, Bartlett and John. F, Stanton, Applications of Post- Hartree- Fock Methods A Tutorial, 1994, 65-169.
- [14] Moller, C.; Plesset, M. S., Note on the approximation treatment for many-electron systems, Phys. Rev., 1934, 46, 618.
- [15] Hohenberg, P.; Kohn W. Phys. Rev. 1964, 136, B864.
- [16] Kohn, W.; Sham, L.J. Phys. Rev. 1965, 140, 1133.
- [17] Steven., Bachrach, Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics, 1994, 171-227.
- [18] (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.
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev, 1988, B37, 785.
- [20] F. Rabiolle, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse, 2000.
- [21] D. A. Vito, Thèse de Doctorat de L'université de Genève, 2003.

- [22] B. James, Anderson, Quantum Monte Carlo : Atoms, Molécules, Clusters, Liquids and Solides, 1999, 132-182
- [23] J. P. James, Stewart, Semi- empirical Molecular Orbital Methods, 1990, 45-81.
- [24] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced inorganic Chemistry; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1988, 5eme Edition, 1052.
- [25] F. A. Cotton, Quart. Rev. Chem. Soc., 1966, 20,389.
- [26] (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 Chemestry, Prentice–Hall, Inc, Englewood, N. J. Cliffs, 1990.
- [27] M.L. McKee, W. N. Lipscomb, Inorg .Chem, 1982, 21, 2846
- [28] N. N. Greenwood, Chem. Soc. Rev, 1992, 21, 49-57.
- [29] A. Stock, Suomen Kemistilehti, 1943, 16A, 75-77.
- [30] R. B. King, Chem. Rev, 2001, 101, 1119-1152.
- [31] W. H. Eberhardt, B. Jr. Crawford, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys, 1954, 22, 989-1001
- [32] http://nobelprizes.com/nobel/chemistry/chemistry.html
- [33] C. J. Dian , A. J. Downs, G. S. Laurenson, D. W. H. Rankin , J .Chem. Soc, Dalton Trans, 1981, 472.
- [34] B. Stíbr, Chem. Rev, 1992, 92, 225-250.
- [35] (a)W. N. Lipscomb, Science, 1966,153,373-378.(b) L. Pauling, S. Weinbaum, Z. Kristallogr. 1934, 87, 181-182.
- [36] V. I. Bregadze, Chem. Rev, 1992, 92, 209-223.
- [37] For an extensive review of carboranes other than C2B10H12.
- [38] J. Plešek, T. Jelínek, B. Stíbr, S. Hermánek, J. Chem. Soc, Chem. Commun, 1988, 348-349.
- [39] R. W. Rudolph, Acc. Chem. Res, 1976, 9, 446-452.
- [40] (a) D. Grafstein, J. Dvorak, Inorg. Chem, 1963, 2, 1128-1133. (b) S. Papetti, T. L. Heying, J. Am. Chem. Soc, 1964, 86, 2295.
- [41] R. W. Rudolph, Acc. Chem .Res, 1976, 9, 446, R. N. Grimes, Acc. Chem. Res, 1978, 11, 420
- [42] 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.
- [43] K. Wade, Transition Metal Clusters, B. F. G. Johnson, (Ed), John Weily & Sons, Inc: New York, 1981, 193.

- [44] T. A. Albright, J. K. Burdett and M. H. Whangbo, Orbital Interaction in Chemistry, John Weily & Sonc, Inc.: New York, 1985, 299.
- [45] (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.
- [46] (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.
- [47] [47] (a) B. K. Teo, Inorg .Chem, 1984, 23, 1251, (b) B. K. Teo, Inorg .Chem, 1984, 23,1257,
- [48] 1912 : Victor Grignard Et Paul Sabatier Réactifs de Grignard -
- [49] Hydrogénation des composés organiques avec des poudres métalliques.
- [50] A. F. HILL, "Organotransition Metal Chemistry", Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85404-622-4, 2, 2002.
- [51] G. E. Coates, M. L. H. green, P. Powell et K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry", Methuen & Co Ltd, London, 2, 1968.
- [52] R. Hoffmann, "Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry", (Conférence Nobel), *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, 21, 711, 1982.
- [53] I. Haiduc et j. J. Zuckerman, "basic organometallic chemistry", walter de Gruyter, Berlin, New York, ISBN 3-11-007184-3, 1985.
- [54] P. R. Mitchell et r. V. Parish, "the 18 electron rule", j. Chem. Ed., 46, 8111,1969.
- [55] R. H. Crabtree, "transition metal complexes of s bonds", angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32, 789, 1993.
- [56] R. Hoffmann, "building bridges between inorganic and organic chemistry", (Conférence Nobel), Angew. Chem Int. Ed. Engl., 21, 711, 1982.
- [57] K. Wade, Transition Metal Clusters, B. F. G. Johnson, (Ed), John Weily & Sons, Inc: New York, 1981, 193.
- [58] T. A. Albright, J. K. Burdett and M. H. Whangbo, Orbital Interaction in Chemistry, John Weily & Sonc, Inc.: New York, 1985, 299.
- [59] M. Enamullah, a. K. M. Royhan uddin, g. Hogarth et c. Janiak inorganica chimica acta, 387, 173-180, 2012.
- [60] J. Wolf, "Préparation de précurseurs de carbènes N-hétérocycliques bidentés, étude de leur complexation et catalyse", Thèse de Doctorat en Sciences, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007.

CHAPITRE I :

- [61] k. Ziegler, e. Holzkamp, h. Breil et h. Martin, angew. Chem., 67 (16), 426, 1955.Prof. Franzpeter Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg Département de Chimie.
- [62] K. Ziegler, Brennstoff-Chemie, 33, 193, 1952.
- [63] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [64] D, C, Langreth; J, P, Perdew. Phys. Rev. B, 1977, 15, 2884.
- [65] A, D, J, Becke. Chem. Phys., 1993, 98, 5648.



II.1 Historique :

Le bore (B) et le carbone (C) sont les deux seuls éléments du tableau périodique qui peuvent former une série des hydrures. Il existe des profondes différences entre les hydrures de bore et celles de carbone. Les squelettes des hydrures de carbone et de leurs familles sont caractérisés par des chaînes et des anneaux comme : le propane C_3H_8 , le benzène C_6H_6 , etc.

Les hydrures de bore également (boranes) et leurs dérivés sont très différents de celles des structures de composés organiques. Au lieu d'anneaux et des chaînes, ils forment des cages et des clusters. C'est parce que la valence de l'atome de bore est trois électrons.

Par conséquence il n'y a pas assez électrons pour permettre la formation des liaisons covalentes (2c- 2é), seulement trois. Ainsi les composés de bore avec trois liaisons covalentes seulement sont déficients en électrons [1]. L'exemple Le plus simple est le BH₃ avec les trois orbitales sp2 remplies et un seul orbital p vide. L'orbital vide p est très enclin à accepter un paire d'électron à partir de n'importe quel espèces donneur en électron.

En fait, le BH₃ n'existe pas en tant que monomère il est dimerisés à B_2H_6 . La structure moléculaire de B_2H_6 défie contemporaine dans les concepts de la chimie de valence dans les années trente et quarante du 20^{em} siècle et constitue deux atomes de bore bridgé par deux atomes d'hydrogène et quatre hydrogènes terminaux, deux de chaque atome de bore (figure(II.1)). Huit des 12 électrons de valence sont impliqués dans les quatre liaisons terminales B-H.



Fig.II.1: la structure de B_2H_6

Seulement les quatre électrons sont laissés à lier la passerelle des atomes d'hydrogène Les liaisons entre les deux atomes de bore qui comprennent les "passerelles" des atomes d'hydrogène sont considérés comme une liaison de trois centre à deux électrons (3c-2é). La structure électronique est similaire à celle de l'éthylène, la seule différence étant les deux protons inclus dans la liaison passante. La liaison chimique dans le B_2H_6 est bien différente du concept classique. Les liaisons (3c-2é) dans les composés de bore peuvent aussi être formées par l'interaction des trois orbitales des trois coins d'un triangle équilatéral de l'atome de bore [1-2]. Ces composés sont appelées les hydrides de bore polyédrique. Les Cages d'hydrures de bore et les clusters peuvent être très petits, comme dans le cas de diborane B_2H_6 , ou tétra borane B_4H_{10} , mais peut également obtenir des structures plus important des composés boranes et hétéroboranes (carboranes) icosaédrique à 12 sommets, il ya des centaines d'exemples de ces espèces connues (figure (II.2)) [3].



Fig.II.2: la géométrie du cluster icosaédrique $[B_{12}H_{12}]^{2}$

Bien que la chimie supra –icosaédrique soit moins développée, elle est encore étendue [4]. En revanche, la chimie des hétéroboranes (carboranes) supra-icosaédrique relativement peu développés, il n'y a que de dizaines d'exemples de ces espèces, principalement des composés à 13 sommets de forme docosaédrique (figure (II.3)) [5].



Fig.II.3: Les géométries du cluster $[B_{13}H_{13}]^{2^-}$ (a) : hénicosaédrique C_s et (b) : docosaédrique $C_{2\nu}$

Cependant, la chimie supra-icosaédrique des hétéroboranes depuis longtemps intéresse des chimistes théoriciens. En 1992, Lipscomb et Massa ont calculé les géométries des espèces $B_nH_n^{2-}$ pour n = 13-24 [6], ce travail a été suivie par Schleyer et ses collègues (n = 13-17) au niveau plus élevé de la théorie en 1998 [7].
Cette partie concerne l'étude de composés carboranes de type closo- $C_2B_{11}H_{13}$, où le premier atome de carbone occupe une position moins coordonnée (sommet1) et le deuxième atome dans les différentes possibles positions, on a donc neuf isomères possible. En ce qui concerne les métallaboranes l'atome du métal dans le site de coordination le plus élevé (sommet 4) et un atome de carbone dans le site moins coordiné (sommet 1). Ces molécules sont synthétisées par le groupe des expérimentateurs à l'université Heriot –Watt Edinburgh.

II.2 Le cluster du bore $[B_{13}H_{13}]^{2}$

La majorité des composés boranes et hétéroboranes rapportés jusqu' à présent adoptent des arrangements icosaédrique. En réalité les clusters avec 16 et 17sommets sont plus stable que le $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Bien que les clusters avec 13 et 14 sommets sont mois stable par rapport au cluster $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [8] (voir figure (II.4)). Donc l'accroissement de 12 à 13 sommets est généralement défavorisé.

La structure attendue pour le cluster à 13 sommets $[B_{13}H_{13}]^{2-}$ est montrée sur la figure (II.5).





Fig.II.4: L'ordre croît des énergies **Fig.II.5:** Structure du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$ des clusters $B_nH_n^{-2}$

II.2.1 Les géométries Optimisées

Les calculs sont effectués sur le cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$ avec les deux symétries C_s et C_{2v} à l'aide de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B_3LYP aux niveaux 6-31G (d,p) et 6 311G. Les structures moléculaires optimisées de ce cluster sont représentées dans la figure (II.6).



(a) hénicosaédrique C_s

(**b**) docosaédrique C_{2v}

Fig.II.6: Structures moléculaires optimisées du cluster $[B_{13}H_{13}]^{2}$

Les géométries optimisé du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux différents niveaux de calcul quantique sont en très bon accord avec la structure déterminée par la diffraction des Rayons-X. on remarque que les distance optimisée bore –bore (B-B), avec le niveau 6-31G(d,p) sont situées a l'intervalle de 1.749 Å a 1.92 Å ces valeurs sont proches de la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å. Cette situation conduit à la stabilisation de la structure des deux géométries.

II.2.2 étude de la stabilité des clusters *closo*-B₁₃H₁₃⁻² avec les deux géométries (a) et (b).

Des calculs en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p) ont été effectués sur les deux structures, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (II.1).

Tab.II.1:Energie totale, ΔE (HOMO-LUMO) en (eV), E_{rel} en (Kcal/mol), charge total
du cluster (CTC) des deux structures **a** et **b** calculées avec DFT/B3LYP

au niveau 6-31G(d,p)

	(a) hénicosaédrique C _s	(b) docosaédrique C _{2v}
E _{tot}	-9009.15299	-9009.15491
E rel	00.044144	00.00
ΔE(HO-LU)	5.2244544	5.2244544
CTC	0.8014	0.8015

D'après l'analyse des résultats du tableau (II.1), nous constatons que le cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$ avec les deux symétries C_s et C_{2v} sont stable thermodynamiquement, cette stabilité est justifiée par les écart énergétiques significatifs (HOMOI-LUMO) qui sont égal a 5.22 eV pour les deux géométries, ou la structure en symétrie C_{2v} est la plus stable avec une différence d'énergie qui est égale à 00.044 Kcal/mol. Tandis que la charge totale de la cage égal a 0.8014 et 0.8015 pour les deux géométries (a) et (b) respectivement.

II.2.3 Les fréquences de vibration

Des calculs vibrationnels ont été effectués a l'aide des différents niveaux de calcul quantique en méthode DFT sur deux structures (**a**) et (**b**) du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$

Nous présentons dans la figure (II.7) les spectres théoriques des fréquences de vibration des deux structures **a** et **b** du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$.



⁽**b**) docosaédrique $C_{2\nu}$

(a) hénicosaédrique C_s

Fig.II.7: Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux structures (**a**) et (**b**) du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$

L'analyse de la figure (II.7) qui présente les spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux structures a et b du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$, nous avons remarqué que les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons B-H, par ailleurs les pics correspondent à la déformation de la cage présentent une intensité faible.

II.3 Etude théorique des carboranes de type *closo*-C_nB_{13-n}H₁₃²⁻ⁿ/n=1,2et 3

Les carboranes sont des composés clusters à base de carbone 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 pour les fusées. Les premiers travaux sur les carboranes sont rapportés dans la littérature scientifique en 1963 [9].

Les carboranes supra-icosaédrique qui intéressait des chimistes théoriciens, depuis longtemps. Sont synthétisés par la réduction puis la capitation (RedCap).

Dans cette partie, nous avons étudié les clusters à 13 sommets ayant 14 PES, de formule générale $C_n B_{13-n} H_{13}^{2-n}$. Ce cluster présente plusieurs isomères possibles.



Fig.II.8: la numérotation du system Docosaédrique

II.3.1 Etude des isomères du cluster C₁B₁₂H₁₃ :

II.3.1.1 Etude de la stabilité des isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$:

Des calculs en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p) ont été effectués sur les trois les isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$, les résultats concernant les valeurs des énergies totales, l'écart énergétique (HOMO-LUMO) et l'énergie relative sont regroupés dans le tableau (II.2).

Tab.II.2: Energie totale, ΔE (HOMO-LUMO) en (eV), énergie relative en (Kcal/mol) et CTC pour les isomères du cluster C₁B₁₂H₁₃ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p)

Composés	Symétrie	ΔE (HO-LU)	E tot	E rel	СТС
$3 - C_1 B_{12} H_{13}$	<i>C</i> ₁	5.37179	-9371.59275	0.00	0.345896
$1 - C_1 B_{12} H_{13}$	C_1	5.37125	-9371.59256	0.00438	0.345820
$4 - C_1 B_{12} H_{13}$	C_S	5.76471	-9369.66191	44.5269	0.270731

L'analyse de ce résultat indique que les isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$ sont stable, cette stabilité est justifiée par les écarts énergétiques HOMO-LUMO qui sont égaux à 5.37 eV, 5.37 eV et 5.76 eV respectivement pour les isomères 3- $C_1B_{12}H_{13}$, 1- $C_1B_{12}H_{13}$ et 4- $C_1B_{12}H_{13}$ ou l'isomères 3- $C_1B_{12}H_{13}$ es le plus stable, et la différence d'énergie entre ce dernier et les autres isomères 1- $C_1B_{12}H_{13}$ et 4- $C_1B_{12}H_{13}$ sont égales à 0.00438 Kcal/mol et 44.5269 Kcal/mol respectivement, notons que dans l'isomère 3- $C_1B_{12}H_{13}$ l'atome de carbone est situé dans la position équatoriale, où cette atome moins coordonné par apport à l'atome C_1 de l'isomère 1- $C_1B_{12}H_{13}$ cette situation conduit a la stabilisation de la structure de cet isomère.

II.3.1.2 Les géométries Optimisées :



$(J) C_1 D_{12} \Pi_{13} C_1 (I) C_1 D_{12} \Pi_{13} C_1 (4) C_1 D_{12} \Pi_{13} C_1$	(3) $C_1 B_{12} H_{13}$	C_1	(1) $C_1 B_{12} H_{13}$	C_1	(4) $C_1 B_{12} H_{13}$	C_1
---------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------	-------	-------------------------	-------	-------------------------	-------

Fig.II.9: Les structures moléculaires optimisées des isomères du carboranes

$$C_1 B_{12} H_{13}$$

Les résultats concernant les paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau (II.3).

$3 - C_1 B_{12} H_{13}$		1- C ₁ I	$B_{12}H_{13}$	$4-C_{1}B_{12}H_{13}$	
Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/
Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)
B_4-B_1	1.78159	B ₄ - B ₃	1.99919	C ₄ -B ₁	1.74915
B ₄ -B ₂	1.76063	B_4-B_2	2.01547	C ₄ -B ₂	1.74915
B ₄ -B ₆	1.74495	B_4-B_6	1.93442	C_4-B_6	2.14333
$B_{4}-B_{10}$	1.75419	B_4-B_{10}	1.81481	C_4-B_{10}	1.75512
B_4 - B_7	1.93189	B_4 - B_7	1.92769	C ₄ -B ₇	1.75512
B ₁ - C ₃	1.52613	B ₄ - C ₁	1.74938	C ₄ -B ₃	2.14333
C ₃ -H ₁₅	1.08516	C ₁ -H ₁₄	1.08522	C ₄ -H ₂₆	1.08699
B ₄ -H ₂₆	1.19387	B ₄ -H ₂₆	1.19081	B_1 - B_2	1.63038
				B ₇ - B ₁₃	1.78254

Tab.II.3: Distances interatomiques en Å des isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$ Calculées
en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p).

La géométrie optimisée du cluster $C_1B_{12}H_{13}$ à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p) sont en accord avec la structure expérimentale obtenue par la diffraction des Rayons-X [10-11-12-13].

A partir des résultats du tableau (II.3), nous pouvons constater que le facteur principal qui indique que l'isomère 4- $C_1B_{12}H_{13}^{-}$ est le moins stable est la grande distance borecarbone qui égale à 2.14333 Å et l'occupation de la position axiale de l'atome de carbone. Ce résultat suggère que le recouvrement entre les atomes de bore et celle de carbone est faible, II apparaît que la distance bore-bore, qui est de 1.63038 Å, est courte par rapport à la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å. Cette situation conduit à une déstabilisation de la structure de cet isomère. Nous remarquons que dans l'isomère 3- $C_1B_{12}H_{13}^{-}$, les valeurs des distances interatomiques obtenues dans notre calcul C_3 - B_1 est égale à 1.52613 Å. Ce résultat indique que le recouvrement entre les atomes de bore et l'atome de carbone est fort.

II.3.1.3 Les fréquences de vibration :

Un calcul vibrationnel a l'aide de méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p) a été effectué sur les trois isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$, les résultats concernant Les différentes valeurs des fréquences IR ayants des intensités élevées sont consignées dans les tableaux (II.4),(II.5) et (II.6).

Tab.II.4: Les fréquences des modes de vibration (W_i en cm⁻¹) et les intensités IR en (Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour 1-C₁B₁₂H₁₃.

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)									
	740.2468	772.2676	773.6329	779.7930	800.2510	804.9851			
	A/9.5360	A/0.4274	A/3.6522	A/4.0640	A/0.0024	A/1.2712			
	971.6340	978.5861	1001.9347	1007.0999	1034.5435	1063.5968			
	A/0.0046	A/0.0366	A/1.4050	A/1.6695	A/34.4560	A/22.7514			
1-	1066.0075	1102.5387	1150.2475	1191.2884	1257.7183	2608.0104			
$C_1B_{12}H_{13}$	A/38.9884	A/0.3503	A/0.7900	A/46.4456	A/5.4715	A/7.0459			
	2608.4440	2609.9264	2611.6569	2614.2111	2618.9683	2620.3035			
	A/15.2399	A/8.1919	A/0.0911	A/23.3500	A/55.9219	A/254.3643			
	2622.6386	2629.4232	2638.7549	2647.9098	2656.8740	3172.5806			
	A/172.417	A/637.3813	A/298.0206	A/352.9234	A/2.1473	A/10.9081			

Tab.II.5: Les fréquences des modes de vibration (W_i en cm⁻¹) et les intensités IR en (Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour 3-C₁B₁₂H₁₃.

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)									
	948.7996	949.9254	954.6386	957.3572	958.6132	964.6380			
	A/8.9539	A/3.0735	A/0.0016	A/1.0634	A/1.1173	A/0.0002			
	971.9780	978.7210	1001.9774	1007.1092	1034.5950	1063.6572			
	A/0.0001	A/0.0401	A/1.4097	A/1.6771	A/34.3600	A/22.8449			
3-	1066.1797	1102.3628	1150.3175	1191.7527	1258.2674	2607.7949			
$C_1B_{12}H_{13}$.	A/38.9158	A/0.3499	A/0.7544	A/46.4051	A/5.3997	A/6.8545			
	2608.7684	2609.6799	2611.5501	2614.0733	2618.8881	2620.1581			
	A/9.1461	A/10.7807	A/0.4432	A/22.9384	A/54.7421	A/255.6002			
	2622.5630	2629.3226	2638.7117	2648.0165	2656.9080	3173.2285			
	A/177.203	A/639.9674	A/295.7211	A/351.5725	A/2.4613	A/10.8364			

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)							
	-328.2523	120.7755	222.7578	361.0563	423.6124	473.3888	
	A" /5.7015	A" /0.2837	A'/0.0670	A"/0.0362	A'0.0559	A"/473.3888	
	687.3544	695.8019	707.2110	718.6965	730.6399	736.5711	
	A" /0.0008	A'/1.6070	A'/1.7571	A"/ 1.4412	A'/4.3196	A" /10.9391	
1	975.6659	982.1947	996.4361	1020.2011	1020.6586	1032.2114	
	A"/ 5.7743	A"/ 0.8972	A'/ 3.1659	A"/ 2.3608	A'/ 0.0658	A'/ 23.7938	
$C_1 D_{12} \Pi_{13}$	1039.1455	1074.5397	1104.8162	1145.6878	1182.1172	2602.7467	
	A" / 9.1843	A'/ 63.8322	A" / 16.9653	A'/ 5.3054	A'/ 0.2689	A"/ 20.6130	
	2609.2656	2613.2835	2614.0256	2617.5576	2618.3074	2625.2669	
	A'/ 2.3418	A'/ 32.7205	A"/ 0.0803	A'/ 221.2527	A"/ 67.1866	A'/ 152.9194	
	2627.4961	2633.0442	2638.3705	2642.9757	2656.9819	3172.0447	
	A"/ 0.5974	A'/ 321.75	A'/ 355.057	A"/ 552.77	A'/ 36.34	A'/ 7.558	

Tab.II.6:Les fréquences des modes de vibration (W_i en cm⁻¹) et les intensités IRen (Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour 4-C1B12H13

Dans les tableaux (II.4),(II.5) et (II.6), sont données les valeurs des fréquences de vibration les plus intenses relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p). Pour l'isomère le plus stable 3- $C_1B_{12}H_{13}$ 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 1- $C_1B_{12}H_{13}$ et 4- $C_1B_{12}H_{13}$

Les modes de vibration les plus intenses correspondent à l'élongation de la liaison B-H observés aux valeurs situées dans l'intervalle 2607.79 cm⁻¹à 2656.91 cm⁻¹ pour l'isomère 3- C1B12H13⁻ et 2608.44 cm-1à 2656.87cm-1, 2602.75 cm-1 à 2656.98 cm⁻¹ pour l'isomère 1- C₁B₁₂H₁₃ et 4- C₁B₁₂H₁₃ respectivement, les valeurs expérimentales qui correspond à cette élongation sont 2432 cm⁻¹ et 2448 cm⁻¹ [14-15].

L'élongation des liaisons C-H dont les valeurs correspondantes apparaîssent dans la région située entre 3172.04 cm⁻¹ et 3173.23 cm⁻¹ pour les trois isomères, Tandis que, les modes de vibration inférieurs à 1258.27 cm-1 correspondent à la déformation de la cage pour les trois isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}^{-1}$, les valeurs expérimentales qui correspondent à la déformation de la cage sont respectivement 731 cm⁻¹, 994 cm⁻¹ et 1051 cm⁻¹ [14-15].

La figure (II.10) représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les isomères 3- $C_1B_{12}H_{13}^{-}$, 1- $C_1B_{12}H_{13}^{-}$ et 4- $C_1B_{12}H_{13}^{-}$ du cluster $C_1B_{12}H_{13}^{-}$ obtenues au moyen de calculs en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p).







D'après L'analyse de la figure (II.10) nous avons remarqué que les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons B-H. Pour la déformation de la cage l'intensité des pics est moins importante, en ce qui concerne les pics correspondant aux élongations des liaisons C-H, leurs intensité est très faible. Ainsi que les spectres sont

similaire dans le cas des trois isomères, le spectre le plus simple est celui qui corresponde a la symétrie la plus élevée.

II.3.1.4 L'analyse des charges de Mulliken

Tab.II.7:Charges nettes de Mulliken des clusters $1-C_1B_{12}H_{13}$, $3-C_1B_{12}H_{13}$ et 4-
 $C_1B_{12}H_{13}$ obtenues en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*.

$1-C_1B_{12}H_{13}$		$3-C_1B_{12}H_{13}$		$4 - C_1 B_{12} H_{13}$	
	B3LYP/	Atomes	B3LYP/	atomes	B3LYP/
Atomes	6-31G*		6-31G*		6-31G*
1 C	-0.179414	1 B	0.090992	1 B	0.086582
2 B	0.091763	2 B 3 C	0.054686	2 B 3 B	0.086582
3 B	0.090791	4 B	-0.178803	4 C	0.097464
4 B	-0.046707	5 B	0.054981	5 B	-0.388745
5 B	-0.046586	5 B 6 B	-0.046526	6 B	-0.034348
6 B	0.053496	7 B	0.039087	7 B	0.097464
7 B	0.055830	8 B	-0.046753	8 B	0.034380
8 B	0.054680	0 B	0.090880	9 B	0.083234
9 B	0.054415	9 D 10 B	0.069277	10 B	-0.034348
10 B	0.069526	10 B 11 B	0.069158	11 B	0.034380
11 B	0.069626	12 B	0.054643	12 B	0.028633
12 B	0.039182	13 B	0.039148	13 B	0.083234
13 B	0.039218		0.055126		0.096219

Nous pouvons remarquer à partir de l'examen des résultats du tableau (II.7), que l'atome de carbone possède la charge négative la plus grande. Cet atome situé dans l'emplacement réalise le principe de la règle de la stabilisation de charge topologique. Tandis que dans l'isomère 4- $C_1B_{12}H_{13}$ l'atome de carbone possède la charge négative la plus grande à cause de la position de cette dernière, indiquant que l'isomère 4- $C_1B_{12}H_{13}$ est prévue d'être le moins stable a cause de la répulsion mutuelle entre l'atome carbone et le cinquième atome du bore.

II.3.1.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :



Fig.II.11:Diagrammes des orbitales moléculaires des isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$ obtenus à l'aide de la méthode DFT/6-31G(d,p)

Les diagrammes des orbitales moléculaires sont obtenus à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

La comparaison entre les niveaux énergétiques des isomères du cluster étudié, ainsi que, les écarts énergétiques HOMO-LUMO, sont aussi examinés à partir des diagrammes orbitalaires représentés sur la figure (II.11). Nous remarquons que l'écart énergétique HOMO- LUMO est important pour tous les isomères du cluster. Ce qui justifié la bonne stabilité thermodynamique des espèces étudiés.

D'après la figure (II.11), il est clair que les deux isomères 1- $C_1B_{12}H_{13}$ et 3- $C_1B_{12}H_{13}$ présentent une réactivité chimique et peuvent acceptent un électron et restent stable ce résultats est confirmé par l'écart énergétique important entre les orbitales moléculaires LUMO et LUMO+1 pour les deux structures ou il est au voisinage de 2.5 eV. La localisation des orbitales HOMO-LUMO est montrée sur la figure (II.12), nous remarquons une contribution très importante des orbitales atomiques dans la LUMO, en ce qui concerne la HOMO on remarque des similitudes pour les clusters étudiés.





L'analyse de la figure (II.12) nous donne une idée sur le caractère des orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour les isomères du cluster étudiés, il est clair que la HOMO de caractère liant est située dans la cage, par contre la LUMO est de caractère antiliant. Ainsi il existe une similitude entre la représentation des orbitales HOMO et LUMO. Notons que la visualisation des orbitales moléculaires est obtenue a l'aide du programme GaussView 5.08 [16].

II.3.2 Etude de la stabilité des isomères du cluster C₂B₁₁H₁₃

Dans cette partie, nous avons étudié les clusters à 13 sommets de formule générale $C_2B_{11}H_{13}$. Ce cluster présente neuf isomères possibles. Ou un atome de carbone occupe le site mois coordonné sommet 1 et l'autre atome de carbone situé dans les différentes positions (2, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12). Le nombre d'électrons de valence correspondant est de 54 électrons de valence. Le comptage des paires électroniques de squelette dans les isomères de C2B11H13 est soumis à la règle n+1 de Wade [17], cette règle prévoit 14 PES pour $C_2B_{11}H_{13}$. Ces composés hétéroboranes sont synthétisés par le groupe des expérimentateurs à l'université Heriot –Watt Edinburgh [18-19].

II.3.2.1 Etude de la stabilité des isomères du cluster C₂B₁₁H₁₃ :

Les valeurs des énergies totales, l'écart énergétique (HOMO-LUMO) et l'énergie relative sont regroupés dans le tableau (II.8). La stabilité relative des isomères est obtenue à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelles B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

Tab.II.8:Energie totale, ΔE (HOMO-LUMO) en (eV), énergie relative en (Kcal/mol)et CTC pour les isomères du cluster C2B11H13 calculées en méthode DFT/B3LYP

Composés	Symétrie	ΔE (HO-LU)	E tot	E rel	CTC
$1,12-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.52377	-9729.08709	0.0000	-0.061822
$1,6-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.55098	-9728.97140	2.66791	-0.059581
$1,8-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.52377	-9728.97130	2.67022	-0.059755
$1,11-C_2B_{11}H_{13}$	C_S	5.38771	-9728.86534	5.11375	-0.071698
$1,10-C_2B_{11}H_{13}$	Cs	5.38771	-9728.86534	5.11375	-0.071825
$1,11-C_2B_{11}H_{13}$	C ₁	5.38771	-9728.86531	5.11444	-0.071758
$1,10-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.38703	-9728.86528	5.11513	-0.071470
$1,2-C_2B_{11}H_{13}$	C_{S}	5.07330	-9728.25316	19.23117	-0.017129
$1,2-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.08228	-9728.25307	19.23325	-0.016880
$1,4-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.27887	-9727.85163	28.49081	-0.07075
$1,5-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.30608	-9727.85151	28.49358	-0.070687

au niveau 6-31G (d,p)

Le résultat du tableau (II.8) montre que les isomères du cluster C2B11H13 sont stable, cette stabilité est justifiée par les écarts énergétiques HOMO-LUMO significatifs. Où l'isomère 1,12- $C_2B_{11}H_{13}$ est le plus stable et la différence d'énergie entre ce dernier et les

autres isomères 1,6- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,8- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,11- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,10- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,11- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,10- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,2- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,2- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,4- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,5- $C_2B_{11}H_{13}$ sont égales respectivement 2.66791 Kcal/mol, 2.67022Kcal/mol, 5.11375 Kcal/mol, 5.11375 Kcal/mol, 5.11444 Kcal/mol, 5.11513 Kcal/mol, 19.23117 Kcal/mol, 19.2332 Kcal/mol, 28.49081 Kcal/mol, 28.49358 Kcal/mol(résultats au niveau 6-31G (d,p)).

II.3.2.2 Les géométries Optimisées





Tab

$1,12-C_2B_{11}H_{13}$		1,6- C ₂	$B_{11}H_{13}$	1,11- C ₂ I	$B_{11}H_{13} C_{S}$
Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/
Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)
B ₄ - B ₂	0.99598	B ₄ - B ₂	1.95984	B ₄ - B ₂	2.01652
B ₄ - B ₃	2.02389	B ₄ - B ₃	2.02655	B ₄ - B ₃	2.01652
B ₄ - B ₆	1.91678	B ₄ - B ₇	1.90413	B_4 - B_6	1.94040
B ₄ -B ₇	1.95831	B_4-B_{10}	1.81970	B_4 - B_7	1.94040
B_4-B_{10}	1.80440	B ₄ - C ₁	1.70700	$B_{4}-B_{10}$	1.81293
B ₄ -C ₁	1.73877	C_1 - C_6	2.68724	B ₄ -C ₁	1.74030
C ₁ -C ₁₂	3.48799	B_4-H_{15}	1.18233	$C_1 - C_{11}$	3.06165
B ₄ -H ₁₅	1.18365	$B_7 - H_{23}$	1.18683	B_4-H_{15}	1.18372
B ₇ -H ₂₃	1.18590	C_1 - H_{14}	1.08400	B ₇ -H ₂₃	1.18571
C ₁ -H ₁₄	1.08435			C ₁ -H ₁₄	1.08452

.II.9:	Distances interatomiques en Å des isomères du cluster C ₂ B ₁₁ H ₁₃ Calculées
	en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p).

$1,10-C_2B_{11}H_{13}C_8$		1,11- C ₂ I	$B_{11}H_{13} C_1$	$1, 2- C_2 B_{11} H_{13} C_1$	
	B3LYP/		B3LYP/		B3LYP/
Distances	6-31G	Distances	6.21C(dn)	Distances	6.21C(dn)
	(d,p)		0-310 (u,p)		0-310 (u,p)
B ₄ -B ₂	1.99229	B ₄ -B ₂	2.01728	B ₄ -B ₃	2.00967
B ₄ - B ₃	1.99229	B_4 - B_3	2.01580	B_4 - B_6	2.00967
B_4 - B_6	1.93660	B_4 - B_6	1.94209	B_4 - B_7	1.86737
B_4 - B_7	1.93660	B_4 - B_7	1.93937	$B_{4}-B_{10}$	1.86737
B ₄ -C ₁	1.72630	$B_{4}-B_{10}$	1.81264	B ₄ - C ₁	1.80340
B ₄ -C ₁₀	1.72221	B ₄ -C ₁	1.73968	B ₄ - C ₂	1.80340
$C_1 - C_{10}$	3.06125	C ₁ -C ₁₁	3.06175	C_1 - C_2	1.42996
B ₄ -H ₁₅	1.18083	B ₄ -H ₁₅	1.18375	$B_{4}-H_{15}$	1.18100
B ₇ -H ₂₃	1.18357	B ₇ -H ₂₃	1.18572	B ₇ -H ₂₃	1.18656
C_1 - H_{14}	1.08453	C_1 - H_{14}	1.08456	C_1 - H_{14}	1.08528

Etude théorique et comparative des clusters de formule générale $(\mathcal{B}_{I3}\mathcal{H}_{I3}^{-2} \text{ et } C_n\mathcal{B}_{I3-n}\mathcal{H}_{I3}^{-n-2} / n=1, 2 \text{ et } 3)$

1, 2- C ₂	${}_{2}B_{11}H_{13}C_{5}$	1,8- C ₂	$B_{11}H_{13}$	1,4- C ₂	$_{2}B_{11}H_{13}$
D	B3LYP/	5.	B3LYP/	5.	B3LYP/
Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)
B ₄ -B ₃	2.00945	B_4-B_2	1.98953	C ₄ -B ₃	1.74245
B ₄ - B ₆	2.00945	B_4 - B_3	2.01481	C ₄ -B ₇	1.70448
B ₄ - B ₇	1.86711	B_4 - B_6	1.95649	$C_{4}-B_{10}$	1.67733
B ₄ - B ₁₀	1.86711	B_4 - B_7	1.91274	C_4 - C_1	1.62348
B ₄ -C ₁	1.80209	$B_{4}-B_{10}$	1.82392	B ₃ - B ₇	1.74558
B ₄ -C ₂	1.80209	B ₄ -C ₁	1.74606	C ₄ -H ₁₅	1.08426
C_1 - C_2	1.43065	C_1 - C_8	2.68742	B ₇ -H ₂₃	1.18284
B ₄ -H ₂₆	1.18104	B ₄ -H ₁₅	1.18335	C_1 - H_{14}	1.08737
B ₇ -H ₂₂	1.18669	B ₇ -H ₂₃	1.18330		
C_1 - H_{14}	1.08530	C_1 - H_{14}	1.08398		

1,5- C ₂	$B_{11}H_{13}$	1,10- C ₂ H	$B_{11}H_{13} C_1$
	B3LYP/		B3LYP/
Distances	6-31G	Distances	6-31G (d.p)
	(d,p)		0 0 1 0 (0,p)
B ₄ -B ₂	1.90928	B ₄ - B ₂	1.99578
B_4 - B_3	1.91538	B ₄ -B ₃	1.98672
B_4 - B_6	1.97509	B ₄ -B ₆	1.93880
B_4 - B_7	1.83012	B_4 - B_7	1.93388
$B_{4}-B_{10}$	1.87409	B ₄ - C ₁	1.72615
B ₄ -C ₁	1.87414	B ₄ -C ₁₀	1.72318
$C_1 - C_{15}$	1.62311	$C_1 - C_{10}$	3.06204
B_4-H_{15}	1.18424	B_4 - H_{26}	1.18083
B ₇ -H ₂₃	1.18574	$B_{7}-H_{22}$	1.18358
C_1 - H_{14}	1.08733	C_1 - H_{14}	1.08458

A partir des résultats du tableau (II.9), nous pouvons constater que les facteurs principaux qui indiquent que l'isomère $1,5-C_2B_{11}H_{13}$ est le moins stable est la grande

distance bore-carbone qui est égale à 1.87414 Å. Ce résultat suggère que le recouvrement entre l'atome de bore et celui du carbone est faible. Cette situation conduit à une déstabilisation de la structure de cet isomère. En plus l'occupation des atomes de carbone les cites axiales, ainsi que les deux atomes de carbones sont adjacentes et portent des charges négatives se qui conduit a la déstabilisation de la structure du cluster. Nous remarquons que dans l'isomère 1,12-C₂B₁₁H₁₃, la distance bore-carbone qui est égale à 1.7387 Å. La préférence de l'isomère 1,12-C₂B₁₁H₁₃ sur l'isomère 1,5-C₂B₁₁H₁₃ est due aux répulsions entre les deux atomes de carbone dans ce dernier, parce que ces atomes sont adjacents et préfèrent être loin les uns des autres. Par ailleurs, ces deux atomes sont situés loin l'un de l'autre dans l'isomère 1,12-C₂B₁₁H₁₃, réduisant ainsi leur répulsion mutuelle et occupent les sites équatoriaux.

II.3.2.3 Les fréquences de vibration

Un calcul vibrationnel a l'aide de méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p) a été effectué sur les isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$, les résultats concernant Les différentes valeurs des fréquences des modes de vibration IR pour l'isomères le plus stable sont regroupe dans le tableau (II.10) ou les différentes valeurs des fréquences IR sont consignées .

Tab.II.10:	Les fréquences des modes de vibration (W _i en cm ⁻¹) et les intensités IR
en (Km/mol	1) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour 1,12 $C_2B_{11}H_{13}$.

f	fréquences ($W_i en cm^{-1}$) e	et l'intensité l	R en Km/mo	l) B3LYP (6	-31G*)
	216.7293	275.9043	382.5975	390.9343	412.1231	422.0873
	0.0405	6.5231	0.3520	0.9362	0.0094	0.7660
	707.0804	714.7947	720.7903	727.5922	742.3888	746.9436
	5.6958	1.1493	0.0800	1.0680	2.3577	11.2530
	748.5078	772.9038	792.0691	793.3023	816.2762	829.3473
	0.3948	0.4031	3.6896	3.3854	0.4205	0.8267
1.12	944.6094	954.3896	956.7481	963.9395	965.7164	982.9370
$C_2B_{11}H_{13}$	3.1950	2.0413	0.0012	1.5208	0.5148	1.3545
- 2 11 15	995.7391	1002.8085	1008.2613	1032.9714	1096.0234	1106.8058
	0.7583	1.1536	19.1727	18.1455	30.0380	3.8055
	1145.4835	1167.5133	1179.9344	1185.4634	1254.0087	2685.6912
	0.1750	4.1669	26.5004	6.6879	12.5531	19.9139
	2687.3989	2692.0135	2697.7519	2707.5314	2708.9302	2710.5150
	8.6947	69.5559	128.9662	0.6104	26.4568	4.1918
	2713.1911	2717.8491	2719.7664	2726.9548	3199.2002	3221.4471
	79.7719	228.0186	142.5144	24.7362	0.7428	1.6471

Tab.II.11:	Les fréquences des modes de vibration (W _i en cm ⁻¹) et les intensités IR
en (Km/mo	l) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour 1,5 $C_2B_{11}H_{13}$

fré	quences (W	i en cm ⁻¹) et	l'intensité IR	en Km/mol)	B3LYP (6-3	31G9d,p))
	197.4394	252.6019	284.8486	402.1640	433.2547	476.2614
	1.9144	7.1476	0.5651	0.6831	0.0011	0.6557
	489.3606	506.2251	537.3725	550.7161	561.0130	576.6046
	0.6758	0.3789	0.1630	0.4519	1.5393	0.9463
	585.6729	605.0233	616.7792	633.6221	668.3212	682.8877
	0.1314	1.9940	1.4645	1.2341	4.6494	3.7869
	685.2297	695.8591	705.7097	719.7252	728.2850	736.0878
	4.1283	1.0353	1.1408	0.4768	9.7971	9.5471
	750.0694	758.0878	765.0186	782.2844	797.1717	798.3736
	2.7040	1.0595	4.1084	0.7898	0.5805	1.5939
	817.3515	839.4964	854.9604	871.3283	878.9583	894.6440
1.5	2.0375	2.9394	8.3945	0.6071	1.7129	3.2367
$C_2B_{11}H_{13}$	899.6570	912.2492	919.4078	928.6800	939.5995	940.1871
- 2 11 15	0.4138	2.4339	0.5130	7.0532	3.6319	1.7635
	945.3504	949.8032	955.3081	960.5531	967.1540	976.4431
	0.8037	2.8787	0.4125	1.1548	0.7020	1.1747
	994.4309	999.3822	1007.7472	1031.8787	1041.5977	1059.8999
	1.3004	6.0675	6.7764	8.8619	15.0287	15.8976
	1088.1175	1109.6037	1178.1047	1215.5536	1308.1762	2672.7429
	7.8466	6.9761	8.8477	5.9746	5.552	28.8432
	2682.7456	2688.4215	2688.4215	2699.1455	2703.6292	2707.3917
	14.5169	72.8385	39.2596	56.4555	78.7593	53.7080
	2711.8200	2716.1528	2720.7669	2724.8438	3162.0787	3211.9751
	42.3570	96.3106	211.8927	15.2889	0.6492	1.9954

Nous portons dans les tableaux (II.9) et (II.10), les résultats des fréquences des modes normaux de vibrations des deux isomères(le plus stable et le moins stable) du carborane $C_2B_{11}H_{13}$. L'analyse des résultats de ces tableaux montre que les fréquences des isomères sont réelles, indiquant qu'ils correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H et C-H, obtenues dans nos calculs pour les isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$, sont respectivement situés dans les intervalles [2674cm⁻¹, 2738 cm⁻¹] et [3161 cm⁻¹, 3221cm⁻¹], la déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1361 cm⁻¹.

La figure (II.14) représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour le carborane $C_2B_{11}H_{13}$ avec les onze isomères obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G(d,p).







 $1,12-C_2B_{11}H_{13}$ C_1

Fig.II.14: Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$.

D'après L'analyse de la figure (II.14), qui porte les spectres théoriques des fréquences de vibration IR des isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$ nous avons remarqués que les pics les plus intense correspondent aux élongations des liaisons B-H des onze isomères, pour la déformation de la cage l'intensité des pics sont moins importantes dans le cas de ces isomères. Et pour l'intensité des élongations des liaisons C-H sont très faible. Notons qu'il existe une similitude entre les spectres des isomères étudiés.

II.3.2.4 L'analyse des charges de Mulliken

Tab.II.12: Charges nettes de Mulliken des clusters de type $C_2B_{11}H_{13}$

$1,12 C_2$	$B_{11}H_{13} C_1$	1,6 C ₂ B	$H_{11}H_{13}C_1$	1,11 C	$_{2}B_{11}H_{13} C_{8}$
Atomes	B3LYP/	atomes	B3LYP/ 6-	atomes	B3LYP/ 6-
	6-31G(d,p)		31G (d,p)		31G (d,p)
1 C	-0.206388	1 C	-0.188634	1 C	-0.187735
2 B	0.108775	2 B	0.102631	2 B	0.094221
3 B	0.076870	3 B	0.098135	3 B	0.094221
4 B	-0.054003	4 B	-0.011819	4 B	-0.088913
5 B	-0.054060	5 B	-0.060927	5 B	-0.002262
6 B	0.055796	6 C	-0.327096	6 B	0.043685
7 B	0.043577	7 B	0.050951	7 B	0.043685
8 B	0.043779	8 B	0.004371	8 B	0.060251
9 B	0.056441	9 B	0.066037	9 B	0.060251
10 B	0.071050	10 B	0.065995	10 B	0.041031
11 B	0.071144	11 B	0.054589	11 C	-0.330583
12 C	-0.313896	12 B	0.041851	12 B	0.050225
13 B	0.039093	13 B	0.044335	13 D	0.050225

Obtenues en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

		1		1	
1,10 C ₂	$\mathbf{B}_{11}\mathbf{H}_{13}\mathbf{C}_{\mathbf{S}}$	1,11 C	$_{2}B_{11}H_{13}C_{1}$	$1,2 C_2$	${}_{2}B_{11}H_{13} C_{1}$
Atomes	B3LYP/ 6-	atomes	B3LYP/ 6-	atomes	B3LYP/ 6-
	31G(d,p)		31G (d,p)		31G (d,p)
1 C	-0.187743	1 C	-0.187841	1 C	-0.199148
2 B	0.094201	2 B	0.094515	2 C	-0.199147
3 B	0.094201	3 B	0.093984	3 B	0.060878
4 B	-0.002356	4 B	-0.089029	4 B	-0.009267
5 B	-0.088878	5 B	-0.002154	5 B	0.006663
6 B	0.060157	6 B	0.043492	6 B	0.060877
7 B	0.060157	7 B	0.043957	7 B	0.048107
8 B	0.043759	8 B	0.060510	8 B	0.058720
9 B	0.043759	9 B	0.059974	9 B	0.006663
10 C	-0.330772	10 B	0.040949	10 B	0.048107
11 B	0.041278	11 C	-0.330691	11 B	0.045842
12 B	0.050206	12 B	0.050171	12 B	0.058720
13 B	0.050206	13 B	0.050405	13 B	-0.003895

1, 2 C ₂	1, 2 $C_2 B_{11} H_{13} C_8$ 1,8 $C_2 B_{11} H_{13} C_1$ 1,4 $C_2 B_{11} H_{13}$		$1,8 C_2 B_{11} H_{13} C_1$		$\mathbf{B}_{11}\mathbf{H}_{13}\mathbf{C}_{\mathbf{S}}$
Atomes	B3LYP/ 6- 31G(d,p)	atomes	B3LYP/ 6- 31G (d,p)	atomes	B3LYP/ 6- 31G (d,p)
1 C	-0.199401	1 C	-0.188704	1 C	-0.250530
2 C	-0.199401	2 B	0.098180	2 B	0.162038
3 B	0.061237	3 B	0.102429	3 B	0.077800
4 B	-0.009478	4 B	-0.060588	4 C	-0.326485
5 B	0.007036	5 B	-0.011688	5 B	-0.073601
6 B	0.061237	6 B	0.003787	6 B	-0.010297
7 B	0.047797	7 B	0.066369	7 B	0.071682
8 B 9 B	0.058572	8 C	-0.326951	8 B	0.071262
10 B	0.007036	9 B	0.050986	9 B	0.064165
10 B 11 B	0.047797	10 B	0.054245	10 B	0.049419
12 B	0.046237	11 B	0.065828	11 B	0.003488
13 B	0.058572	12 B 13 B	0.044515	12 B	0.037153
	-0.004370	15 0	0.041837	13 B	0.053156

$1,5 C_2 B_{11} H_{13} C_1$		$1,10 C_2 B_{11} H_{13} C_1$		
Atomes	B3LYP/ 6-31G (d,p)	atomes	B3LYP/ 6-31G (d,p)	
1 C	-0.250849	1 C	-0.187910	
2 B	0.162132	2 B	0.094411	
3 B	0.078026	2 B 3 B	0.094183	
4 B	-0.073363	4 B	-0.002483	
5 C	-0.326175	5 B	-0.088911	
6 B	0.064072	6 B	0.060044	
7 B	0.071308	7 B	0.060541	
8 B	0.071705	8 B	0.043621	
9 B	-0.010502	9 B	0.043800	
10 B	0.003174	10 C	-0.330527	
11 B	0.049486	11 B	0.041157	
12 B	0.037078	12 B	0.050205	
13 B	0.053218	13 B	0.050399	
			1	

Nous pouvons constater à partir de l'examen des résultats du tableau (II.11), que l'ordre de stabilité des onze isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$ est en bon accord avec les prévisions de la règle de la stabilisation des charges topologiques. En effet, dans l'isomère 1,12- $C_2B_{11}H_{13}$ qui est le plus stable, les deux atomes de carbone sont situés dans des emplacements où les charges négatives sont plus grandes. De plus, dans cet isomère les deux atomes de carbone ne sont pas adjacents, ce qui minimise leur répulsion mutuelle entre eux ce qui conduit a la stabilisation de la géométrie. Par contre dans l'isomère 1,5- $C_2B_{11}H_{13}$, ces deux atomes sont adjacents et portent des charges de même signe, qui augmente la répulsion et conduit à la déstabilisation de la géométrie.

II.3.2.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les calculs quantique sur le complexes sont effectues a l'aide du programme G09 avec l'utilisation de la méthode DFT pour déterminer les différentes valeurs d'énergies des OM, les diagrammes sont dessinés a l'aide du logiciel ChemDraw. La figure (II.15) porte l'ensemble des diagrammes orbitalaires.



Fig.II.15:Diagrammes des orbitales moléculaires des isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$
obtenus à l'aide de la méthode DFT/6-31G (d,p).

Nous remarquons que l'écart énergétique HOMO- LUMO est important et pour tous les isomères ou sa valeur est plus de 5 eV ce qui justifier la bonne stabilité thermodynamique des isomères de ce cluster, il est claire l'existence d'une similitude entre ces diagrammes. En plus on remarque que les orbitales moléculaires LUMO +1 pour les onze isomères sont bien séparées sur la LUMO, donc ces derniers peuvent être des oxydants.

La visualisation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$ sont effectués a l'aide du programme GaussView pour voire la localisation de ces orbitales qui sont présentés sur la figure (II.16).



Etude théorique et comparative des clusters de formule générale $(B_{13}\mathcal{H}_{13}^{-2} \text{ et } C_n B_{13-n}\mathcal{H}_{13}^{n-2} / n=1, 2 \text{ et } 3)$











 $1,\!2\text{-}C_2B_{11}H_{13}\,C_1$





 $1,2-C_2B_{11}H_{13}C_8$







Etude théorique et comparative des clusters de formule générale $(\mathcal{B}_{I3}\mathcal{H}_{I3}^{-2} \text{ et } C_n\mathcal{B}_{I3-n}\mathcal{H}_{I3}^{-n-2} / n=1, 2et 3)$



Fig.II.16: localisation des orbitales **HOMO- LUMO** pour les différents isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$ obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

D'après l'analyse de la figure (II.16) qui porte la localisation des 'orbitales moléculaires HOMO et LUMO nous constatons qu'il existe une similitude entre la représentation des orbitales HOMO et LUMO pour tous les isomères étudiés dans cette parties.

II.3.3 Etude des isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$:

Etude de la stabilité des isomères du cluster C₃B₁₀H₁₃⁺: II.3.3.1

Le cluster $C_3 B_{10} H_{13}^+$ présente six isomères possible. Les valeurs des énergies totales, l'écart énergétique (HOMO-LUMO), les charges totales de la cage et l'énergie relative sont regroupés dans le tableau (II.12). La stabilité relative des isomères est obtenue à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelles B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

Tab.II.13: énergie totale, ΔE (HOMO-LUMO) en (eV), énergie relative en (Kcal/mol) et CTC pour les isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

Composés	Symétrie	ΔE (HO-LU)	E _{tot}	E rel	CTC
$1,3,13-C_{3}B_{10}H_{13}^{+}$	<i>C</i> ₁	5.21642	-10081.11498	0.00	-0.301353
$1,3,6-C_3B_{10}H_{13}^+$	C_1	5.21234	-10081.11495	0.0006	-0.301241
$1,2,7-C_3B_{10}H_{13}^+$	C_1	4.99167	-10080.93622	4.1223	-0.294592
$1,2,3-C_3B_{10}H_{13}^+$	C_1	5.44254	-10080.32631	18.1874	-0.265532
$1,3,4-C_3B_{10}H_{13}^+$	C_1	5.04418	-10080.31942	18.3463	-0.278883
$1,2,4-C_3B_{10}H_{13}^+$	C_S	5.47165	-10078.85766	52.0558	-0.277556

Les résultats du tableau (II.12)1, montrent que les six isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$ sont stables, cette stabilité est justifiée par les écarts énergétiques significatifs (HOMO-LUMO) qui sont égal a 5.21642 eV, 5.21234 eV, 4.99167 eV, 5.44254 eV, 5.04418 eV, 5.47165 eV pour les isomères 1,3,13- $C_3B_{10}H_{13}^+$, 1,3,6- $C_3B_{10}H_{13}^+$, 1,2,7- $C_3B_{10}H_{13}^+$, $1,2,3-C_{3}B_{10}H_{13}^{+}, 1,3,4-C_{3}B_{10}H_{13}^{+}, 1,2,4-C_{3}B_{10}H_{13}^{+}$ respectivement, notons que l'isomère 1,3,13- C3B10H13+ est le plus stable, avec une différence d'énergie entre ce dernier et les autres isomère qui sont égale à 0.0006 Kcal/mol, 4.1223 Kcal/mol, 18.1874 Kcal/mol, 18.3463 Kcal/mol, 52.0558 Kcal/mol (résultat calculé au niveau 6-31G (d,p)).

La figure (II.17) et le tableau (II.13) regroupent les structures moléculaires des six isomères optimisées et les paramètres géométriques du carborane $C_3B_{10}H_{13}^+$ obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p).

II.3.3.2 Les géométries Optimisées :



 $1,2,3-C_3B_{10}H_{13}^+$ C₁



 $1,3,4-C_3B_{10}H_{13}^+C_1$



1,2,4- $C_3 B_{10} H_{13}^+ C_8$



 $1,3,6-C_3B_{10}H_{13}^+C_1$

 $1,3,13-C_3B_{10}H_{13}+C_1$

 $1,2,7-C_{3}B_{10}H_{13}^{+}C_{1}$

Fig.II.17: Les structures moléculaires optimisées des isomères du carboranes C $_{3}B_{10}H$

Tab.II.14:Distances interatomiques en Å des isomères du cluster $C_{3}B_{10}H_{13}^{+}$ Calculées
en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

$1,2,3-C_3B_{10}H_{13}^+$		$1,2,4-C_{3}B_{10}H_{13}^{+}$		$1,2,7-C_3B_{10}H_{13}^+$		
Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/	
Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)	
B ₄ -B ₆	1.84036	C ₄ -C ₁	1.65716	B ₄ -B ₃	1.96284	
B ₄ - B ₇	1.97976	C_4 - C_2	1.65716	B_4 - B_6	1.99388	
B_4-B_{10}	1.74245	C_4 - B_6	2.12350	$B_{4}-B_{10}$	1.88516	
B ₄ -C ₁	2.48097	C_4-B_{10}	1.80874	B_4 - C_1	1.79873	
B ₄ -C ₂	1.67417	C_4 - B_7	1.80874	B_4-C_2	1.81234	
B ₄ -C ₃	2.59482	C ₄ -B ₃	2.12350	B_4-C_7	1.76016	
C_2-C_1	1.47510	C_4 - H_{26}	1.08564	C_2 - C_1	1.42471	
C ₁ -C ₃	1.52214	C_1 - C_2	1.45352	$C_{7}-B_{10}$	1.67011	
C ₁ -H ₁₄	1.07097	$B_{6}-H_{23}$	1.17800	C ₇ -B ₃	1.71719	
C ₂ -H ₁₇	1.07042	B_3 - B_8	1.69123	C_{1} - H_{14}	1.08621	
C ₃ -H ₁₅	1.07147			B ₄ -H ₂₆	1.17509	
B ₄ -H ₂₆	1.17696					

1,3,4-C	$1,3,4-C_3B_{10}H_{13}^+$		$1,3,6-C_3B_{10}H_{13}^+$		$1,3,13-\mathbf{C}_{3}\mathbf{B}_{10}\mathbf{H}_{13}^{+}$	
D !	B3LYP/	Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/	
Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)	
C ₄ -C ₁	1.60405	B_4-B_{10}	1.74390	B ₄ - B ₂	1.85114	
C ₄ -C ₃	2.60633	B_4 - B_2	1.82496	B_4 - B_6	1.83985	
C_4-B_2	1.73314	B_4 - B_7	1.97248	$B_{4}-B_{10}$	1.75078	
C ₄ -B ₆	1.68798	B_4 - C_1	1.75396	B_4 - B_7	1.97131	
C_4-B_{10}	1.68405	B_4-C_3	2.55854	B_4 - C_1	1.84595	
C ₄ -B ₇	1.94224	B_4-C_6	1.71449	B_4 - C_3	2.35797	
C ₄ -H ₂₆	1.08513	C_1 - H_{14}	1.08686	C_1 - H_{14}	1.08604	
C ₁ -C ₃	1.45110	B_4-H_{26}	1.17814	B_4-H_{26}	1.17919	
$B_{6}-B_{10}$	1.81077	C ₁ -C ₃	1.43871	C ₁ -C ₃	1.43908	
B ₆ -H ₂₃	1.17826	C ₁ -C ₆	2.69489	B_{10} - C_{13}	1.72615	
		C ₃ -C ₆	3.38527			

A partir des résultats du tableau (II.13) qui regroupe les différents paramètres géométriques, et la figure (II.17) qui présente les structures moléculaires optimisées. Nous pouvons constater que les facteurs principaux qui indiquent que l'isomère 1,2,4- $C_3B_{10}H_{13}^+$ est le moins stable et la position des atomes de carbone où l'atome C4 occupe la position axial et les deux autres atomes sont adjacent, cette situation augmente la répulsion mutuelle entre les deux atomes de carbone, ce résultats est en très bon accord avec les règles de stabilité des carboranes [l'isomères le plus stable est celui qui présente le minimum de contacte carbone, les atomes de carbone occupent les sites les moins coordonnées et la structure présente le maximum de contacte bore – carbone]. [20] en plus la grande distance bore-carbone qui est égale à 2.1235Å.

Il apparaît que la distance bore-bore (1.69123Å) dans l'isomère le mois stable est courte par rapport à la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å ce qui conduit à la déstabilisation de la structure de cette isomère. La préférence de l'isomère 1, 3,13- $C_3B_{10}H_{13}^+$ qui est le plus stable est les positions des atomes de carbone qui sont situées dans les positions équatoriale. Nous portons dans le tableau (II.14) les résultats concernant les fréquences des modes normaux de vibrations des deux isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$

II.3.3.3 Les fréquences de vibration

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G (d,p))								
	145.7107	250.5381	331.1347	356.9213	410.8898	420.9081		
	14.6424	3.3532	9.2639	0.0056	1.7500	0.3791		
	670.4025	690.4860	710.0122	714.2936	715.5521	724.0668		
	5.7859	12.6309	5.4487	1.1160	6.9173	15.9306		
	726.2101	759.5218	765.3842	766.3429	782.7825	783.7151		
100	4.0053	2.9036	7.4194	2.8375	3.4673	1.7887		
1 ,2,3-	805.6842	822.6482	839.6290	863.6943	866.3659	880.1418		
$C_3 B_{10} H_{13}$	0.0874	0.0052	3.9976	0.8039	7.2450	14.6014		
	1099.9188	1237.0883	1297.3341	1366.0058	1429.6080	2696.8993		
	5.6287	1.6567	31.0717	5.3068	4.0003	9.7467		
	2697.1551	2739.3997	2742.3688	2745.3089	2745.9446	2751.9211		
	0.1314	3.9998	18.0761	26.9012	12.8822	47.8119		
	2752.9077	2782.2790	2785.1395	3192.6695	3205.4223	3208.6549		
	2.5922	9.3821	11.9891	4.1933	27.2672	31.1256		

Tab.II.15: Les fréquences de vibration (Wi en cm⁻¹) et l'intensité IR en (Km/mol) pour les isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p)

fréquences (W _i en cm ⁻⁺) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G (d,p))								
	567.0819	570.2943	593.3443	627.0369	636.9348	648.9266		
	A'/4.9914	A"/0.0202	A'/ 0.0354	A"/1.0775	A'/7.8249	A'/4.1300		
	669.6809	681.0411	696.1842	701.7075	707.3209	727.2662		
	A'/4.0790	A"/1.1907	A"/1.1429	A'/0.8162	A'/ 8.6002	A'/7.1827		
124	988.8308	1016.5220	1043.7462	1047.5849	1073.8340	1080.6475		
1,2,4	A"/ 0.0364	A'/ 3.1124	A'/ 38.5320	A"/ 0.0990	A"/ 0.0689	A'/ 2.9776		
$C_{3}B_{10}H_{13}$	1119.6916	1225.9424	1230.7042	1295.7180	1346.4617	2701.3161		
	A"/ 0.0609	A'/ 5.7296	A'/ 8.7442	A'/ 2.5334	A'' /	A'/ 6.8794		
	2724.0410	2724.4429	2732.3875	2736.7820	2745.4842	2749.8298		
	A"/ 12.4297	A'/ 5.4876	A"/ 6.8674	A'/ 12.3900	A'/ 30.4504	A"/ 2.8957		
	2753.4858	2768.3561	2768.8441	3181.0986	3191.0105	3221.8287		
	A'/ 17.4279	A"/ 37.0640	A'/ 7.5813	A"/ 5.5214	A'/ 30.5460	A'/ 31.7804		

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G (d,p))								
	133.8070	326.8766	365.4068	393.9748	412.7711	460.9208		
	12.2915	2.4830	0.7983	1.2040	0.5935	1.4157		
	472.1294	508.2163	510.5655	540.9050	549.6097	562.5489		
	472.1294	0.3697	0.9710	0.5813	0.4749	0.4246		
	998.5635	1017.5601	1030.1274	1070.7702	1089.6757	1103.3153		
1,2,7-	6.5354	9.1946	14.4282	5.6332	2.6778	3.7395		
$C_3B_{10}H_{13}^+$	1166.5776	1186.2634	1197.0813	1360.4000	1367.0239	2719.9849		
	5.8242	4.5741	4.5365	13.3144	8.1562	7.5873		
	2738.5583	2742.8238	2748.3973	2753.1275	2753.5211	2755.4828		
	9.6983	10.9581	17.8634	16.2820	7.5259	6.9045		
	2761.8193	2766.2417	2792.9117	3192.4544	3202.0717	3203.7159		
	27.4064	21.4173	13.4488	9.3930	29.5310	28.0109		

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G (d,p))								
	197.8726	253.4667	295.0204	386.5830	399.8110	422.5255		
	2.7659	0.2388	2.8622	0.6782	0.4635	0.9227		
	984.0629	1013.2785	1045.1114	1073.6124	1083.7744	1110.1736		
	3.8569	9.9117	12.1113	3.3759	3.2085	4.9353		
134-	1121.9948	114.8079	1206.4732	1333.3937	1374.2383	2713.4336		
$C_2 B_{10} H_{12}^+$	9.4913	76.5491	9.5233	3.9000	9.5044	3.9531		
03010113	2717.5762	2724.7291	2743.4644	2746.6455	2754.3545	2757.2604		
	9.5530	11.5836	13.6267	21.9961	27.0547	9.6061		
	2764.2473	2770.1093	2778.7576	3197.8885	3210.3470	3214.9003		
	29.4326	12.7341	12.7341	8.7039	29.8577	32.9735		

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G (d,p))								
	898.0841	906.2684	918.2456	928.0351	930.9484	933.7117		
	0.4129	8.6330	10.8879	1.0249	1.5390	1.0609		
	998.9508	1008.3043	1050.6266	1081.2611	1090.3960	1113.4929		
126	8.6870	8.6786	7.5560	2.1337	17.9553	6.8077		
1,3,0-	1166.8867	1189.2150	1198.4120	1340.4148	1363.3734	2728.2418		
$C_{3}D_{10}\Pi_{13}$	14.1458	6.8579	4.3465	3.4921	15.7621	4.7757		
	2731.3999	2744.2672	2745.9377	2748.3645	2759.9304	2763.6664		
	8.9016	7.9719	6.7175	22.6287	12.6154	19.8085		
	2766.7496	2772.1823	2777.2638	3192.2596	3203.9953	3213.9717		
	22.2736	16.6838	17.4623	10.8596	26.7951	23.4576		

fré	fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G (d,p))							
	171.8356	280.3956	379.4879	398.3958	407.8337	463.1774		
	8.6139	3.3339	1.1627	1.9086	0.2667	0.4832		
	577.4446	586.7734	613.5636	634.3581	659.0857	672.6664		
	0.6731	1.7334	1.8702	634.3581	2.3388	1.7380		
	9 37.735	952.9280	961.7134	970.4571	972.9823	984.196		
1,3,13-	34.8080	1.0321	0.2475	1.1755	2.6343	3.5109		
$C_{3}B_{10}H_{13}^{+}$	998.8278	1008.3326	1050.7960	1081.3102	1090.5267	1113.4431		
<i>c 10 10</i>	8.6537	8.6851	7.5422	2.3357	17.9068	6.7034		
	1166.5150	1188.9979	1198.5996	1339.6663	1363.6422	2728.1181		
	14.1234	6.9432	4.3405	3.5131	15.7302	4.7813		
	2731.2600	2744.3476	2746.0015	2748.4325	2760.0396	2763.7274		
	8.9152	7.9261	6.7061	22.7017	12.5172	20.0898		
	2766.7278	2772.2200	2777.3048	3192.1873	3203.9153	3214.0994		
	22.1571	16.6980	17.3784	10.8390	26.7729	23.4536		

L'analyse des résultats du tableau (II.14) montre que les fréquences des six isomères sont réelles, ceci indique qu'ils correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H et C-H, obtenues dans nos calculs pour les isomères du cluster $\overline{C_3B_{10}H_{13}}^+$, sont respectivement situés dans les intervalles [2600cm⁻¹, 2800 cm⁻¹] et [3100cm⁻¹, 3250cm⁻¹], la déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1500 cm⁻¹.

La figure (II.18) représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour le carborane $C_3B_{10}H_{13}^+$ avec les six isomères obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p).





D'après L'analyse de la figure (II.18), qui porte les spectres théoriques des fréquences de vibration IR des isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$, nous avons remarqués que les pics les plus intense correspondent à la déformation de la cage et situés aux valeurs inferieur a 500 cm⁻¹ pour la majorité des isomères, concernant les pics correspondant a l'élongations des liaisons B-H sont situés a la région de 2500 cm⁻¹ avec une intensité importante. Les valeurs supérieur a 3000 cm⁻¹ rassemblent les pics d'élongation des liaisons C-H.

II.3.3.4 L'analyse des charges de Mulliken

Tab.II.16: Charges nettes de Mulliken des isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}$ +obtenues
en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

1,2	$1,2,3-C_3B_{10}H_{13}$		$1,2,4-C_3B_{10}H_{13}$		$1,2,7-C_3B_{10}H_{13}$	
atomas	B3LYP/	atomas	B3LYP/	Atomas	B3LYP/	
atomes	6-31(d,p)	atomes	6-31(d,p)	Atomes	6-31(d,p)	
1 C	-0.149164	1 C	-0.183836	1 C	-0.200272	
2 C	-0.232072	2 C	-0.183836	2 C	-0.186957	
3 C	-0.233939	3 B	0.105987	3 B	0.086882	
4 B	0.069804	4 C	-0.333586	4 B	0.047505	
5 B	0.067194	5 B	0.019776	5 B	0.002221	
6 B	0.036335	6 B	0.105987	6 B	0.062291	
7 B	0.016889	7 B	0.035910	7 C	-0.342996	
8 B	0.039392	8 B	0.052356	8 B	0.087119	
9 B	0.018280	9 B	0.019776	9 B	-0.019494	
10 B	0.010016	10 B	0.035910	10 B	0.067879	
11 B	0.009496	11 B	-0.033232	11 B	0.023304	
12 B	0.041639	12 B	0.052356	12 B	0.061348	
13 B	0.040598	13 B	0.028876	13 B	0.016578	
1		1				

1,3,4-0	$1,3,4-C_3B_{10}H_{13}$		$1,3,6-C_3B_{10}H_{13}$		$1,3,13-C_3B_{10}H_{13}$	
atomes	B3LYP/ 6-31G(d,p)	atomes	B3LYP/ 6-31G (d,p)	atomes	B3LYP/ 6-31G (d,p)	
1 C	-0.211244	1 C	-0.220923	1 C	-0.185963	
2 B	0.079335	2 B	0.094571	2 B	0.051923	
3 C	-0.162520	3 C	-0.186058	3 C	-0.221823	
4 C	-0.309036	4 B	0.058218	4 B	0.016048	
5 B	-0.018134	5 B	-0.011051	5 B	-0.010784	
6 B	0.060636	6 C	-0.319347	6 B	0.040180	
7 B	0.046461	7 B	0.016580	7 B	0.058649	
8 B	0.097152	8 B	0.051186	8 B	0.094577	
9 B	0.044879	9 B	0.066800	9 B	0.033750	
10 B	0.047612	10 B	0.058655	10 B	0.058750	
11 B	-0.006452	11 B	0.034308	11 B	0.066996	
12 B	0.021437	12 B	0.015622	12 B	0.015731	
13 B	0.030989	13 B	0.040198	13 C	-0.319387	

A partir des résultats du tableau (II.15), il est clair que les trois atomes de carbone de l'isomère 1,3,13- $C_3B_{10}H_{13}^+$ 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 [21]. Tandis que, dans le cas des autres isomères les trois atomes de carbone possèdent également des charges négatives, mais ils sont légèrement inférieures à celles des atomes de carbone de l'isomère 1,3,13- $C_3B_{10}H_{13}^+$, concernant l'isomère 1,2,4- $C_3B_{10}H_{13}^+$ qui est le moins stable, dans cet isomère , l'atome de carbone C_4 occupe la position axiale, cette situation augmente la répulsion entre cet atome et les autres atomes de bore qui portent des charge de même signe, ainsi que les deux atomes de carbone sont adjacents et possèdent des charges de même signe ce qui augmente la répulsion mutuelle entre eaux (figure (II.17)).



II.3.3.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :



La comparaison entre les niveaux énergétiques des isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$, ainsi que, leurs écarts énergétiques HOMO-LUMO, sont aussi examinés à partir des diagrammes orbitalaires moléculaires représentés sur la figure (II.19).

Nous remarquons que les écarts énergétiques HOMO- LUMO sont important pour tous les isomères, ainsi qu'une similitudes est remarquable entre ces diagrammes, concernant la réactivité chimiques, nous constatons que les isomères étudiés peuvent être des oxydants à l'exception de l'isomère 1,2,4- $C_3B_{10}H_{13}^+$ qui possède un écart énergétique LUMO-LUMO+1 court parapport au autre . La localisation des orbitales HOMO-LUMO est montrée sur la figure (II.20).



Fig.II.20: localisation des orbitales **HOMO- LUMO** pour les différents isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$ obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G (d,P).
Bibliographies

- Huheey, J. E. Keither, E. A. Keither, R. L. Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity, 4th ed Harper Collins: New York, 1993.
- [2] M. Phil. Farooq Ahmad Kiani. Thèse de doctorat université Ruprecht-Karls-Heidelberg
- [3] For example, M. F. Hawthorne. Acc. Chem. Res. 1, 281 ,1968, J. Organometal. Chem. 100, 97,1975.
- [4] For example, R. N. Grimes. Chem. Rev. 92, 251 ,1992, Appl. Organometal. Chem. 10, 209 ,1996.
- [5] First example: G. B. Dunks, M. M. McKown, M. F. Hawthorne. J. Am. Chem. Soc. 93, 2541,1971.
- [6] L. D. Brown and W. N. Lipscomb. Inorg. Chem. 16, 2989, 1977.
- [7] R. v. R. Schleyer, K. Najafian, A. M. Mebel. Inorg. Chem. 37, 6765 ,1998.
- [8] A.S. F. Boyd, A. Burke, D.Ellis, D.Ferrer, B. T. Giles, M. A. Laguna1, R. McIntosh, S. A. Macgregor, D. L. Ormsby2, G. M. Rosair, F. Schmidt, N. M. M. Wilson, and A. J. Welch, Pure Appl. Chem., 75. No. 9, 1325–1333,2003.
- [9] T. L. Heying, J. W. Ager. S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein.M. Hillman.R. J. Polak and J. W. Szymanski. Inorg. Chem, 2, 1089,1963
- [10] (a) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, J. Chem. Soc. Chem. Comm, 60. (b) R,1987.
 Fournier, S.B. Sinnott, E. Deprison, J. Chem . Phys, 97, 4149, 1962 .(c) K.
 Raghavachari, J. Chem. Phys, 84, 5672,1986. (d) A. A. Shvartsburg, B. Lui, M. F.
 Jarrold, J. Chem .phys, 112, 4517,2000.
- [11] L. Deng, Z. Xie Coordination Chemistry Reviews, 251, 2452–2476,2007.
- [12] First example: G. B. Dunks, M. M. McKown, M. F. Hawthorne. J. Am. Chem. Soc. 93, 2541,1971.
- [13] First example: K. Chui, H.-W. Li, Z. Xie. Organometallics 19, 5447 ,2000.
- [14] First example: R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. J. Am. Chem. Soc. 112, 4962 ,1990.
- [15] First example: R. Khattar, C. B. Knobler, S. E. Johnson, M. F. Hawthorne. Inorg. Chem. 30, 1970,1991.
- [16] First example: Z. Xie, C. Yan, Q. Yang, T. C. W. Mak. Angew. Chem., Int. Ed. 38, 1761,1999.

- [17] (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.
- [18] (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.
- [19] (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.
- [20] (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.
- [21] (a) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, J. Chem. Soc. Chem. Comm, 1987, 60. (b) R. Fournier.



Introduction

Depuis longtemps les complexes organométalliques sont l'objet des recherches scientifique cela justifiée par la grande diversité de leurs différents domaines d'application, dans tous les domaines de la chimie, la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique. La synthèse organique (molécules bioactives, nouveaux matériaux organiques tels que les semi-conducteurs organiques, cristaux liquides. [1-2–3]. Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, dans l'industrie. Dans le domaine de la luminescence ils sont aujourd'hui omniprésents : de l'éclairage aux écrans de télévisions ou d'ordinateurs, du domaine médicale à celui des télécommunications [4-5].

III.1 Etude théorique et comparative du complexe $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$

Le complexe $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$ a été synthétisé au niveau du laboratoire d'ingénierie et sciences des matériaux avenacés (ISMA) de l université de Khenchela . La structure de ce complexe a été réalisée par des méthodes directes avec l'utilisation du programme SIR2004 [6]. L'affinement de la structure du complexe motionné faite par la technique des moindres carrés de matrice complète sur F2, y compris toutes les réflexions avec le programme SHELXL-1997 [7]. Les deux programmes utilisée sont disponible dans le package de WinGX [8]. Par la suite la visualisation de la structure du complexe a été réalisée à l'aide des programmes ORTEP 3 [9] et MERCURY [10]. Les analyses ont été réalisées par le programme PLATON [11]. Enfin une étude théorique à été effectue à laide des calculs quantique avec l'utilisation du programme Gaussian 09 [12] au moyen des ressources fournies par GridChem Science Gateway [13]. GaussView 5.08 [14] a été utilisé pour la visualisation de la structure et la simulation des spectres de vibration. La détermination des différents paramètres géométriques du complexe mentionné on utilisent la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d, p) et Lanl2dz. Les calculs sont effectués a l'état gazeux. Un calcul vibrationnel par la même méthode [15-16]. À été effectué pour déterminer le spectre infrarouge de ce complexe. Les résultats théoriques sont examinés et comparés avec les résultants expérimentaux. Le facteur de la symétrie à été imposé pour voire son effet sur les différents résultats.

III.1.1 optimisations de géométrie

Un calcul d'optimisation de géométrie a été effectué sur le complexe $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$ au moyen de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ.

Les Tableaux (III.1) et (III.2) résument les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström et angles en degré) du complexe motionné et déterminé avec les différentes bases.

Tab.III.1. Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexeMn(II) en méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Distances	Exp	Calc	Calc	Distances	Exp	Calc	Calc
		Sym C _{2v}	Sym C ₁			Sym C _{2v}	Sym C ₁
Mn-N ₂	2.254	2.295	2.196	N ₈ -C ₁₃	1.331	1.358	1.365
Mn-N ₃	2.210	2.260	2.265	N ₉ -C ₁₄	1.243	1.307	1.308
Mn-N ₄	2.289	2.295	2.313	N ₁₀ -C ₁₄	1.317	1.405	1.297
Mn-N ₇	2.292	2.311	2.303	$C_{14}-C_{13}$	1.498	1.476	1.481
Mn-N ₈	2.225	2.261	2.256	C ₁₀ -C ₉	1.413	1.406	1.441
Mn-N ₉	2.239	2.311	2.139	C_{10} - C_{11}	1.353	1.415	1.474
N_2-C_1	1.260	1.314	1.362	C_{12} - C_{13}	1.391	1.406	1.425
N ₃ -C ₂	1.334	1.364	1.362	C ₃ -C ₄	1.373	1.412	1.399
N ₃ -C ₆	1.326	1.364	1.359	C ₄ -C ₅	1.397	1.412	1.424
N ₁ -C ₁	1.331	1.392	1.351	C ₅ -C ₆	1.375	1.408	1.408
N ₄ -C ₇	1.251	1.314	1.339	N ₅ -O ₂	1.422	1.444	1.387
N ₅ -C ₇	1.336	1.392	1.370	N ₁ -O ₁	1.464	1.444	1.404
N ₆ -C ₈	1.330	1.405	1.350	N ₆ -O ₃	1.433	1.411	1.450
N ₇ -C ₈	1.260	1.307	1.296	N ₁₀ -O ₄	1.454	1.411	1.421
N ₈ -C ₉	1.317	1.358	1.341				

Angels	Exp	Calc	Calc	Angels	Exp	Calc	Calc
		Sym C _{2v}	Sym C ₁			Sym C _{2v}	Sym C ₁
N ₂ -Mn-N ₃	071.39	078.58	075.90	$Mn - N_3 - C_2$	120.20	119.33	121.30
N ₂ -Mn-N ₄	142.11	147.17	149.20	$Mn - N_3 - C_6$	120.40	119.33	120.09
N ₂ -Mn-N ₉	093.01	092.17	091.50	Mn –N ₄ -C ₇	116.50	116.11	117.21
N ₂ -Mn-N ₈	109.00	101.41	108.70	$C_1 - C_2 - N_3$	111.80	109.50	110.50
N ₂ -Mn-N ₇	098.84	092.17	090.40	$N_3 - C_6 - C_7$	112.40	109.50	108.59
N ₃ -Mn-N ₄	070.89	078.58	077.40	$Mn - N_9 - C_{14}$	118.80	115.13	114.15
N ₃ -Mn-N ₇	105.75	101.06	102.60	$Mn - N_8 - C_{13}$	118.60	118.83	119.03
N ₃ -Mn-N ₈	176.11	180.00	170.90	Mn –N ₈ -C ₉	120.60	118.83	120.73
N ₃ -Mn-N ₉	112.44	101.06	100.16	$Mn - N_7 - C_8$	118.10	115.13	117.33
N ₄ -Mn-N ₇	094.63	092.17	93.30	$C_{14} - C_{13} - N_8$	113.00	110.03	111.09
N ₄ -Mn-N ₈	108.87	101.41	102.10	$N_8 - C_9 - C_8$	113.30	110.03	111.93
N ₄ -Mn-N ₉	097.90	092.17	098.40	$C_2 - C_3 - C_4$	118.70	118.14	117.10
N ₇ -Mn-N ₈	070.37	078.93	078.10	$C_3 - C_4 - C_5$	119.30	120.60	119.99
N ₇ -Mn-N ₉	141.81	147.87	141.90	$C_6 - N_3 - C_2$	119.40	121.32	120.52
N ₈ -Mn-N ₉	071.44	078.93	074.50	$C_{13} - N_8 - C_9$	120.70	122.33	123.03
$Mn - N_2 - C_1$	117.90	116.11	128.01	$C_{12} - C_{11} - C_{10}$	122.20	121.03	120.93

Tab.III.2. Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe Mn(II) obtenus alaide de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Les Tableaux (III.1) et (III.2) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe Mn(L)2+2,2(ClO4)-]. L'analyse des résultats de ces tableaux montre qu'il existe un très bon accord entre les résultats expérimentaux et celles obtenus a l'aide des calculs théoriques. Il ressort clairement que les paramètres géométriques expérimentaux sont légèrement plus inferieur que les paramètres obtenus théoriquement ceci est due que les résultats expérimentaux sont déterminés a l'état solide par contre les paramètres théorique sont calcules a l'état gazeux, ou la plus grande différences entre les paramètres de la structure optimisée et celles déterminés par la diffraction des rayons X pour les longueurs de liaisons et les angles pour les deux symétrie C2V et C1 ,sont Respectivement 0,05 Å et 0,1 Å (Mn-N) et 11,38°, 12,28 °(N-Mn-N) .La structure moléculaire optimisée et les graphes de distribution

entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles sont présentés sur les figures (III.1) et (III.2) respectivement.



Fig.III.1 structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$





Fig.III.2Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du
complexe $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$ avec les deux symétries C_{2V} et C_1 .

L'analyse des résultats de la figure (III.2) confirme l'existence d'un très bon accord entre les résultants expérimentaux et théorique ce résultat est justifié avec les valeurs de la constant de corrélation (\mathbb{R}^2) pour les deux symétries C2V et C1 qui est égal (0.992, 0.985) pour les distances interatomiques et (0.937, 0.97) pour les angles respectivement.

III.1.2 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectués sur le complexe $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$ a l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ.

Le Tableau (III.3) résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration théoriques des fréquences les plus intenses.

Tab.III.3. Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe en symétrie C_{2V} .

Les mo	Les modes de vibrations des fréquences les plus intense (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR									
en km/mol) en méthode DFT/UB3LYP /(LANL2DZ)										
Co	378.5142	399.3867	677.6826	703.7008	791.7530	966.6227				
mp	B2/ 242.37	A1/ 117.102	B1/ 1026.20	B2/ 939.89	B2/ 706.10	B1/2621.14				
lex	1020.8931	1120.7835	1186.8412	1432.3873	1433.1458	1534.6395				
e	B2/2171.0	B1/ 1259.50	B2/1473.84	B2/ 484.52	B1/ 838.76	B1/435.9399				
	1549.4604	3243.5034	3244.1529	3252.3703	3254.1689	3262.0458				
	B2/ 369.71	A1/ 3.1349	A1/ 3.2745	B2/ 12.385	B1/23.150	A1/ 30.0865				
	3262.6334	3430.1912	3433.6312							
	A1/ 17.076	B1/129.014	B2/ 250.625							

Le tableau (III.3) présente les fréquences des modes de vibration théorique les plus intense du complexe a basse de Mn(II). L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des différentes liaisons sont données comme suit: vNH (3430 et 3433 cm⁻¹), vCH (3244 - 3252 cm⁻¹), vN = O (1534 cm⁻¹), vC = N et vC = C (1120 cm⁻¹), vC = N dans la pyridine (966,62 cm⁻¹), vMn-N (677 et 399,39 cm⁻¹).

En ce qui concerne les valeurs des fréquences théoriques de vibration, elles sont toutes réelles indiquant que ce complexe corresponde à un état stationnaire ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle.

III.1.3 Spectre théorique des fréquences de vibration IR

La figure (III.3) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ



Fig.III.3Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$ avec la symétrie C_{2V} en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).

La figure (III.3) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR d'âpres l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui indique que la structure optimisée correspond à un l'état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle.

Les pics les plus intense correspondent aux élongation des liaisons azote –carbone (C-N), avec une intensité moins importantes pour les pics correspondant aux élongations des autres liaisons carbone –hydrogéna (C-H) et carbone – carbone (C-C).

III.1.4 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les diagrammes des orbitales moléculaires du complexe $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$ et leurs localisation sont figures dans la figure ci-dessus.

Le diagramme des orbitales moléculaires (OM) et leurs énergies, en particulier les orbitales moléculaires frontalières (FOM) jouent un rôle très important dans la détermination des propriétés moléculaires (la réactivité chimique). Nous présentons Les diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires HOMO-2 vers LUMO + 2 sur la [figure III.4].



Fig.III.4Diagramme énergétique des orbitale moléculairedu complexe à basedu Mn (II).

D'après l'analyse des diagrammes des orbitales moléculaires obtenus à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ qui sont montrés sur la figure (III.4). Nous remarquons une augmentation notable de l'énergie de l'orbitale HOMO(β) parapport a l'énergie de la HOMO (α), aussi les orbitales moléculaires HOMO-1(β) et HOMO(β) sont bien séparées par comparaison avec les (OM) alpha. Cependant une diminution de l'énergie de la LUMO(β) est enregistrée. Concernant la localisation des'orbitales moléculaires occupées et les'orbitales moléculaires vacantes

du complexe a base de manganèse sont concentrés sur l'atome métallique et les atomes d'azote des ligands. Les gaps énergétiques HOMO-LUMO est de 2,236 eV et 1,06 eV pour les deux spin orbitales spin orbitale alpha et spin orbitale beta respectivement.

III.2 Etude théorique du complexe $[Fe(L)_2]^{+2}$

III.2.1 Introduction

Le complexe $[Fe(L)_2]^{+2}$ est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectues a laide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminés les paramètres géométriques et pour voire la stabilité de ce complexe en suite l'effet de la substitution du métal Mn par Fe sur toutes les propriétés qu'on a vue pour le complexe a base de manganèse. La substitution du métal Mn par Fe est fondée sur le concepte de l'analogie isolobale.

III.2.2 Optimisations de géométrie

Les calculs sont effectués sur le complexe $[Fe(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$ en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.4) résume les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe $[Fe(L)_2]^{+2}$.

Distances	Exp	Calc	Calc	distances	Exp	Calc	Calc
		Sym C _{2v}	Sym C ₁			Sym C _{2v}	Sym C ₁
Fe-N ₂	2.254	2.03748	2.196	N ₈ -C ₁₃	1.331	1.36455	1.365
Fe -N ₃	2.210	1.93125	2.265	N ₉ -C ₁₄	1.243	1.50078	1.308
Fe -N ₄	2.289	2.03748	2.313	N ₁₀ -C ₁₄	1.317	1.30123	1.297
Fe -N ₇	2.292	2.03753	2.303	$C_{14}-C_{13}$	1.498	1.46891	1.481
Fe -N ₈	2.225	1.93128	2.256	C ₁₀ -C ₉	1.413	1.40696	1.441
Fe -N ₉	2.239	2.03753	2.139	C_{10} - C_{11}	1.353	1.41145	1.474
N_2-C_1	1.260	1.29084	1.362	C_{12} - C_{13}	1.391	1.40696	1.425
N ₃ -C ₂	1.334	1.36454	1.362	C ₃ -C ₄	1.373	1.41145	1.399
N ₃ -C ₆	1.326	1.36454	1.359	C ₄ -C ₅	1.397	1.41145	1.424
N ₁ -C ₁	1.331	1.30121	1.351	C ₅ -C ₆	1.375	1.40696	1.408
N ₄ -C ₇	1.251	1.29084	1.339	N ₅ -O ₂	1.422	1.40500	1.387
N ₅ -C ₇	1.336	1.30121	1.370	N ₁ -O ₁	1.464	1.40500	1.404
N ₆ -C ₈	1.330	1.30123	1.350	N ₆ -O ₃	1.433	1.40501	1.450
N ₇ -C ₈	1.260	1.27078	1.296	N ₁₀ -O ₄	1.454	1.40501	1.421

Tab.III.4.Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe
Fe(II) en méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angles	Exp	Calc	Calc	Angles	Exp	Calc	Calc
		Sym C _{2v}	Sym C ₁			SymC _{2v}	Sym C ₁
No- Fe -No	071 30	83 / 79	075.90	Fe -Na-Ca	120.20	119.087	121 30
112-10-113	0/1.57	05.777	075.70	10-103-02	120.20	117.007	121.50
N ₂ - Fe -N ₄	142.11	166.98	149.20	$Fe - N_3 - C_6$	120.40	119.087	120.09
N ₂ - Fe -N ₉	093.01	90.742	091.50	$Fe - N_4 - C_7$	116.50	44.6281	117.21
N ₂ - Fe -N ₈	109.00	96.521	108.70	$C_1 - C_2 - N_3$	111.80	113.178	110.50
N ₂ - Fe -N ₇	098.84	90.736	090.40	$N_3 - C_6 - C_7$	112.40	113.178	108.59
N ₃ - Fe -N ₄	070.89	83.479	077.40	Fe -N ₉ -C ₁₄	118.80	109.224	114.15
N ₃ - Fe -N ₇	105.75	96.528	102.60	$Fe - N_8 - C_{13}$	118.60	119.084	119.03
N ₃ - Fe -N ₈	176.11	180.00	170.90	Fe –N ₈ -C ₉	120.60	119.084	120.73
N ₃ - Fe -N ₉	112.44	96.528	100.16	Fe –N ₇ -C ₈	118.10	109.224	117.33
N ₄ - Fe -N ₇	094.63	90.742	93.30	$C_{14} - C_{13} - N_8$	113.00	113.179	111.09
N ₄ - Fe -N ₈	108.87	96.521	102.10	$N_8 - C_9 - C_8$	113.30	113.176	111.93
N ₄ - Fe -N ₉	097.90	90.736	098.40	$C_2 - C_3 - C_4$	118.70	126.366	117.10
N ₇ - Fe -N ₈	070.37	83.472	078.10	$C_3 - C_4 - C_5$	119.30	120.600	119.99
N ₇ - Fe -N ₉	141.81	166.94	141.90	$C_6 - N_3 - C_2$	119.40	121.824	120.52
N ₈ - Fe -N ₉	071.44	83.472	074.50	$C_{13} - N_8 - C_9$	120.70	121.821	123.03
$Fe - N_2 - C_1$	117.90	109.26	128.01	C ₁₂ –C ₁₁ -	122.20	120.599	120.93
				C ₁₀			

Tab.III.5. Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe Fe(II) obtenus a laide
de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Les tableaux (III.4) et (III.5) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe $[Fe(L)_2]^{+2}$, L'analyse des résultats de ces tableaux montre que les distances fer – azote sont légèrement plus courte par rapport aux distances manganèse –azote, ces résultats sont en très bon accord avec les résultats obtenus a l'aide des calculs théorique et les résultats de la littérature [17]. Concernant les angles et les angles de torsions, nous remarquons que les valeurs obtenues pour le complexes a base du fer sont très proches de celles du complexe a base du manganèse. Donc la substitution du manganèse par le fer n'pas d'effet sur la stéréochimie du complexe. La structure moléculaire optimisée est présenté sur la figure (III.5).



Fig.III.5 structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}FeN_{10}O_4]^{2+}$ obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

III.2.3 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectués sur le complexe $[Fe(L)_2]^{+2}$ a l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le Tableau 3 résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration.

Tab.III.6. Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe a base du fer en symétrie C_{2V.}

	Fréquences les plus intense									
	(Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) B3LYP (LANL2DZ)									
Ĵ	Co	534.6587	534.6762	625.0383	625.0539	1022.3351	1022.3565			
H.	mp	B/111.866	B/ 111.8766	B/ 192.4178	B/192.3981	B/358.8641	B/ 358.8576			
·Εα	lex	1063.0258	1221.1723	1234.8258	1234.8415	1306.9592	1679.1140			
Ż	P	A/139.909	A/ 108.6289	B/ 207.2356	B/207.2708	A/397.8326	A/112.4817			
Þ		3252.2635	3252.2700	3260.3510	3393.6553	3394.3974	3394.4685			
-13		B/ 16.7468	B/ 16.7467	A/ 49.4018	A/ 47.8712	B/ 66.6636	B/ 66.6510			
		3622.7570	3622.7920	3623.5214						
		B/915.336	B/ 915.2999	A/ 12.8581						

Le tableau (III.6) présente les fréquences des modes de vibration théorique les plus intense du complexe a basse de fer. L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des déférentes liaison sont données comme suit: vNH (3252.2 et 3622.7 cm⁻¹), vCH (3623.5 - 3394.4 cm⁻¹), vN = O (1234.8 cm⁻¹), vC = N et

vC = C (1221.1 cm-1), vC = N dans la pyridine (1022.33 cm⁻¹), vFe-N (625.05 et 625.03 cm⁻¹). Tandis que toutes les valeurs sont réels indiquent que le complexe présente un état stationnaire.

III.2.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR:

La figure (III.6) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en method DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.



Fig.III.6Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe $[C_{14}H_{18}FeN_{10}O_4]^{2+}$ avec la symétrie C_{2V} en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ)

Le spectre théorique des fréquences de vibration IR est présenté sur la figure (III.6) d'après l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui indique que la structure optimisée correspond à un état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle. Les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons azote –hydrogène (N-H), carbone –hydrogène (C-H) et carbone – carbone (C-C).

III.2.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires, l'écart énergétiques HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM et les diagrammes orbitalaires moléculaires de $HOMO^{-2}$ à LUMO $^{+2}$ sont présentés sur la figure (III.7).

L'analyse de la figure (III.7) montre que le complexe a base du fer est stable, cette stabilité est justifié par les écarts énergétiques (HOMO-LUMO) α et (HOMO-LUMO) β

importants qui sont de l'ordre de 4.194 eV et 2.209 eV respectivement. Une stabilisation est notable du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) β

ce qui diminué l'écart énergétique (HOMO-LUMO) β ceci due a l'électronégativité élevé de l'atomes d'azote parapport aux autre atomes du complexe puisque cette orbitale LUMO localisée sur les atomes d'azote du complexe. Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, paraillaurs les OM vacants sont de caractère antiliant. Le Diagramme des orbitales moléculaires α -spin et β - Spin du complexe [C₁₄H₁₈FeN₁₀O₄]²⁺ obtenus en méthode DFT / UB3LYP au niveau LanL2DZ est représenté sur la figure (III.7).



Fig.III.7 Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe à base du Fe (II).

III.3 Etude théorique du complexe [Cr(L)₂]⁺

III.3.1 Introduction

Le complexe $[Cr(L)_2]^+$ est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminés les paramètres géométriques et pour voire la stabilité de ce complexe en suite l'effet de la substitution du métal Mn par Cr sur toutes les propriétés qu'on a vue pour le complexe a base de manganèse. La substitution du métal Mn par Cr fondée sur le concepte de l'analogie isolobale.

III.3.2 Optimisations de géométrie

Les calculs sont effectués sur le complexe $[Cr(L)_2]^+$ en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.7) résume les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe $[Cr(L)_2]^+$

Distances	Exp	Calc	distances	Exp	Calc
		Sym C _{2v}			Sym C _{2v}
Cr-N ₂	071.39	2.05945	N ₈ -C ₁₃	1.331	1.35894
Cr -N ₃	142.11	2.00150	N ₉ -C ₁₄	1.243	1.34016
Cr -N ₄	093.01	2.05945	N ₁₀ -C ₁₄	1.317	1.38639
Cr -N ₇	109.00	2.03408	C ₁₄ -C ₁₃	1.498	1.47547
Cr -N ₈	098.84	2.02164	C ₁₀ -C ₉	1.413	1.40392
Cr -N ₉	070.89	2.03408	C ₁₀ -C ₁₁	1.353	1.41208
N_2-C_1	105.75	1.32635	C ₁₂ -C ₁₃	1.391	1.41208
N ₃ -C ₂	176.11	1.36716	C ₃ -C ₄	1.373	1.41222
N ₃ -C ₆	112.44	1.36716	C ₄ -C ₅	1.397	1.41222
N ₁ -C ₁	094.63	1.45383	C ₅ -C ₆	1.375	1.40850
N_4-C_7	108.87	1.32635	N ₅ -O ₂	1.422	1.27448
N ₅ -C ₇	097.90	1.45383	N ₁ -O ₁	1.464	1.27448
N ₆ -C ₈	070.37	1.38639	N ₆ -O ₃	1.433	1.28515
N_7-C_8	1.260	1.34016	N ₁₀ -O ₄	1.454	1.28515

Tab.III.7. Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe abase du Crome en méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Tab.III.8.	Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe Fe(II) obtenus a laide
	de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angles	Exp	Calc Sym Ca	Angles	Exp	Calc Sym Ca
		Sym C _{2v}			
N_2 - Cr - N_3	071.39	77.47667	$Cr - N_3 - C_2$	120.20	119.19194
N_2 - Cr - N_4	142.11	154.95333	$Cr - N_3 - C_6$	120.40	119.19194
N_2 - Cr - N_9	093.01	92.65924	$Cr - N_4 - C_7$	116.50	115.61965
N_2 - Cr - N_8	109.00	102.52333	$C_1 - C_2 - N_3$	111.80	111.04253
N ₂ - Cr -N ₇	098.84	92.65924	N ₃ -C ₆ -C ₇	112.40	111.04253
N ₃ - Cr -N ₄	070.89	77.47667	$Cr - N_9 - C_{14}$	118.80	116.75310
N ₃ - Cr -N ₇	105.75	102.35490	$Cr - N_8 - C_{13}$	118.60	118.98783
N ₃ - Cr -N ₈	176.11	180.00000	Cr –N ₈ -C ₉	120.60	118.98783
N ₃ - Cr -N ₉	112.44	102.35490	Cr – N ₇ -C ₈	118.10	116.75310
N ₄ - Cr -N ₇	094.63	92.65924	$C_{14} - C_{13} - N_8$	113.00	111.08753
N_4 - Cr - N_8	108.87	102.52333	N ₈ -C ₉ -C ₈	113.30	111.08753
N ₄ - Cr -N ₉	097.90	92.65924	$C_2 - C_3 - C_4$	118.70	118.33415
N ₇ - Cr -N ₈	070.37	77.64510	$C_3 - C_4 - C_5$	119.30	120.62153
N ₇ - Cr -N ₉	141.81	155.29020	$C_6 - N_3 - C_2$	119.40	121.61612
N ₈ - Cr -N ₉	071.44	77.64510	$C_{13} - N_8 - C_9$	120.70	122.02434
$Cr - N_2 - C_1$	117.90	115.61965	$C_{12} - C_{11} - C_{10}$	122.20	120.76354

les résultats des paramètres géométriques du complexe $[Cr(L)_2]^+$ sont regroupés dans les tableaux (III.7) et (III.8). L'analyse des résultats de ces tableaux montre que les distances Crome – azote sont l'égerment plus courte parapport aux distances manganèse –azote, ces résultats sont en très bon accord avec les résultats obtenus a l'aide des calculs théorique et les résultats de la littérature [17]. Concernant les angles et les angles de torsions, nous remarquons que les valeurs obtenues pour le complexe à base du Crome sont très proches de celles du complexe à base du manganèse. Donc la substitution du manganèse par le crome n'pas d'effet sur la géométrie du complexe. La structure moléculaire optimisée est présenté sur la figure (III.8).



Fig.III.8structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}CrN_{10}O_4]^+$ obtenus en
méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

III.3.3 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectué sur le complexe $[Cr(L)_2]^+$ en symetrie C_{2v} a l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.9) regroupe les résultats concernant les fréquences des modes de vibration IR théoriques.

Tab.III.9. Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm⁻¹) et l'intensitéIR en km/mol) en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe a base du Cr en
symétrie C_{2V} .

Les	fréqu	iences	les	plus	intense	(Wi	en	cm ⁻¹) e	t l'in	tensité	IR	en	km/mol)
DF	DFT/UB3LYP (LANL2DZ)												
		38.556	8	58.64	435	171.20)43	226.7	705	240.86	646	25	1.9402
<u>,</u>		B1/120	0.12	B 1/1	175.93	B1/13	3.80	B 1/11	7.49	B1/33	7.13	B 1	/ 919.50
H	2	295.20	98	395.	3575	460.83	306	496.5	564	539.47	23	570).7731
		B2/228	8.35	B1/3	360.61	B2/30	94.53	B1/27	4.18	B1/434	49.93	B 1	/183.90
rN.	5	735.51	76	797.8	8542	841.88	312	843.2	753	889.19	04	100	57.98
D xe		B2/33	1.94	B 2/ 1	198.28	B2/85	54.02	B1/6	17.17	B1/18	1.33	B2	/ 2164.37
` _+		1135.5	967	1199	.3385	1205.9	92	1223.	7999	1249.7	607	120	55.8329
		B1/180	08.3	B 2/ 1	1453.36	B1/77	1.05	B 2/1	188.2	B1/47	4.19	B2	/ 409.33
		1288.2	.930	1395	.8565	1465.1	550	1532.	5259	3475.6	6055	352	20.7663
		B1/33	64.2	B 1/3	305.04	B1/12	23.38	B2/10	65.56	B2/23	2.33	B 1	/ 77.24

Les fréquences des modes de vibration théorique les plus intense du complexe a basse de fer sont présentées dans Le tableau (III.9). L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des déférentes liaison sont données comme suit: vNH (3475.61, 3476.82 et 3520.73 cm⁻¹), vCH (3253.53 - 3256.15 cm⁻¹), vN = O (1199.34 cm⁻¹), vC = N(1067.99 cm⁻¹) et vC = C (1249.76 cm⁻¹), vC = N dans la pyridine (843.28 cm⁻¹), vFe-N (496.56 et 539.47 cm⁻¹). Tandis que toutes les fréquences sont réels, ceci indique que le complexe présente un état stationnaire.

III.3.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR:

La figure (III.9) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.





Le spectre théorique des fréquences de vibration IR est présenté sur la figure (III.9) d'après l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui indique que la structure optimisée correspond à un état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle. Les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons crome –azote (Cr-N), azote –oxygène (N-O). Les pics correspondent aux élongations des liaisons carbone –hydrogène et azote –hydrogène possèdent une intensité moins importante et situées dans la région plus de 3000 cm-1

III.3.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires, l'écart énergétiques HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM et les diagrammes orbitalaires moléculaires de $HOMO^{-2}$ à LUMO $^{+2}$ sont présentés sur la figure (III.10).





L'analyse de la figure (III.10) montre que le complexe a base du crome présente une réactivité chimique très importante ceci est justifié par les écarts énergétiques (LUMO-LUMO₊₁) α et (LUMO-LUMO₊₁) β importants qui sont de l'ordre de 1.516 eV et 0.863 eV respectivement. donc le gain de deux électrons conduit a une stabilité du complexe.

Par ailleurs la perte d'un électron bas spin stabilise aussi le complexe, ce résultat est due que le gap énergétique (HOMO₋₁-HOMO) β est plus important que l'écart énergétique (HOMO-LUMO) β qui sont égal 1.186 eV et 0.423 eV respectivement. Concernant la localisation des OM occupés sont concentrés sur les atomes d'azote des deux ligands et l'atome métallique ce qui confirme l'existence de la liaison métal -ligand. Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, paraillaurs les OM vacants sont de caractère antiliant.

III.4 Etude théorique et comparative du complexe $[Ni(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$

Le complexe $[Ni(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$ a été synthétisé au niveau du laboratoire d'ingénierie et sciences des matériaux avenacés (ISMA) de l université de Khenchela [17-18]. La structure de ce complexe a été réalisée, affinée et visualisée par les mêmes techniques qui ont été utilisées pour le complexe $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$. par la suite une étude théorique à été effectué à l'aide des calculs quantique avec l'utilisation du programme Gaussian 09. GaussView 5.08 a été utilisé pour la visualisation de la structure et la simulation des spectres de vibration. La détermination des différents paramètres géométriques du complexe mentionné en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31 G (d, p) et Lanl2dz. Les calculs sont effectués à l'état gazeux. Un calcul vibrationnel par la même méthode a été effectué pour déterminer le spectre infrarouge de ce complexe. Les résultats théoriques sont examinés et comparés avec les résultants expérimentaux.

III.4.1 Optimisations de géométrie

Des calculs au moyen de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ ont été effectué pour optimisé la géométrie du complexe $[Ni(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$.

La figure (III.11), les tableaux (III.10) et (III.11) regroupent la structure moléculaire optimisée et les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström et angles en degré) du complexe motionné.

CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type [M (L)2+2,2(ClO4)-] / M= Mn, Fe, Cr, Ni, Co, Cu



Fig.III.11 structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$

Distances	Exp	Calc	Liaison	Exp	Calc
Ni1-N1	2.094(2)	2.179	N4-C5	1.275(4)	1.309
Ni1-N2	1.979(4)	2.083	N5-C6_a	1.337(4)	1.371
Ni1-N4	2.102(3)	2.12	N5-C6	1.337(4)	1.334
Ni1-N5	1.981(40	2.155	N6-C5	1.354(5)	1.358
Ni1-N1_a	2.094(4)	2.202	N3-H1N3	0.8300	1.013
Ni1-N4-a	2.102(3)	2.118	N3-H2N3	1.0600	1.023
Cl1-O6	1.424(3)	1.527	N6-H1N6	0.9400	1.006
Cl1-O3	1.425(3)	1.512	N6-H2N6	0.9400	1.011
Cl1-O4	1.423(4)	1.494	C1-C2	1.468(4)	1.488
Cl1-O5	1.422(3)	1.481	C2-C3	1.381(5)	1.398
01-N1	1.405(3)	1.401	C3-C4	1.379(5)	1.394
O2-N4	1.405(4)	1.401	C5-C6	1.487(5)	1.492
01-H10	0.8200	0.968	C6-C7	1.376(5)	1.391
O2-H2O	0.8200	0.967	C7-C8	1.380(5)	1.432
N1-C1	1.293(4)	1.299	С3-Н3	0.9300	1.082
N2-C2_a	1.337(4)	1.339	C4-H4	0.9300	1.085
N2-C2	1.337(4)	1.337	С7-Н7	0.9300	1.084
N3-C1	1.340(4)	1.363	C8-H8	0.9300	1.086

Tab.III.10. Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$ en méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	Exp.	Calc.	Angle	Exp.	Calc.
N1-Ni1-N2	76.78(8)	75.03	Ni1-N4-C5	115.5(2	118.69
N1-Ni1-N4	96.74(11)	96.29	O2-N4-C5	111.0(3)	111.08
N1-Ni1-N5	103.22(8)	104.61	Ni1-N5-C6_a	119.33(19)	117.37
N2 -Ni1-N4	103.18(8)	104.56	C6 -N5 -C6_a	121.4(3)	123.21
N2 -Ni1-N5	180.00(2)	178.52	Ni1 -N5 -C6	119.33(19)	119.34
N1_a -Ni1 -N2	76.78(8)	73.92	C1 -N3 -H2	126.00	113.42
N2 -Ni1 -N4_a	103.18(8)	107.9	H1 -N6 -H2	115.00	118.69
N4 -Ni1 -N5	76.82(8)	73.76	C5 -N6 -H2	116.00	116.55
N1_a -Ni1 -N4	89.25(11)	93.38	C5 -N6 -H1	123.00	120.06
N4 -Ni1 -N4_a	153.65(11)	147.19	N1 -C1 -N3	124.5(3)	125.99
N1_a -Ni1 -N5	103.22(8)	106.48	N1 -C1 -C2	114.5(3)	114.43
N4_a -Ni1-N5	76.82(8)	73.82	N3 -C1 -C2	121.0(3)	119.57
N1_a -Ni1 -N4_a	96.74(11)	91.07	N2 -C2 -C1	113.0(3)	114.25
O3 -Cl1 -O6	108.03(17)	106.57	C1 -C2 -C3	126.6(3)	124.72
O4 -Cl1 -O5	109.06(18)	108.6	N2 -C2 -C3	120.5(3)	121.02
O4 -Cl1 -O6	109.63(18)	109.72	C2 -C3 -C4	118.4(4)	118.11
O5 -Cl1 -O6	110.46(17)	109.72	C3 -C4 -C3_a	118.4(4)	120.28
O3 -Cl1 -O4	110.01(18)	109.94	N6 -C5 -C6	120.9(3)	120.68
N1 -O1 -H1O	109.00	103.51	N4 -C5 -C6	115.0(3)	116.29
O1 -N1-C1	111.3(2)	112.24	N4 -C5 -N6	124.0(3)	123.01
Ni1-N2 -C2_a	119.19(19)	120.04	N5 -C6 -C5	112.2(3)	111.53
C7 -C8 -C7_a	121.1(5)	121.14	N5 -C6 -C7	120.8(3)	121.53
С2 -С3 -Н3	121.00	120.7	C6 -C7 -C8	118.0(4)	116.91
С4 -С3 -Н3	121.00	121.18	С6 -С7 -Н7	121.00	122.51
C3_a -C4 -H4	120.00	119.89	С8 -С7 -Н7	121.00	120.57
С3 -С4 -Н4	120.00	119.82	С7_а -С8 -Н8	119.00	119.64
Ni1-N2-C2	119.19(19)	120.04	С7 -С8 -Н8	119.00	119.22
Ni1-N4-O2	131.5(2)	129.01	-	-	-

Tab.III.11. Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$ obtenus a laide de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

A partir des résultats des tableaux (III.10) et (III.11) qui rassemblent les paramètres géométriques du complexe $[Ni(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$. Nous constatons qu'un très bon accord entre les résultats expérimentaux et celles obtenus a l'aide des calculs théorique. Notons que les paramètres géométriques expérimentaux sont légèrement plus inferieur que les paramètres obtenus théoriquement ceci due que les résultats expérimentaux sont déterminés a l'état solide par contre les paramètres théorique sont calculés a l'état gazeux, une légère différence est enregistrée entre les paramètres de la structure optimisée et celles déterminés par la diffraction des rayons X pour les longueurs de liaisons et les angles.

Les graphes de distribution entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles qui sont présentés sur la figure (III.12) confirment cet accord.



Fig.III.12 Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$.

III.4.2 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectués sur le complexe $[Ni(L)_2]^{+2}$ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ.

Le tableau (III.12) résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration théoriques des fréquences les plus intenses du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$.

Tab.III.12.	Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité
IR en k	m/mol) en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe a base du nickel
	en symétrie C _{2.}

Les modes de vibrations des fréquences les plus intense									
(Wi	(Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP /(LANL2DZ)								
	73.1044	250.9868	270.2071	298.8746	303.5777	316.2473			
C	B/ 10.48	B/ 9.1079	B/ 14.54	B/ 54.903	A/ 29.85	B/ 37.12			
L ¹⁴ H	330.9882	350.6958	382.1163	392.7080	685.8518	692.6578			
om 18N	B/ 75.49	A/ 78.89	A/ 206.35	B/ 145.60	A/ 89.32	B/114.53			
iN ₁	707.5190	726.8770	937.1959	1087.7946	1308.9933	1448.4213			
₀0	B/ 162.91	B/ 263.48	B/ 65.0793	B/ 121.875	B/ 149.12	B/ 53.75			
4]2	1619.0282	1678.5197	1679.6025	1701.5857	1707.0474	3591.5605			
	A/ 111.33	B/ 430.28	A/ 139.38	B/ 725.16	A/ 157.13	B/ 411.31			
	3601.9510	3705.7332	3706.1737	3735.1451	3747.4719	3747.4905			
	B/ 283.07	B/ 126.93	A/ 75.64	A/ 157.78	B/ 55.35	A/ 74.377			

A partir des résultats du tableau (III.12) qui résume l'ensemble les fréquences des modes de vibration théorique les plus intenses du complexe à basse nickel, nous remarquons que les valeurs des fréquences théoriques de vibration, elles sont toutes réelles indiquant que ce complexe corresponde à un état stationnaire ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle. Concernant les fréquences de vibration théoriques obtenues lors de nos calculs sont comme suit : v O-H (3705, 73 cm⁻¹ et 36029,58 cm⁻¹, 3628,84 cm⁻¹), v N-H (3602, 44 cm⁻¹, 3601, 95 cm⁻¹ et 3591, 56 cm⁻¹), v C = N (1679,6 cm⁻¹, 701,59 cm⁻¹ et 1707,05 cm⁻¹). Ces fréquences ne sont pas mises à l'échelle et ce sont des fréquences harmoniques.

III.4.3 Spectre théorique des fréquences de vibration IR

La figure (III.13) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ



Fig.III.13 Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$ avec la symétrie C_2 en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ)

les pics les plus intense correspondent aux élongation des liaisons azote –Nickel (C-N), avec une intensité moins importante pour les pics correspondants aux élongations des autres liaisons carbone –hydrogéna (C-H) et carbone – carbone (C-C).

III.4.4 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les diagrammes des orbitales moléculaires des orbitales moléculaires $HOMO^{-2}$ vers LUMO ^{+ 2} du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{-2+}$ et leurs localisation sont figurés dans la figure (III.14)



Fig.III.14 Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe à base du nickel.

D'après l'analyse des diagrammes des orbitales moléculaires obtenus à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ qui sont montrés sur la figure (III.14). Il est clair que le complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$ est stable thermodynamiquement, cette stabilité justifie par le gap énergétique HOMO-LUMO significatif qui est égal a 2,691 eV. Concernant la contribution des orbitales atomiques des azotes des ligands dans les orbitales moléculaires liantes confirme l'existence des liaisons métal-ligand.

III.5 Etude théorique du complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$.

III.5.1 Introduction

Le complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$ est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectué a laide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer les paramètres géométriques et la stabilité de ce complexe, en suite l'effet de la substitution du métal Ni par Co sur toutes les propriétés qu'on a vu pour le complexe a base de nickel. La substitution du métal Ni par Co est fondée sur le concepte de l'analogie isolobale.

III.5.2 Optimisations de géométrie

Des calculs au moyen de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ ont été effectues pour optimiser la géométrie du complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$.

La figure5, les Tableaux 1 et 2 regroupent la structure moléculaire optimisée et les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström et angles en degré) du complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$.



Fig.III.15structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$ obtenus en
méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.

Distances	Exp	Calc	Liaison	Exp	Calc
Co-N1	2.094(2)	2.12339	N4-C5	1.275(4)	1.33933
Co -N2	1.979(4)	1.90736	N5-C6_a	1.337(4)	1.36040
Co -N4	2.102(3)	2.12339	N5-C6	1.337(4)	1.36040
Co -N5	1.981(40	1.90736	N6-C5	1.354(5)	1.36465
Co -N1_a	2.094(4)	2.12339	N3-H1	0.8300	1.00919
Co -N4-a	2.102(3)	2.12339	N3-H2	1.0600	1.01220
01-N1	1.405(3)	1.46804	N6-H1	0.9400	1.00919
O2-N4	1.405(4)	1.46804	C1-C2	1.468(4)	1.47019
01-H10	0.8200	0.98109	C2-C3	1.381(5)	1.41830
O2-H2O	0.8200	0.98109	C3-C4	1.379(5)	1.40823
N1-C1	1.293(4)	1.33933	C5-C6	1.487(5)	1.47019
N2-C2	1.337(4)	1.36040	C6-C7	1.376(5)	1.41830
N3-C1	1.340(4)	1.36465	C7-C8	1.380(5)	1.40823
С7-Н7	0.9300	1.08437	С3-Н3	0.9300	1.08437
C8-H8	0.9300	1.08625	C4-H4	0.9300	1.08625

Tab.III.13. Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe qbase du cobalt en méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type $[\mathcal{M}(\mathcal{L})2+2,2(\mathcal{C}lO4)-]/\mathcal{M}=\mathcal{M}n,$ Fe, Cr, Ni, Co, Cu

Tab.III.14.	Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe a base du co	obalt
	obtenus a laide de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.	

Angle	Exp.	Calc.	Angle	Exp.	Calc.
N1-Co-N2	76.78(8)	78.7855	Co -N4-C5	115.5(2	110.08700
N1- Co -N4	96.74(11)	94.7965	O2-N4-C5	111.0(3)	108.96756
N1- Co -N5	103.22(8)	101.214	Co -N5-C6_a	119.33(19)	119.07121
N2 - Co -N4	103.18(8)	101.214	C6 -N5 -C6_a	121.4(3)	121.85757
N2 - Co-N5	180.00(2)	180.000	Co -N5 -C6	119.33(19)	119.07121
N4 - Co -N5	76.82(8)	78.7855	C1 -N3 -H2	126.00	121.78888
N1_a - Co -N5	103.22(8)	101.214	H1 -N6 -H2	115.00	119.29772
N4_a - Co -N5	76.82(8)	78.785	C5 -N6 -H2	116.00	118.13107
N1_a - Co -N4_a	96.74(11)	94.7965	C5 -N6 -H1	123.00	121.78888
N1 -O1 -H1O	109.00	104.165	N1 -C1 -N3	124.5(3)	124.36137
01 -N1-C1	111.3(2)	108.967	N1 -C1 -C2	114.5(3)	113.61663
Co-N2 -C2_a	119.19(19)	119.071	N3 -C1 -C2	121.0(3)	122.02034
C7 -C8 -C7_a	121.1(5)	120.813	N2 -C2 -C1	113.0(3)	112.77833
С2 -С3 -Н3	121.00	121.060	C1 -C2 -C3	126.6(3)	126.71371
С4 -С3 -Н3	121.00	120.755	N2 -C2 -C3	120.5(3)	120.50367
C3_a -C4 -H4	120.00	119.593	C2 -C3 -C4	118.4(4)	118.15639
C3 -C4 -H4	120.00	119.593	C3 -C4 -C3_a	118.4(4)	120.81320
Co -N2-C2	119.19(1	119.071	N6 -C5 -C6	120.9(3)	122.02034
Co -N4-O2	131.5(2)	129.016	N4 -C5 -C6	115.0(3)	113.61663
С6 -С7 -Н7	121.00	121.060	N4 -C5 -N6	124.0(3)	124.36137
С8 -С7 -Н7	121.00	120.75	N5 -C6 -C5	112.2(3)	112.77833
С7_а -С8 -Н8	119.00	119.593	N5 -C6 -C7	120.8(3)	120.50367
С7-С8-Н8	119.00	119.593	C6 -C7 -C8	118.0(4)	118.15639

Les résultats des paramètres géométriques du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$, obtenues à l'aide des calculs quantique sont résumés dans les tableaux (III.13) et (III.14). L'analyse des résultats de ces tableaux montre que les distances cobalt – azote sont comparables avec les résultats les résultats qui sont dans la littérature [17]. Notons que les distances interatomiques obtenues théoriquement sont légèrement plus long que celles obtenus par la diffraction des rayons X Concernant les angles et les angles de torsions, nous remarquons que les valeurs obtenues pour le complexe à base du cobalt sont très proches de celles du complexe à base du nickel. Donc la substitution du nickel par le cobalt n'pas d'effet sur la stéréochimie du complexe. La structure moléculaire optimisée est présentés sur la figure (III.15).

III.5.3 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectué sur le complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.15) résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration théorique.

Tab.III.15. Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm $^{-1}$) et l'intensitéIR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe a base du cobalt
en symétrie C_{2V} .

Les m	Les modes de vibrations des fréquences les plus intense (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR								
	en km/mol) en méthode DFT/B3LYP /(LANL2DZ)								
	130.1597	238.5794	320.7524	347.7329	380.6561	416.5368			
	B2/ 31.57	B1/ 9.1079	B3/ 44.37	B3/ 334.03	B3/ 147.01	B1/ 183.92			
C	417.5505	549.5767	621.8007	657.2320	756.8454	806.2276			
om	B3/ 213.91	B3/ 29.82	B1/ 76.83	B3/ 646.79	B2/ 39.02	B3/1513.50			
ple	843.8209	894.4696	951.6454	1035.7658	1075.8558	1110.9926			
xe C ₁₄ H ₁₁	B2/ 398.82	B1/ 38.89	B3/ 101.03	B1/137.87	B1/168.34	B3/ 276.79			
	1143.4727	1207.9836	1266.1468	1292.9187	1369.8023	1372.2170			
	B2/180.00	B2/ 47.98	B3/ 256.55	B2/ 385.78	B3/136.32	B2/ 247.02			
Co	1415.1113	1470.4109	1582.7276	1603.5162	1670.6790	1671.3220			
N ₁₀	B1/ 157.25	B1/ 781.65	B1/ 1644.98	B1/ 357.73	B3/ 73.45	B1/ 247.22			
⁷ O ⁶	1672.1153	3222.2885	3614.7737	3616.5014	3616.9313	3695.5120			
<u> </u>	B2/983.90	B1/62.20	B3/176.28	B2/549.63	B1/111.21	B3/130.94			
	3761.2070								
	B1/99.20								

Le tableau (III.15) présente les fréquences des modes de vibration théorique les plus intense du complexe a basse de cobalt. L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des déférentes liaison sont données comme suit: v N-H (3614.77 cm⁻¹, 3616.50 cm⁻¹ et 3616.93 cm⁻¹), v C-H (3222.29 cm⁻¹ et 3239,82 cm⁻¹), v O-H (3695.51 cm⁻¹), v C = N et v C = C (1582.73 cm⁻¹ et 1603.52 cm⁻¹), v C = N dans la pyridine (1372.22 cm⁻¹, 1396.80 cm-1 et 1415.11 cm⁻¹), v Co-N (1035.77cm-1). Tandis que toutes les sont réels indiquent que le complexe présente un état stationnaire.

III.5.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR:

La figure (III.16) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en method DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.



Fig.III.16Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^{2+}$ en symétrie C_{2V} .

Le spectre théorique des fréquences de vibration IR est présenté sur la figure (III.16), d'après l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui indique que la structure optimisée correspond à un état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle. Les pics les plus intenses correspondent aux fréquences de déformation de la structure, cependant Les pics correspondent aux élongations des liaisons azote –hydrogène (N-H), carbone –hydrogène (C-H) et carbone – carbone (C-C) présentent des intensités moins importante.

III.5.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (de HOMO⁻² vers LUMO ^{+ 2}), l'écart énergétiques HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM sont présentés sur la figure (III.17)





L'analyse de la figure (III.17) montre que le complexe a base du cobalt est stable cette stabilité est justifié par l'écart énergétique (HOMO-LUMO) qui est de l'ordre de 1.0168eV. Une stabilisation notable du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire HOMO₋₁ ce qui conduit a une augmentation de l'écart énergétique (HOMO₋₁-HOMO) qui est de l'ordre de 2.0007 eV ceci suggère que la perte de deux électrons par le complexe conduit a une stabilisation meilleur de ce dernier. Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, par ailleurs les OM vacants sont de caractère antiliant. Tandis que le diagramme des orbitales moléculaires du complexe [C₁₄H₁₈CoN₁₀O₄]⁺ est obtenus en méthode DFT / B3LYP au niveau LanL2DZ.

III.6 Etude théorique du complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{+3}$.

III.6.1 Introduction

Le complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{+3}$ est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer les paramètres géométriques et pour voire la stabilité de ce complexe en suite l'effet de la substitution du métal Ni par Cu sur toutes les propriétés qu'on a vu pour le complexe a base de manganèse. La substitution du métal Ni par Cu est fondée sur le concepte de l'analogie isolobale.

III.6.2 Optimisations de géométrie

Les calculs sont effectués sur le complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{+3}$ en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.16) résume les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{+3}$

Distances	Exp	Calc	Liaison	Exp	Calc
Cu-N1	2.094(2)	2.21823	N4-C5	1.275(4)	1.34387
Cu -N2	1.979(4)	1.93563	N5-C6_a	1.337(4)	1.36473
Cu -N4	2.102(3)	2.21823	N5-C6	1.337(4)	1.36473
Cu -N5	1.981(40	1.93563	N6-C5	1.354(5)	1.34298
Cu -N1_a	2.094(4)	2.21823	N3-H1	0.8300	1.01369
Cu -N4-a	2.102(3)	2.21823	N3-H2	1.0600	1.01784
O1-N1	1.405(3)	1.43246	N6-H1	0.9400	1.01369
O2-N4	1.405(4)	1.43246	C1-C2	1.468(4)	1.48800
01-H1O	0.8200	0.98623	C2-C3	1.381(5)	1.40587
O2-H2O	0.8200	0.98623	C3-C4	1.379(5)	1.40838
N1-C1	1.293(4)	1.34387	C5-C6	1.487(5)	1.48800
N2-C2	1.337(4)	1.36473	C6-C7	1.376(5)	1.40587
N3-C1	1.340(4)	1.34298	C7-C8	1.380(5)	1.40838
С7-Н7	0.9300	1.08524	С3-Н3	0.9300	1.08524
C8-H8	0.9300	1.08596	C4-H4	0.9300	1.08596

Tab.III.16. Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe a

base de cuivre en méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	Exp.	Calc.	Angle	Exp.	Calc.
N1-Cu-N2	76.78(8)	77.44294	Cu -N4-C5	115.5(2	109.2729
N1- Cu -N4	96.74(11)	96.14288	O2-N4-C5	111.0(3)	110.3432
N1- Cu -N5	103.22(8)	102.5570	Cu -N5-C6_a	119.33(19)	119.2447
N2 - Cu -N4	103.18(8)	102.5570	C6 -N5 -C6_a	121.4(3)	121.5106
N2 - Cu -N5	180.00(2)	180.0000	Cu -N5 -C6	119.33(19)	119.2447
N4 - Cu -N5	76.82(8)	77.44294	C1 -N3 -H2	126.00	123.4636
N1_a - Cu -N5	103.22(8)	102.5570	H1 -N6 -H2	115.00	117.4351
N4_a - Cu -N5	76.82(8)	77.44294	C5 -N6 -H2	116.00	119.0915
N1_a - Cu -N4_a	96.74(11)	96.14288	C5 -N6 -H1	123.00	123.4636
N1 -O1 -H1O	109.00	107.2072	N1 -C1 -N3	124.5(3)	124.6453
O1 -N1-C1	111.3(2)	110.3432	N1 -C1 -C2	114.5(3)	112.5287
Cu -N2 -C2_a	119.19(19)	119.2447	N3 -C1 -C2	121.0(3)	122.8241
C7 -C8 -C7_a	121.1(5)	119.7976	N2 -C2 -C1	113.0(3)	114.5850
С2 -С3 -Н3	121.00	121.1859	C1 -C2 -C3	126.6(3)	125.0411
С4 -С3 -Н3	121.00	119.8397	N2 -C2 -C3	120.5(3)	120.3712
C3_a -C4 -H4	120.00	120.1012	C2 -C3 -C4	118.4(4)	118.9726
C3 -C4 -H4	120.00	120.1012	C3 -C4 -C3_a	118.4(4)	119.7976
Cu -N2-C2	119.19(19)	119.2447	N6 -C5 -C6	120.9(3)	122.8241
Cu -N4-O2	131.5(2)	126.9562	N4 -C5 -C6	115.0(3)	112.5287
С6 -С7 -Н7	121.00	121.1859	N4 -C5 -N6	124.0(3)	124.6453
С8 -С7 -Н7	121.00	120.1012	N5 -C6 -C5	112.2(3)	114.5850
С7_а -С8 -Н8	119.00	120.1012	N5 -C6 -C7	120.8(3)	120.3712
С7 -С8 -Н8	119.00	120.1012	C6 -C7 -C8	118.0(4)	118.9726

Tab.III.17. Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe a base du cuivre obtenus a laide de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Les tableaux (III.16) et (III.17) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{+3}$, L'analyse des résultats de ces tableaux montre que les distances cuivre – azote obtenus a l'aide des calculs théorique sont comparable avec les résultats qui sont dans la littérature [21]. Concernant les angles et les angles de torsions, nous remarquons que les valeurs obtenues pour le complexes à base du cuivre sont très proches de celles du complexe a base du nickel. Donc la substitution du nickel par le cuivre n'pas d'effet sur la stéréochimie du complexe. La structure moléculaire optimisée est présentée sur la figure (III.18).

CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type $[\mathcal{M}(\mathcal{L})2+2,2(ClO4)-]/\mathcal{M}=\mathcal{M}n, \ Fe, \ Cr, \ \mathcal{N}i, \ Co, \ Cu$



Fig.III.18structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{+3}$ obtenus en
méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.

III.6.3 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectués sur le complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]$ a l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.18) résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration.

Tab.III.18. Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe a base du fer en symétrie C_{2V.}

Le	Les modes de vibrations des fréquences les plus intense (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ)								
		52.8742	235.5734	333.8910	412.5801	432.0664	527.6105		
C_1		B1/ 25.861	B2/ 41.882	B2/ 60.817	B1/ 52.677	B3/ 74.886	B3/ 64.3564		
${}_{4}H$	Q	589.7593	766.8008	779.6498	864.1834	977.6830	980.2824		
	om	B1/ 64.926	54.926 B3/124.99 B3/472.96	B3/ 109.06	B3/ 232.31	B2/120.45			
N	ple	1084.0845	1086.9685	1214.5264	1318.1378	1468.4179	1570.6276		
00	xe	B3/ 208.03	B2/ 289.71	B2/ 108.59	B2/ 128.97	B1/ 746.51	B3/ 206.17		
4] ³		1579.4472	1581.0803	1611.6326	1682.4421	1683.0295	1685.3450		
		B2/ 498.52	B1/ 890.29	B2/ 128.84	B1/494.11	B3/214.79	B2/ 1487.01		
		3561.491	3561.7552	3563.8011	3631.0675	3631.6683	3703.0955		
		B1/ 275.41	B3/ 311.08	B2/ 1286.78	B2/ 192.55	B3/ 541.46	B1/ 405.32		

Le tableau (III.18) présente les fréquences des modes de vibration théorique les plus intense du complexe a basse de fer. L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des déférentes liaison sont données comme suit: v N-H (3561.76 cm-1 et 3563.80 cm⁻¹), v C-H (3256.29 cm⁻¹ et 3256,72 cm⁻¹), v O-H (3631.07 cm⁻¹ et 3631.67 cm⁻¹), v C = N et v C = C sont respectivement (1682.44 cm⁻¹, 1685,35 cm⁻¹) et (1625.66 cm⁻¹, 1685,35 cm⁻¹), v C = N dans la pyridine (1570.63 cm⁻¹, 1579,45cm⁻¹ et 1581.08cm⁻¹), v Cu-N (1046.62 cm⁻¹). Tandis que toutes les valeurs sont réels indiquent que le complexe présente un état stationnaire.

III.6.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR:

La figure (III.19) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.



Fig.III.19Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{3+}$ avec la symétrie C_{2V} en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ)

Le spectre théorique des fréquences de vibration IR est présenté sur la figure (III.19) d'après l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui indique que la structure optimisée correspond à un état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle. Les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons : carbone –carbone (C-C) et les liaisons azote –hydrogène (N-H), avec des pics moins intenses pour les élongations des liaisons carbone –hydrogène (C-H).
III.6.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (de de HOMO⁻² vers LUMO ^{+ 2}), l'écart énergétiques HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM sont présentés sur la figure (III.20).



Fig.III.20 Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe à base du Cuivre

L'examen de la figure (III.20) qui porte le diagramme orbitalaire moléculaire du complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{3+}$ montre que le complexe a base du cuivre est stable, cette stabilité justifier par l'écart énergétiques (HOMO-LUMO) significatif.

Concernant les énergies des OM nous remarquons une déstabilisation très importante du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO₊₁) ce qui augmente l'écart énergétique (LUMO-LUMO₊₁) qui est de l'ordre de 2.52 eV, ceci indique que le gain de deux électrons conduit a la stabilisation du complexe. Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, paraillaurs les OM vacants sont de caractère antiliant. En plus une contribution notable des OA des azotes liés au métal (cuivre) dans les OM occupes ceci confirme l'existence des liaisons métal-azote Le Diagramme des orbitales moléculaires du complexe [C₁₄H₁₈CuN₁₀O₄] ³⁺obtenus en méthode DFT / B3LYP au niveau LanL2DZ est représenté sur la figure (III.20).

Bibliographies

- [1] Salih Al-Juaid, Yurii K.Gun'ko, -Journal of Organometallic Chemistry 582 1999 143– 152
- [2] K. Ziegler, Brennstoff-Chemie, 33, 193, 1952.
- [3] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [4] Aline Nonat, Christelle Gateau, Pascal H. Fries and Marinella Mazzanti, Chemistry, European Journal, 2006, 12, 7133-7150
- [5] Gateau, C ; Mazzanti, M ;Pécaut, J ; Dunand, F A ;Helm, L ; Dalton Trans., 2003, 12, 2428-2433.
- [6] Burla MC, Caliandro R, Camalli M, Carrozzini B, Cascarano G L, De Caro L, Giacovazzo C, Polidori G, Spagna R. J. Appl. Crystallogr. 2005, 38(2), 381–388, doi: 10.1107/S002188980403225X
- [7] Sheldrick GM (1997) SHELXL97. University of Go"ttingen, Germany
- [8] Farrugia L J. J. Appl. Crystallogr. 1999, 32(4),837–838, doi:10.1107/S0021889899006020
- [9] Farrugia LJ . J. Appl. Crystallogr. 1997, 30(5), 565, doi: 10.1107/S0021889897003117
- [10] Bruno IJ, Cole J C, Edgington P R, Kessler . Macrae C F, McCabe P, Pearson J, Taylor
 R. Acta.Cryst. 2002, B58(3), 389–397, doi: 10.1107/S0108768102003324
- [11] Spek A L. J. Appl. Crystallogr. 2003, 36(1), 7-13, doi: 10.1107/S0021889802022112.
- [12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman,G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji M. Caricato, X. Li, H.
- [13] R. Dooley, K. Milfeld, C. Guiang, S. Pamidighantam, G. Allen. From Proposal to Production: Lessons Learned Developing the Computational Chemistry Grid Cyberinfrastructure. J. Grid. Comput. 2006, 4(2), 195–208.
- [14] R.D. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, GaussView 5.0.8, Gaussian Inc, 2008.
- [15] K. Sayin, D. Karakaş. Structural, spectral, NLO and MEP analsis of the [MgO2Ti2(OPri)6], [MgO2Ti2(OPri)2(acac)4] and [MgO2Ti2(OPri)2(bzac)4] by DFT method. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015, 144, 176–182.
- [16] Fábio Balbino Miguel, Juliana Arantes Dantas, Stefany Amorim, Gustavo F.S. Andrade, Luiz Antônio Sodré Costa, Mara Rubia Costa Couri. Synthesis, spectroscopic and computational characterization of the tautomerism of pyrazoline derivatives from

chalcones. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016, 152, 318–326.

- [17] Chatterton, N ; Gateau, C ; Mazzanti, M ; Pécaut, J ; Borel, A ; Merbach, A ; Dalton Trans., 2005, 1129-1135
- [18] A. Hamdaoui. Synthèse et caractérisation par DRX des composés organométalliques. thèse de doctorat université de Khenchela 2018.
- [19] A. Hamdaoui. Synthèse et caractérisation par DRX des composés organométalliques. thèse de doctorat université de Khenchela 2018.
- [20] A. Hamdaoui, N. Benyza, A. Messai, K. Sayin. journal of fundamental and applied science
- [21] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting et R.B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 74, 2125, (1952).



CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons effectué une étude théorique et comparative de deux famille de composes chimique. La première famille concerne les clusters de bore et leurs dérivés carboranes de type $E_n B_{13-n} H_{13}^{n-2} / E = C$, n = 0, 1, 2 et 3. La seconde famille est consacrées sur les complexes organométalliques de formule générale [M (L)₂⁺²,2(ClO₄)⁻] / M= Mn, Fe, Cr, Ni, Co et Cu. 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 (d,p) et LANL2DZ, nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Les calculs concernant l'optimisation des géométries des clusters étudiés, ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus théoriquement et les résultats expérimentaux, notons que les longueurs des liaisons calculées sont légèrement plus grande que celles rencontrées dans les structures expérimentales.
- Les résultats concernant la stabilité relative des isomères des clusters carboranes identifiés selon les différentes positions des atomes de carbone, montrent que l'isomère le plus stable est celui qui présente le minimum de contacts carbone-carbone, le maximum de contacte bore - carbone aussi les atomes de carbone préfèrent les positions équatoriales. Ce résultat est en très bon accord avec les résultats expérimentaux.
- Les atomes de carbone présentent les charges les plus négatives à cause de l'électronégativité de l'atome de carbone élevé 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 constater que les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons B-H pour les isomères des clusters C₁B₁₂H₁₃, C₂B₁₁H₁₃. pour l es isomères du cluster C₃B₁₀H₁₃⁺ les pics les plus intenses correspondant à la déformation de la cage. En plus le spectre le plus simple est celui qui correspond à la symétrie la plus élevé.
- Concernant les valeurs des fréquences de vibration théoriques, elles sont toutes réelles indiquant que ces clusters correspondent à des états stationnaires ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle.
- Les diagrammes des orbitales moléculaires frontières obtenus au moyen de calcul DFT / B3LYP au niveau 6-31G (d,p) ont montré que l'écart énergétique HOMO-LUMO est

important pour tous les isomères des clusters étudiés , tandis que la diminution de l'énergie de la HOMO et de la LUMO selon l'ordre croissant des atomes de carbone substitués.

- Les calculs concernant l'optimisation des géométries des complexes organométalliques, ont montré l'existence d'un très bon accord entre les résultats obtenus théoriquement et les résultats expérimentaux, ce résultat est justifié par les constantes de corrélation R². Notons que les longueurs des liaisons et les valeurs des angles des structures optimisée sont légèrement plus grandes que celles rencontrées pour les structure expérimentales ce résultats due que les calculs théoriques sont effectués a l'état gazeux par contre les structures expérimentales déterminées a l'état solide.
- Pour les spectres des fréquences de vibration, nous avons remarqué qu'elle sont toutes réelles indiquant que ces complexes correspondent à des états stationnaires ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle.
- Les résultats concernant la stabilité des complexes étudiés est justifié par les écarts énergétiques HOMO-LUMO significatifs.
- Les diagrammes orbitalaires obtenus au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'utilisation de fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LANL2DZ ont montré que les complexe a base des métaux (Cr, Co, Cu) présentent une réactivité chimique tres importante.
- La visualisation des orbitalaires moléculaires des complexes et le pourcentage de la contribution des orbitales atomique des atomes des ligands présenté sur les diagrammes des OM obtenus au moyen des calculs théorique ont confirme l'existence des liaisons ente les ligands et le centre métallique.

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة الشهيد حمَّه لخضر - الوادى Iniversité Echabid Hamma Lakhdar, FLOued Université d'El oued – Hamma lakhdhar Faculté des sciences exactes Département de Chimie



Üniversité Echahid Hamma Lakhdar - El-O

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de : Docteur en Sciences en Chimie Option : Chimie physique

Sous le Thème :

Etude théorique et comparative de différentes familles de composés chimiques : Clusters de Bor et Carboranes apparentés, complexes organométalliques et composés organiques biologiquement actifs

Présentée par :

Nabil BENYZA

Magister en chimie physique – Université de Batna DUES en chimie physique – Université de Batna

Soutenu le/..... devant le jury composé de :

Mr. M. R. OUAHRANIProfesseurMr. T. LANEZProfesseurMme. A. MessaiMCAMr. A. DIBIProfesseurMr. R. AHMADIMCAMelle. D. zad. HanachiMCA

Université de El OuedPrésidentUniversité de El OuedRapporteurUniversité de KenchelaCo-RapporteurUniversité de Batna 1ExaminateurUniversité de El OuedExaminateurUniversité de Setif 1Examinateur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance, mes vifs remerciements pour mon directeur de thèse Monsieur **TOUHAMI LANEZ** Professeur de l'enseignement supérieur au département de chimie de l'Université d'El Oued, qui a consacré à l'encadrement de ma thèse un temps et une disponibilité d'esprit considérables. Son rôle, ses critiques constructives, ses précieux conseils et ses propositions m'ont permis de mener à bien cette thèse et toujours d'aller de l'avant. J'ai ainsi largement pu profiter de sa grande acuité scientifique. Je lui suis donc redevable d'avoir pu faire une thèse dans des conditions exceptionnelles.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur M. R. OUAHRANI, Professeur à l'Université d' El Oued pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Mes remerciements vont de même aux autres membres de jury examinateurs qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de ma thèse. Il s'agit, en l'occurrence de :

Mr. A. DIBI	Professeur, à l'Université Batna 1.
Mr. R.AHMADI	MCA, à l'Université d'El Oued.
Melle. D. zad. Hanachi	MCA, à l'Université de Setif 1.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à **Dr. AMEL MESSAI**, MCA au département science de la matière de l'Université de Khenchela, pour son disponibilité sans faille, pour ses encouragements et son soutien moral durant l'élaboration de ce travail.

Je tiens par ailleurs à remercier vivement toute personne m'ayant aidé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail en particulier.

> Benyza Nabil El oued le , le/...../......

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A l'esprit de ma mère.

A toute ma famille, en particulier :

Mon père ;

Ma femme ;

Ma fille Meriem ;

Mes enfants Mohamed Mehdi et Ibrahim.

A tous mes amis chacun à son nom.

Nabil Benyza



RESUME DE LA THESE ET MOTS – CLE ملخص الأطروحة – كلمات البحث THESIS SUMMARY AND KEY-WORDS

RESUME ET MOTS CLE

Résumé – Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse de doctorat a pour objectif une étude théorique et comparative de deux familles de composés chimiques : les clusters de bore et leurs dérivés carboranes de formule générale $(C_n B_{13-n} H_{13}^{n-2} / n= 0, 1, 2 \text{ et } 3)$ et les complexes organométalliques de type $[M(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}] / M = Mn$, Fe, Cr, Ni, Co, Cu, avec différents niveaux de calculs théoriques. Nous avons abordé en premier lieu une étude théorique du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$ et leurs dérivés carboranes ($C_n B_{13-n}H_{13}^{n-2}$ / n= 1, 2 et 3). Les calculs concernant l'optimisation de la géométrie des isomères des clusters identifiés selon les différentes positions des atomes de carbone ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus théoriquement et les résultats expérimentaux. Par la suite nous avons effectue une étude comparative sur les complexes organométalliques. Nos calculs montrés et confirme l'existence d'un très bon accord entre l'étude expérimentales et l'étude théorique. Les résultats trouvés théoriquement pour les systèmes hypothétiques particulièrement les diagrammes des orbitales moléculaires frontières montrent la réactivité chimique de ces systèmes. Concernant l'étude vibrationnelle on a constaté que les complexes étudiés sont des états stationnaires ceci due aux valeurs des fréquences théoriques de vibration, qui sont toutes réelles.

Mots-Clé: clusters de bore, carboranes, complexes organométalliques, DFT, B3LYP, structure électronique.

ملخص الأطروحة _ كلمات البحث

ملخص:

يهدف العمل المقدم في هذه الرسالة الى دراسة نظرية ومقارنتها بما وجد تجريبيا لعائلتين من المركبات الكيميائية ويتعلق الامر ب: مركبات البور ومشتقاتها الكاربوران ذات الصيغة العامة المركبات الكيميائية ويتعلق الامر ب: مركبات البور ومشتقاتها الكاربوران ذات الصيغة العامة (C_nB_{13-n}H₁₃ⁿ⁻²/n=0, 1, 2 et 3) [C_nB_{13-n}H₁₃ⁿ⁻²/n=0, 1, 2 et 3) [C₁O₁O₂ + ² (ClO4)] [C₁O₁O₁O₂ + ² (ClO4)] [C₁O₁O₁O₁O₂ = ¹ (ClO4)] حيث المعدن هو Cu ، Co ، Ni ، Cr, Mn ، Fe مع مستويات مختلفة من الحسابات النظرية. قمنا أولاً بدراسة نظرية للمركبات ²-1₈H₁₃H₁₃ ومشتقاتها الكاربوران مختلفة من الحسابات النظرية. قمنا أولاً بدراسة نظرية للمركبات ²-1₈H₁₃H₁₃ ومشتقاتها الكاربوران مختلفة من الحسابات النظرية. قمنا أولاً بدراسة نظرية المركبات ² أظهرت الحسابات المتعلقة بتحسين الهيئة لمتما كبات المركبات المدروسة التي تم تحديدها وفقًا للمواضع المختلفة لذرات الكربون وجود اتفاق لمتما كبات المركبات المدروسة التي تم تحديدها وفقًا للمواضع المختلفة لذرات الكربون وجود اتفاق المتما كبات المركبات المدروسة التي تم تحديدها وفقًا للمواضع المختلفة لذرات الكربون وجود اتفاق المتما كبات المركبات المدروسة التي تم تحديدها وفقًا للمواضع المختلفة لذرات الكربون وجود اتفاق المعدات المذكررة سابقا. تظهر حساباتنا وتؤكد وجود اتفاق جيد جدا بين الدراسة التجريبية والدراسة النظرية والدراسة النظرية. النتائج التي تم الحصول عليها والنتائج التجريبية. بعد ذلك قمنا بإجراء دراسة مقارنة على المعدات المذكورة سابقا. تظهر حساباتنا وتؤكد وجود اتفاق جيد جدا بين الدراسة التجريبية والدراسة النظرية الدراسة المنورية ألما المقوية للمدارات الجزيئية ، اظهرت ان هذه المركبات لها فعالية كيميائية كبيرة. اما ما تعلق النظرية للمدارات الجزيئية ، اظهرت ان هذه المركبات لها فعالية كيميائية كبيرة. اما ما تعلق الطاقوية للمدارات الجزيئية ، الظهرت ان هذه المركبات لها فعالية كيميائية كبيرة. أما ما تعلق مالدراسة الاهترازية فقد اكدت هذه الاخيرة أن كل المركبات الها موسة هي حالات استقرارية وهذا ما ما تعلق مركد من خلال قيم الترددات النظرية المعتراز حيث انها كلها حقيقية.

كلمات البحث: مركبات البوران ، الكربوران ، المعقدات العضوية المعدنية، B3LYP ،DFT

SUMMARY AND KEY–WORDS

Abstract

The work presented in this thesis concerns a theoretical and comparative study of two class of chemical compounds: boron clusters and their derivatives (carborane) of général formula $(C_n B_{13-n} H_{13}^{n-2} / n = 0, 1, 2 \text{ et } 3)$ and the Organometallic complexes which have the formula [M(L)2+2.2(ClO4)-] / M = Mn, Fe, Cr, Ni, Co, Cu. at different levels of quantum chemical computations. In beginning a theoretical study of the cluster $B_{13} H_{13}^{-2}$ and their carborane derivatives $(C_n B_{13-n} H_{13}^{n-2} / n = 1, 2 \text{ and } 3)$. Calculations concerning the optimization of geometry's (bond lengths and bond angles) have shown a good agreement between the results obtained by quantum chemical computations and experimental results. Subsequently we performed a comparative study on organométallic complexes. Our calculation's show and confirm the existence of a very good agreement between the experimental study and the theoretical study. The results found theoretically for hypothetical systems, particularly the molecular orbital diagrams (FOM), show the chemical reactivity of these systems. Concerning the vibrational study we note that the studied complexes are stationary states this due to the values of the theoretical frequencies of vibration, which are all real.

Key–words: cluster of boron, carboran, DFT, B3LYP, organometallic complex, electronic structure



Table de Matière

4	Remerciements
4	Dédicaces
4	Résumé
4	Sommaire
4	Abréviations
4	Liste des figures
4	Liste des tableaux
Introdu	uction Générale 1

CHAPITRE I: Généralités sur les méthodes de calculs quantiques, les clusters de bore et les complexes organométalliques

I	LES METHODES DE CALCULS QUANTIQUES	4
	I.1 INTRODUCTION	4
	I.2 PRINCIPES ET APPROXIMATIONS DES METHODES DE CALCULS QUANTIQUES :	5
	I.2.1 Approximation relativiste	5
	I.2.2 Approximation de Born –Oppenheimer	5
	I.3 LA THEORIE DE HARTREE-FOCK (HF) ET LES METHODES POST-HF:	7
	I.4 Bases de fonctions atomiques utilisees	
	I.4.1 Les fonctions de Slater [6]:	
	I.4.2 Les fonctions gaussiennes :	
	I.4.3 Les fonctions de polarisation :	
	I.4.4 Les fonctions diffuses :	
	I.4.5 La méthode post Hartree Fock :	
	I.5 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT):	
	I.5.1 Introduction :	15
	I.5.2 Les équations de Kohn-Sham (KS) :	16
	I.6 GENERATIONS DES FONCTIONNELLES :	
	I.6.1 L'approximation de densité locale (LDA et LSD) :	
	I.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides	
	I.7 Succes et limites de la DFT :	
	I.8 METHODE DE HUCKEL ETENDUE	
	I.9 Les Methodes semi-empirique	
	I.10 Les clusters boranes et carboranes	
	I.10.1 Introduction :	

1.10.2 Les	boranes et carboranes	20
1.10.2.1	Les boranes	20
1.10.2.2	Les carboranes	22
I.10.3 Géor	nétrie des clusters boranes	22
1.10.3.1	Les clusters boranes closo B _n H _n ⁻²	23
1.10.3.2	Les clusters nido B $_{\rm n}{\rm H}$ $_{\rm n+4}$	23
1.10.3.3	Les clusters arachno B_nH_{n+6} et hypho B_nH_{n+8}	24
1.10.4La t	héorie PESP	24
1.10.4.1	Extension de la théorie PSEP aux clusters mixtes et organométallique	26
1.10.4.2	Limites et extensions de la théorie PESP	26
1.10.5 Noti	ons générales des règles de comptage électronique	27
1.10.5.1	Les règles de comptage électronique des modèles localisés	27
1.10.5.2	La règle de comptage électronique des modèles délocalisés	29
I.11 LES COM	PLEXES ORGANOMETALLIQUES	
1.11.1 Intro	duction :	
I.11.2 Défii	nition :	
I.11.3 Nom	enclature:	
1.11.4 Les d	lifférents types de complexes :	
1.11.5 Class	ification Des complexes organométalliques	
I.11.6 Cara	ctéristiques des métaux de transition dans les complexes organométalliques	
I.11.7Le N	ombre d'Electrons de Valence, NEV	
I.11.8Le N	ombre d'Electrons Non Liants, NENL	
I.11.9Le D	egré d'Oxydation, DO	
1.11.10 Lo	a Coordinence, C	
1.11.11 Le	es règles de comptage électronique	
1.11.11.1	La règle de l'octet :	
1.11.11.2	Limitation :	
I.11.11.3	La règle des 18 électrons	
1.11.12 Le	es ligands	
1.11.12.1	Classification des ligands :	
I.11.12.2	Les différents types de ligands :	
1.11.13 A	oplications des complexes organométalliques	
BIBLIOGRAPHIE	5	

CHAPITRE II : Etude théorique et comparative des clusters de formule générale : (B13H13-2 et CnB13-nH13n-2 / n=1, 2 et 3)

II.1	Historique :	46
II.2	Le cluster du bore $[B_{13}H_{13}]^{2}$	48

II.2.1 L	es géométries Optimisées	
II.2.2 é	itude de la stabilité des clusters closo- $B_{13}H_{13}^{-2}$ avec les deux géométries	(a) et (b)49
II.2.3 L	es fréquences de vibration	
II.3 Etude 1	THEORIQUE DES CARBORANES DE TYPE <i>CLOSO</i> -C _N B _{13-N} H ₁₃ ^{2-N} /N=1,2ET 3	
II.3.1 E	tude des isomères du cluster C ₁ B ₁₂ H ₁₃ :	
1.3.1.1	Etude de la stabilité des isomères du cluster C ₁ B ₁₂ H ₁₃ :	
II.3.1.2	Les géométries Optimisées :	
II.3.1.3	Les fréquences de vibration :	54
II.3.1.4	L'analyse des charges de Mulliken	57
II.3.1.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	58
11.3.2 E	tude de la stabilité des isomères du cluster C ₂ B ₁₁ H ₁₃	60
II.3.2.1	Etude de la stabilité des isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$:	60
II.3.2.2	Les géométries Optimisées	61
II.3.2.3	Les fréquences de vibration	64
II.3.2.4	L'analyse des charges de Mulliken	67
II.3.2.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	69
11.3.3 E	tude des isomères du cluster C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ :	
II.3.3.1	Etude de la stabilité des isomères du cluster C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ :	74
II.3.3.2	Les géométries Optimisées :	75
II.3.3.3	Les fréquences de vibration	77
II.3.3.4	L'analyse des charges de Mulliken	80
II.3.3.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	82
BIBLIOGRAPHIE	S	

CHAPITRE III : ETUDE THEORIQUE ET COMPARATIVE DES COMPLEXES DE TYPE [M (L)2+2,2(ClO4)-] / M= Mn, Fe, Cr, Ni, Co, Cu

INTR	ODUCT	ION	. 86
	.1 1	ETUDE THEORIQUE ET COMPARATIVE DU COMPLEXE $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$. 86
	III.1.1	optimisations de géométrie	. 87
	III.1.2	Etude vibrationnelle:	90
	III.1.3	Spectre théorique des fréquences de vibration IR	. 91
	III.1.4	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	. 91
Ш	.2 I	ETUDE THEORIQUE DU COMPLEXE [FE(L) ₂] ⁺²	. 93
	III.2.1	Introduction	. 93
	III.2.2	Optimisations de géométrie	93
	III.2.3	Etude vibrationnelle:	95
	111.2.4	Spectre théorique des fréquences de vibration IR:	. 96
	III.2.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	. 96
111	.3 I	ETUDE THEORIQUE DU COMPLEXE [CR(L) ₂] ⁺	. 98

III.3.1	Introduction	
III.3.2	Optimisations de géométrie	
III.3.3	Etude vibrationnelle:	
III.3.4	Spectre théorique des fréquences de vibration IR:	
III.3.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	
III.4 E	TUDE THEORIQUE ET COMPARATIVE DU COMPLEXE $[Ni(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$	
III.4.1	Optimisations de géométrie	
111.4.2	Etude vibrationnelle:	
III.4.3	Spectre théorique des fréquences de vibration IR	
111.4.4	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	
III.5 E	TUDE THEORIQUE DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}CON_{10}O_4]^+$	
III.5.1	Introduction	
III.5.2	Optimisations de géométrie	
III.5.3	Etude vibrationnelle:	
111.5.4	Spectre théorique des fréquences de vibration IR:	
III.5.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	
III.6 E	TUDE THEORIQUE DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}C \cup N_{10}O_4]^{+3}.$	115
III.6.1	Introduction	
III.6.2	Optimisations de géométrie	115
III.6.3	Etude vibrationnelle:	
III.6.4	Spectre théorique des fréquences de vibration IR:	
III.6.5	Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :	
BIBLIOGRAP	HIES	121
CONCLU	SION GENERALE	



ABREVIATIONS

- DFT Théorie de la fonctionnelle da la densité (en anglais Density Functional Theory).HF Hartree-Fock.
- B3LYP Trois Paramètres Hydrides de Becke (de l'anglais Becke's Three Parameter Hybrid).
- HOMO Orbitale la plus Haute Occupée (en anglais the Highest Occupied Molecular Orbital).
- **LUMO** Orbitale la plus Basse Vacante (en anglais the Lowest Unoccupied Molecular Orbital).
- **PESP** Théorie des Paires d'électrons de Squelette dans les Polyèdres (en 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).
- **NEV** Nombre d'électrons de valence.
- **DO** Degré d'oxydation



Table des tableaux

TAB.I.1: RESUME DES REGLES DE LA THEORIE PSEP 29
TAB.I.2: : PREFIXES DES COMPLEXES
TAB.I.3: LES DIFFERENTS TYPES DE LIGANDS ET LE NOMBRE D'ELECTRONS APPORTENT AU METAL 40
TAB.II.1:ENERGIE TOTALE, ΔE (HOMO-LUMO) EN (EV), EREL EN (KCAL/MOL), CHARGE TOTAL DU CLUSTER(CTC)DES DEUX STRUCTURES A ET B CALCULEES AVEC DFT/B3LYPAU NIVEAU 6-31G(D,P)
TAB.II.2: ENERGIE TOTALE, Δ E(HOMO-LUMO) EN (EV), ENERGIE RELATIVE EN (KCAL/MOL) ET CTC POUR LES ISOMERES DU CLUSTER C ₁ B ₁₂ H ₁₃ ⁻ CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)
TAB.II.3:DISTANCES INTERATOMIQUES EN Å DES ISOMERES DU CLUSTER C1B12H13CALCULEES ENMETHODE DFT/B3LYP AUX NIVEAUX 6-31G (D,P).53
TAB.II.4: LES FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION (WI EN CM ⁻¹) ET LES INTENSITES IR EN
(KM/MOL) CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G* POUR 1-C ₁ B ₁₂ H ₁₃ 54
TAB.II.5: LES FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION (WI EN CM ⁻¹) ET LES INTENSITES IR EN
(KM/MOL) CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G* POUR 3-C1B12H13. ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
TAB.II.6: LES FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION (WI EN CM ⁻¹) ET LES INTENSITES IR EN
(KM/MOL) CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G* POUR 4-C ₁ B ₁₂ H ₁₃ 55
TAB.II.7: CHARGES NETTES DE MULLIKEN DES CLUSTERS 1-C ₁ B ₁₂ H ₁₃ , 3-C ₁ B ₁₂ H ₁₃ ET 4-C ₁ B ₁₂ H ₁₃
OBTENUES EN METHODE DF1/B3LYP AU NIVEAU 6-31G*
TAB.II.8: ENERGIE TOTALE, ΔΕ (HOMO-LUMO) EN (EV), ENERGIE RELATIVE EN (KCAL/MOL) ET CTC POUR
LES ISOMERES DU CLUSTER C ₂ B ₁₁ H ₁₃ CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)60
TAB.II.9: DISTANCES INTERATOMIQUES EN Å DES ISOMERES DU CLUSTER C2B11H13 CALCULEES
EN METHODE DFT/B3LYP AUX NIVEAUX 6-31G (D,P)62
TAB.II.10: LES FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION (WI EN CM ⁻¹) ET LES INTENSITES IR EN
(KM/MOL) CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G* POUR 1,5 $C_2B_{11}H_{13}$ 65
TAB.II.11:CHARGES NETTES DE MULLIKEN DES CLUSTERS DE TYPE C2B11H1367
TAB.II.12: ENERGIE TOTALE, ΔΕ (HOMO-LUMO) EN (EV), ENERGIE RELATIVE EN (KCAL/MOL) ET CTC POUR
LES ISOMERES DU CLUSTER C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)74
TAB.II.13: DISTANCES INTERATOMIQUES EN Å DES ISOMERES DU CLUSTER C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ CALCULEES EN
METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)75

TAB.II.14:	LES FREQUENCES DE VIBRATION (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN (KM/MOL) POUR LES
ISOMERES DU	CLUSTER C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ CALCULEES EN METHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)
TAB.II.15: METHODE DF	CHARGES NETTES DE MULLIKEN DES ISOMERES DU CLUSTER C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ OBTENUES EN T/B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)80
TAB.III.1.	DISTANCES INTERATOMIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN (Å) DU COMPLEXE MN(II)
EN METHODE	E DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.2. LA METHODE	ANGLES EXPERIMENTALE ET CALCULEES EN (DEG) DU COMPLEXE MN(II) OBTENUS A LAIDE DE DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.3.	FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN
KM/MOL) EN	METHODE DFT/UB3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE EN SYMETRIE C _{2V}
TAB.III.4. METHODE DF	DISTANCES INTERATOMIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN (Å) DU COMPLEXE FE(II) EN T/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ93
LA METHODE	DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.6.	FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN
KM/MOL) EN	METHODE DFT/UB3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE A BASE DU FER EN SYMETRIE C2v
TAB.III.7.	DISTANCES INTERATOMIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN (Å) DU COMPLEXE A BASE
	N METHODE DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ98
TAB.III.8.	ANGLES EXPERIMENTALE ET CALCULEES EN (DEG) DU COMPLEXE FE(II) OBTENUS A LAIDE DE
LA METHODE	DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.9.	FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN
KM/MOL) EN	METHODE DFT/UB3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE À BASE DU CR EN SYMETRIE C_{2V}
TAB.III.10.	DISTANCES INTERATOMIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN (Å) DU COMPLEXE
[C ₁₄ H ₁₈ NIN ₁₀ O	₄] ²⁺ EN METHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.11.	ANGLES EXPERIMENTALE ET CALCULEES EN (DEG) DU COMPLEXE [C14H18NIN10O4] ²⁺ OBTENUS A
LAIDE DE LA N	AETHODE DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.12.	FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN
KIVI/IVIOL) EN	INETHODE DET/B3LYP (LANL2D2) DU COMPLEXE A BASE DU NICKEL EN SYMETRIE C ₂ 107
TAB.III.13.	DISTANCES INTERATOMIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN (Å) DU COMPLEXE Q BASE
DU COBALT EI	N METHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.14.	ANGLES EXPERIMENTALE ET CALCULEES EN (DEG) DU COMPLEXE A BASE DU COBALT
OBTENUS A L	AIDE DE LA METHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ111

TAB.III.15.	FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN
KM/MOL) EN	METHODE DFT/B3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE A BASE DU COBALT EN SYMETRIE C _{2V} 112
TAB.III.16.	DISTANCES INTERATOMIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN (Å) DU COMPLEXE A BASE
DE CUIVRE EN	METHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ115
TAB.III.17.	ANGLES EXPERIMENTALE ET CALCULEES EN (DEG) DU COMPLEXE A BASE DU CUIVRE OBTENUS
A LAIDE DE LA	METHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ
TAB.III.18.	FREQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM ⁻¹) ET L'INTENSITE IR EN
KM/MOL) EN	METHODE DFT/B3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE A BASE DU FER EN SYMETRIE C _{2V}

Table des figures

FIG.I.1:	LES SEPT DERIVES BORANES PREPARES PAR ALFRED STOCK
FIG.1.2:	LES ISOMERES DU DICARBA-CLOSO-DODECABORANE PRESENTANT LA POSITION (ORTHO,
	METHA ET PARA) DU CARBONE ET LA TEMPERATURE DE REARRANGEMENT22
FIG.I.3:	DELTAEDRES DANS LESQUELS S'INSCRIVENT DES CLUSTERS DU BORE
FIG.I.4:	EXEMPLES DE CLUSTERS CLOSO-BORANES
FIG.I.5:	EXEMPLES DE CLUSTERS BORANES NIDO (UN SOMMET VACANT)
FIG.I.6:	EXEMPLES DE CLUSTERS BORANES ARACHNO24
FIG.I.7:	ANALOGIE ISOLABLE ENTRE B-H ET FE (CO)325
FIG.I.8:	LE METALLOCARBORANE C2B3H7FE (CO) 3 ET SON ANALOGIE BORANE
FIG.I.9:	DIAGRAMME SIMPLIFIE D'UNE MOLECULE STABLE
FIG.I.10:	DIAGRAMME D'INTERACTION ORBITALAIRE POUR UN FRAGMENT MLN
FIG.I.11:	EXEMPLE DE QUELQUES COMPLEXES POLYATOMIQUE
FIG.I.12:	: CLASSIFICATION DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES SELON L'EMPLACEMENT DE L'ION
	METALLIQUE CENTRAL. (1) COMPOSES IONIQUES ; (2) COMPOSES SIGMA-COVALENTS ; (3)
	COMPOSES SIGMA-COVALENTS ET COMPLEXES P ; (4) COMPOSES DEFICITAIRES EN ELECTRONS.
FIG.I.13:	DIAGRAMME DES (OM) POUR UN COMPLEXE MLN A 18 ELECTRONS

FIG.II.1:	LA STRUCTURE DE B ₂ H ₆	
FIG.II.2:	LA GEOMETRIE DU CLUSTER ICOSAEDRIQUE [B ₁₂ H ₁₂] ²⁻	47
FIG.II.3:	LES GEOMETRIES DU CLUSTER [B ₁₃ H ₁₃] ²⁻	(A) :
	HENICOSAEDRIQUE C_s ET (B) : DOCOSAEDRIQUE C_{2V}	
FIG.II.4:	L'ORDRE CROIT DES ENERGIES	
DES CLUST	ERS B _N H _N ⁻²	
FIG.II.5:	STRUCTURE DU CLUSTER B ₁₃ H ₁₃ ⁻²	
(B) DOCOS	AEDRIQUE C2V	49
FIG.II.6:	STRUCTURES MOLECULAIRES OPTIMISEES DU CLUSTER [B ₁₃ H ₁₃] ²⁻	

FIG.II.7:	SPECTRES THEORIQUES DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DES DEUX STRUCTURES (A) ET (B)	
	DU CLUSTER B ₁₃ H ₁₃ *	
FIG.II.8:	LA NUMEROTATION DU SYSTEM DOCOSAEDRIQUE	
FIG.II.9:	LES STRUCTURES MOLECULAIRES OPTIMISEES DES ISOMERES DU CARBORANES C ₁ B ₁₂ H ₁₃ ⁻	
FIG.II.10:	SPECTRES THEORIQUES DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DES ISOMERES DU CLUSTER C ₁ B ₁₂ H ₁₃ ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
FIG.II.11:	DIAGRAMMES DES ORBITALES MOLECULAIRES DES ISOMERES DU CLUSTER C ₁ B ₁₂ H ₁₃ ⁻ OBTENUS A L'AIDE DE LA METHODE DFT/6-31G(D,P)	
FIG.II.12:	LOCALISATION DES ORBITALES HOMO- LUMO POUR LES DIFFERENTS ISOMERES DU CLUSTER	
FIG.II.13:	LES STRUCTURES MOLECULAIRES OPTIMISEES DES ISOMERES DU CARBORANES C ₂ B ₁₁ H ₁₃	
1,12-C ₂ B ₁₁ H ₁₃ C ₁		
FIG.II.14:	SPECTRES THEORIQUES DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DES ISOMERES DU CLUSTER C ₂ B ₁₁ H ₁₃ . ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
FIG.II.15:	DIAGRAMMES DES ORBITALES MOLECULAIRES DES ISOMERES DU CLUSTER C ₂ B ₁₁ H ₁₃ OBTENUS A L'AIDE DE LA METHODE DFT/6-31G (D,P)70	
FIG.II.16:	LOCALISATION DES ORBITALES HOMO- LUMO POUR LES DIFFERENTS ISOMERES DU CLUSTER $C_{1}B_{12}H_{13}^{-}$ OBTENUES A L'AIDE DE LA METHODE DFT /B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)	
FIG.II.17:	LES STRUCTURES MOLECULAIRES OPTIMISEES DES ISOMERES DU CARBORANES C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ · 75	
FIG.II.18:	SPECTRES THEORIQUES DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DES ISOMERES DU CLUSTER C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺	
FIG.II.19:	DIAGRAMMES DES ORBITALES MOLECULAIRES DES ISOMERES DU CLUSTER $C_3B_{10}H_{13}^+$ OBTENUS A L'AIDE DE LA METHODE DFT/6-31G (D,P)	
FIG.II.20:	LOCALISATION DES ORBITALES HOMO- LUMO POUR LES DIFFERENTS ISOMERES DU CLUSTER C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺ OBTENUES A L'AIDE DE LA METHODE DFT /B3LYP AU NIVEAU 6-31G (D,P)83	
FIG.III.1	STRUCTURE MOLECULAIRE OPTIMISEE DU COMPLEXE [C14H18MNN10O4] ²⁺	
FIG.III.2	LES GRAPHS DE CORRELATION ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULES DU COMPLEXE [C14H18MNN10O4] ²⁺ AVEC LES DEUX SYMETRIES C2V ET C1	
FIG.III.3	SPECTRE THEORIQUE DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}MNN_{10}O_4]^{2+}$ AVEC LA SYMETRIE C_{2V} EN METHODE DFT/UB3LYP/(LANL2DZ)	
FIG.III.4	DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALE MOLECULAIRE DU COMPLEXE A BASE DU MN (II)	

FIG.III.5	STRUCTURE MOLECULAIRE OPTIMISEE DU COMPLEXE [C14H18FEN10O4] ²⁺ OBTENUS EN METHODE
	DFT/UB3LYP AU NIVEAU LANL2DZ
FIG.III.6	SPECTRE THEORIQUE DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}FEN_{10}O_4]^{2+}$ AVEC
	LA SYMETRIE C _{2V} EN METHODE DFT/UB3LYP/(LANL2DZ)96
FIG.III.7	DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALE MOLECULAIRE DU COMPLEXE A BASE DU
	FE (II)
FIG.III.8	STRUCTURE MOLECULAIRE OPTIMISEE DU COMPLEXE [C14H18CRN10O4] ⁺ OBTENUS EN METHODE
	DFT/UB3LYP AU NIVEAU LANL2DZ
FIG.III.9	SPECTRE THEORIQUE DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE [C14H18CRN10O4] ⁺ AVEC
	LA SYMETRIE C _{2V} EN METHODE DFT/UB3LYP/(LANL2DZ)101
FIG.III.10	DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALE MOLECULAIRE DU COMPLEXE A BASE DU CR 102
FIG.III.11	STRUCTURE MOLECULAIRE OPTIMISEE DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}NIN_{10}O_4]^{2+}$ 104
FIG.III.12	LES GRAPHS DE CORRELATION ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULES DU
	COMPLEXE [C ₁₄ H ₁₈ NIN ₁₀ O ₄] ²⁺
FIG.III.13	SPECTRE THEORIQUE DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE [C14H18NIN10O4] ²⁺ AVEC
	LA SYMETRIE C ₂ EN METHODE DFT/B3LYP/(LANL2DZ)107
FIG.III.14	DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALE MOLECULAIRE DU COMPLEXE A BASE DU NICKEL.
	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
FIG.III.15	STRUCTURE MOLECULAIRE OPTIMISEE DU COMPLEXE [C14H18CON10O4] ⁺ OBTENUS EN METHODE
	DFT/B3LYP AU NIVEAU LANL2DZ
FIG.III.16	SPECTRE THEORIQUE DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}CON_{10}O_4]^{2+}$ EN
	SYMETRIE C _{2V}
FIG.III.17	DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALE MOLECULAIRE DU COMPLEXE A BASE COBALT 114
FIG.III.18	STRUCTURE MOLECULAIRE OPTIMISEE DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}CUN_{10}O_4]^{+3}$ Obtenus en methode
	DFT/B3LYP AU NIVEAU LANL2DZ
FIG.III.19	SPECTRE THEORIQUE DES FREQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}CUN_{10}O_4]^{3+}$ AVEC
	LA SYMETRIE C _{2V} EN METHODE DFT/B3LYP/(LANL2DZ)118
FIG.III.20	DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALE MOLECULAIRE DU COMPLEXE A
	BASE DU CUIVRE



INTRODUCTION GENERALE

L'évolution des outils informatiques et des méthodes de calcul théorique permet aujourd'hui à la modélisation moléculaire de traiter de nombreux types de problèmes. La structure électronique de différente type de système chimique (l'atome, les molécules et les complexes), l'évaluation de leurs propriétés physico- chimique, ou encore la structuration de molécules d'intérêts biologiques sont des exemples de sujets désormais traitables théoriquement. Chaque échelle et chaque type de problème disposent de techniques adaptées à leur modélisation.

Ce travail concerne essentiellement l'application des méthodes de chimie quantique à la compréhension de la stabilité, de la structure électronique et des propriétés physico-chimiques de différentes familles de composés chimiques : premièrement les clusters de Bor et leurs dérivés carboranes [1-2-3] Ces composés s'inscrivent généralement dans des polyèdres ouverts à faces triangulaires (deltaèdres), possédant des propriétés très intéressantes. Ces propriétés leurs permettent d'être utilisés dans plusieurs domaines :

- en chimie, particulièrement dans la catalyse [4] et dans la synthèse des systèmes polyclusters [5].
- en médecine pour leur activité anticancéreuse [6].
- 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) [7].

En suite l'étude des complexes organométalliques des métaux de transition tient son importance grâce par la grande diversité et la disparité de leurs domaines d'application, en chimie et qui débordent même sur ceux de la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique. Ces complexes s'avèrent posséder un large éventail d'applications industrielles, dont la synthèse de colorants, de molécules bioactives, de nouveaux matériaux organiques tels que les semi-conducteurs organiques, les cristaux liquides,... [8–9]. Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, aussi bien en tant que réactifs qu'en tant que catalyseurs, avéré et justifié qu'ils ont fait l'objet d'une multitude de travaux dans différents domaines de la chimie, ce qui a permis l'attribution de plusieurs prix Nobel en la matière. Les relations entre nombres d'électrons de valence et structure, ainsi qu'entre structure et propriétés sont par conséquent au cœur de cette problématique.

En effet, la stabilité thermodynamique et cinétique d'une molécule ainsi que ses propriétés physico-chimiques sont intimement liées à sa structure moléculaire, laquelle dépend du nombre d'électrons de valence, l'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO) et l'absence de fréquence de vibration imaginaire.

Ce travail est présenté en trois chapitres.

- Le premier chapitre est composé de trois parties. La première partie expose les différentes méthodes de calcul quantique. Dans la seconde partie, nous présenterons des généralités sur les clusters, en particulier les clusters boranes et carboranes, la dernière partie concerne des généralités sur les complexes organométalliques.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la structure électronique pour le cluster du Bor $(B_{13}H_{13}^{-2})$ et leurs dérivés carboranes $C_nB_{13-n}H_{13}^{n-2}$ / n=1, 2et 3).
- Le troisième chapitre concerne l'étude théorique et comparative de quelques complexes organométalliques à base de Magnésium, Nickel, Fer, Cuivre et Crome.

Cette étude nous permettra de dégager l'isomère le plus stable du cluster. L'examen des résultats de l'optimisation de géométrie de chaque complexe nous renseigne sur la structure idéal et le bon accord entre la structure expérimentale et celle optimisée.

Par la suite, une analyse détaillée est envisagée afin de déterminer les états stationnaires par une étude spectrale.

Bibliographies

- [1] F. A. Cotton, Quart. Rev. Chem. Soc., 1966, 20,389.
- [2] (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 Chemestry, Prentice–Hall, Inc, Englewood, N. J. Cliffs, 1990.
- [3] (a)W. N. Lipscomb, Science, 1966,153,373-378.(b) L. Pauling, S. Weinbaum, Z. Kristallogr. 1934, 87, 181-182.
- [4] Hoffmann, R.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer III, H. F. Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 7164-7167.
- [5] (a) T. Dodge, M. A. Curtis, J. M. Russell, M. Sabat, M. G. Finn, R. N. Grimes, J. Am.
- [6] Chem. Soc, 122, 2000 10573; (b) C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. Chem .Commun, 1984, 290.
- [7] R. N. Grimes, Collect. Czech. Chem. Commun, 67, 2002, 728.
- [8] (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.
- [9] K. Ziegler, Brennstoff-Chemie, 33, 193, 1952.
- [10] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [11] INRS, fiche toxicologie N⁰ 188 édition 1997.

Chapitre I

GENERALITES SUR LES METHODES DE CALCULS QUANTIQUES, LES CLUSTERS DE BORE ET LES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES

I Les méthodes de calculs quantiques

I.1 Introduction

Les méthodes de la chimie quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles pour l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires.ces méthodes basées sur les principes de la mécanique quantique, visent à déterminer la fonction d'onde d'un système polyélectronique, atome ou molécule, en résoudre l'équation de Schrödinger correspondante [1]. Pour un système donné, dans un état stationnaire, c'est-à-dire d'énergie constante, cette dernière prend la forme de l'équation aux valeurs propres suivante:

$$H\Psi = E\Psi I.1.$$

Où : H, Ψ et E sont l'opérateur hamiltonien associé les différentes type d'énergie du système, la fonction d'onde et E l'énergie de l'état stationnaire respectivement. Rappelons que cette équation ne peut être résolue exactement que dans le cas des systèmes très simples et ce, à cause de la présence du terme de répulsions électroniques figurant dans l'hamiltonien. Dans le cas général, on doit donc se contenter de solutions approchées, lesquelles doivent cependant être suffisamment précises pour être utilisables et permettre l'interprétation des phénomènes étudiés.

Donc avec l'utilisation des calculs quantiques, on peut déterminer les propriétés moléculaires suivantes :

L'énergie totale d'un système moléculaire, son énergie d'ionisation et son affinité électronique.

Longueurs et angles de liaison, conformations.

Spectres UV-visible, IR et micro-onde

Moments dipolaires, multipolaires, les polarisabilités et hyperpolarisabilités

Déplacements chimiques et constantes de couplage de RMN

La réactivité chimique.etc

La résolution de l'équation (I.1) s'effectue soit dans le cadre dit de la théorie de Hartree-Fock (HF) basé sur un modèle à particules indépendantes [2], soit de manière plus précise en tenant compte de la corrélation instantanée existant entre les mouvements des électrons (calculs post-HF notamment). Dans ce cadre, on se heurte souvent à des problèmes d'ordre technique, le temps de calcul pouvant être prohibitif.

Les théoriciens préfèrent alors se tourner vers des méthodes moins lourdes et donc moins onéreuses telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.2 Principes et approximations des méthodes de calculs quantiques :

L'équation (I.1) ne peut pas être résolue exactement pour les systèmes moléculaires, on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

I.2.1 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.2.2 Approximation de Born – Oppenheimer

La première étape effectuée en appliquant l'équation (I.1) à un problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de Born – Oppenheimer [3].

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 (I.1) devient.

$$\mathbf{H}_{ell} \boldsymbol{\Psi}_{el} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathbf{E}_{eff} (\mathbf{R}) \boldsymbol{\Psi}_{el} (\mathbf{r}, \mathbf{R})$$
 I.2.

Ou **H** *el* est l'hamiltonien électronique, Ψ_{el} (**r**, **R**) la fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons *r* aussi bien que des coordonnées des noyaux **R** et **E** _{eff} (**R**) est l'énergie effective qui dépend des Coordonnées des noyaux, *R* l'hamiltonien défini dans l'équation (I.3) est pour une molécule contenant *n* électrons, ayant une masse **m**_e et **N** noyaux avec les indices i et *a* respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.
CHAPITRE I :

$$\mathbf{H}^{\rm el} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{h^2 \nabla_i}{8\pi^2 m_e}^2 - \sum_{i=1}^{n} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{I \setminus J} \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}}$$
 I.3.

Energie cinétique Attraction électrons Répulsion électrons

Electrons noyaux électrons

C'est le dernier terme qui empêche la séparation de l'équation (I.1) en *n* équations à un électron qui seraient plus simples à résoudre . L'équation (I.3) peut s'exprimer d'une façon simple en introduisant les unités atomiques.

$$\mathbf{H}^{\mathbf{el}} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{Z}{r_{i\alpha}} + \sum_{I \langle J} \frac{1}{r_{ij}}$$
 I.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 (I.1). On va approximer la fonction d'onde Ψ qui est une fonction avec n coordonnées d'électrons (les noyaux étant gelés) par n fonctions mono-électronique avec symboles suivants χ , Φ ou Ψ suivant les circonstances de la discussion. Pour les 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 α (ξ) et celle pour le spin aligné le spin aligné le long de (-) z est β (ξ). Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique) $\Phi(r)$ et de la fonction d'onde de spin α (ξ) ou β (ξ) 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 [4].

$$\Psi_{\text{Produit}} = \chi_1 (1). \chi_2 (2). \chi_3 (3). \chi_4 (4)$$
 I.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 (I.5) n'est pas cependant complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. L'équation (I.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.

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

I.3 La théorie de Hartree-Fock (HF) et les méthodes post-HF:

A partir de l'hamiltonien électronique, l'équation (I.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)

$$F_I(1)\Phi_i(1) = \mathcal{E}_i\Phi_i(1)$$

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

CHAPITRE I :

$$F_{I} = h(1) + \sum_{j} [2J_{j} - K_{j}(1)]$$
 I.8.

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

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}$$
 I.9

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

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d\tau_{12}$$
 I.10.

Ou *K i* qui l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante.

$$K_{IJ} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2) \Phi_j(1) d\tau_{12}$$
 I.11.

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.

$$E = 2\sum_{j=1}^{n} I_j + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij})$$
 I.12.

Où

$$I_{j} = \int \Phi_{j}(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_{j}^{2} - \frac{Z}{r_{j}} \right)_{j}(1) d\tau_{12}$$
 I.13.

Les équations de Hartree Fock sont donc un jeu d'équations intérgrodiffirantielles 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 orbitale Φ_i et Φ_j . Ce que veut dire que pour déterminer F_i (1) dans (I.8) on a besoin de connaître le résultat pour les autres d'orbitales Φ_i . Pour résoudre les équation d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock, l'équation (I.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 électrons (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. L'équation (I.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 intégro- différentielles peut être transformée en un système d'équations algébriques et ainsi être résolu en utilisant la méthode habituelle des matrices. Donc, les orbitales moléculaires, $\Psi(r)$ seront exprimées comme une combinaison linéaire de N fonctions mono électronique atomiques, lesquelles seront elles mêmes exprimées en une combinaison linéaire de m fonctions atomiques appelées f « les fonctions de bases ».

$$\Psi_{i}(r) = \sum_{\mu=1}^{M} c_{\mu i} \Phi_{\mu}$$
 I.14.

Avec $M = \sum_{m=1}^{N} m$ si il y a **N** atomes

Ici c µi 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 moléculaire orbitale lieu de la description complète de la fonction au tridimensionnelle *Yi*. Le développement est appelé combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO: linear combination of atomic orbital). Si l'on substitue l'équation (I.14) dans l'équation. (I.7), en multipliant de chaque coté par Φv en intégrant on obtient les équations de Hall–Roothan.

$$FC = SC\varepsilon$$
 I.15.

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

$$F_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} F \Phi_{\nu} d\tau \qquad \text{I.16.}$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\tau \qquad \text{I.17.}$$

C'est une matrice carrée des coefficients du développement et ε est un vecteur des énergies de l'orbitale. L'équation (I.15) 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.

I.4 Bases de fonctions atomiques utilisées

Il existe deux types de fonctions de bases qui sont d'un usage commun :

I.4.1 Les fonctions de Slater [6]:

L'expression générale d'une fonction de Slater [7] est donnée par la relation suivante:

$$\chi_{n',1,m}^{s}(r,\theta,\varphi) = N.r^{n-1}.e^{-\zeta r.}.Y(\theta,\varphi)$$
 I.18.

Dans laquelle ζ est l'exposant de Slater ; c'est un nombre positif qui dépend du numéro atomique et qui peut être déterminé à l'aide des règles empiriques de Slater ou par optimisation. n, l, m sont respectivement les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique. rA, θ A, φ A sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron par rapport au centre A portant la STO et $\gamma_{n}^{n}(\theta_{n}, \phi_{n})$ représente une harmonique sphérique. En coordonnées cartésiennes.

I.4.2 Les fonctions gaussiennes :

L'utilisation des fonctions gaussiennes dans les calculs quantiques ont été proposées pour la première fois par Boys [8]. Leur forme générale normalisée est la suivante:

$$\chi^{G}_{ijk}(x, y, z) = N \cdot x^{i} \cdot y^{j} \cdot z^{k} \exp(-\alpha r^{2})$$
 I.19.

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

- La base plus simple est STO-3G encore appelée base minimale. ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.
- Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G ou le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s .les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composes des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base.

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

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

 Pour démultiplications de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la dédoubler (double zêta) « CC-PVDZ » en utilisant, par exemple, pour les atomes de la deuxième période ,deux orbitales 2S et deux ensembles d'orbitales 2P. Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta « CC-PVTZ », quadruple zêta « CC-PVQZ » [9].

I.4.3 Les fonctions de polarisation :

Elles correspondent à des orbitales inoccupées dans l'atome à l'état fondamental. Elles seront donc de type p, d pour l'atome d'hydrogène, et de type d, f et g pour les atomes de la seconde période. Elles doivent augmenter la flexibilité de la base utilisée et prendre en compte les déformations des orbitales atomiques de valence lors de la formation de la molécule. Leur rôle dans la base est déterminant.

Ainsi, l'introduction de F.P dans la base est nécessaire pour la détermination de la géométrie de molécules particulières, comme par exemple la structure non plane [10] de H_3O^+ ou des structures contenant des atomes hypervalents tels que des phosphates. De même, de nombreuses propriétés ne sauraient être décrites correctement sans la présence de F.P dans la base: grandeurs énergétiques telles que les barrières d'inversion, les barrières de rotation, les grandeurs électriques, les grandeurs spectroscopiques....Il existe dans la littérature [11] de nombreuses propositions pour les valeurs des exposants de ces F.P. La présence de ce type de fonctions dans une base est généralement signalée par la lettre «P» hormis dans la nomenclature de Pople où les F.P sont représentées par un astérisque (*) si, seule la base des atomes autres que l'hydrogène comporte des F.P ou de deux astérisques (**) si l'ensemble des atomes est concerné par cette extension de la base. Par exemple, utiliser une base 6-31G** pour un calcul moléculaire signifie que les électrons de cœur des atomes sont décrits à l'aide d'une fonction combinaison linéaire de six gaussiennes, les électrons de valence par deux fonctions, l'une combinaison linéaire de trois gaussiennes et l'autre constituée d'une gaussienne, et que, de plus, il y a un jeu de fonctions de polarisation sur tous les atomes de la molécule (fonctions de type p sur l'hydrogène et fonctions de type d, ou f ou g sur les autres atomes selon leur nature).

Un autre type de fonctions doit obligatoirement étoffer la base atomique utilisée chaque fois que le phénomène physique correspondant à la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence: ce sont les fonctions diffuses.

I.4.4 Les fonctions diffuses :

Ces fonctions sont généralement non contractées et dotées d'un faible exposant qui leur permet de recouvrir l'espace diffus situé à grande distance du noyau. Elles possèdent le même nombre quantique l que les orbitales de valence des atomes considérés. Leur rôle est déterminant dans l'étude des propriétés d'espèces anioniques ou de tout phénomène impliquant ces dernières, comme la détermination de l'affinité électronique, par exemple. Elles sont également nécessaires pour le traitement des molécules comportant des liaisons fortement ioniques, pour la détermination des grandeurs spectroscopiques, pour l'étude d'états de valence excités, d'états Rydberg atomiques ou moléculaires et aussi pour l'étude d'interactions moléculaires.

Plusieurs méthodes de détermination des exposants des fonctions diffuses ont été proposées, notamment la minimisation de l'énergie des anions, ou par extrapolation en utilisant la propriété des exposants des fonctions d'une symétrie donnée, lesquels constituent une progression géométrique [12]. Il est communément admis que l'exposant d'une diffuse est généralement quatre fois plus petit que le plus petit exposant d'une fonction de valence.

Dans la nomenclature de Pople, une fonction diffuse est représentée par le signe + alors que dans les bases de Dunning, elles sont indiquées par le préfixe «aug».

Ainsi, utiliser une base $6-31+G^{**}$ signifie que les électrons de cœur sont décrits à l'aide d'une combinaison linéaire de 6 gaussiennes, les électrons de valence l'aide de deux fonctions, l'une combinaison linéaire de trois gaussiennes et l'autre constituée d'une seule gaussienne; de plus, chaque atome porte une fonction de polarisation, les atomes lourds portant également une fonction diffuse.

I.4.5 La méthode post Hartree Fock :

La méthode poste Hartree Fock a été proposée pour améliorer la représentation du système électronique [13] elle est Basée sur un modèle à particules indépendantes, donc approché, la méthode HF conduit à une fonction d'onde et une énergie qui ne sont pas totalement satisfaisantes. Comme indiqué plus haut (principe variationnel) l'énergie de HF est toujours supérieure à l'énergie exacte du système. On appelle énergie de corrélation la différence entre l'énergie exacte E et l'énergie HF, E_{HF} de la molécule: $Ec = E - E_{HF}$.

L'origine de cet écart réside dans la structure de la fonction d'onde totale, qui ne s'annule pas lorsque deux électrons de spins opposés sont situés au même point de l'espace. La théorie de HF souffre de l'absence d'un «trou» de Coulomb. De ce fait, les répulsions électroniques sont surestimées.

Dans la théorie de HF on ne tient pas compte des répulsions instantanées existant entre les électrons, du fait que leurs mouvements des électrons sont corrélés, dans leurs déplacements ils s'évitent. Considérons l'exemple simple de l'atome d'hélium. L'énergie, CHAPITRE I :

à la limite HF, de ce système à deux électrons est de -2, 86168 u.a (1 u.a = 27,21 eV) alors que l'énergie exacte est de -2,90372 u.a. L'énergie de corrélation, différence de ces deux énergies, est égale à 0,04204 u.a. (~26 Kcal mol⁻¹). Bien que cette énergie de corrélation ne représente au maximum que quelques pourcents de l'énergie totale d'un système, sa prise en compte est nécessaire pour l'étude des réactions chimiques et d'autres phénomènes physicochimiques. En effet, la variation de l'énergie de corrélation dans une réaction chimique peut être du même ordre de grandeur que l'énergie de la réaction. Par exemple, pour la réaction de dissociation du diazote $N_2 \rightarrow 2$ N, la variation de l'énergie de corrélation est de 0,1660 ua = 4,62 eV, alors que l'enthalpie de la réaction vaut 9,8 eV. La théorie de HF ne peut donc être appliquée pour étudier ce type de processus. Il est clair de plus que l'énergie de corrélation sera de plus en plus importante à mesure que la taille des systèmes étudiés croît.

Différents types de méthodes, qualifiées de méthodes **post-HF**, permettent la prise en compte de la corrélation électronique :

 La méthode d'interaction de configuration (CI) qui consiste à décrire le système étudié à l'aide d'une fonction d'onde Ψ combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental (fonction de référence) et différents états excités obtenus en excitant des électrons des orbitales occupées vers des orbitales virtuelles:

$$\Psi = \sum_{K} c_{K} \boldsymbol{\Phi}_{K}$$
 I.20

Ce développement de la fonction d'onde exacte est rigoureux si le nombre de déterminants K est infini. Dans la pratique, le nombre d'excitations considéré est souvent limité (CISD, simples et doubles excitations incluses dans le développement, CISDT(Q) ...).

- La méthode Multi-Configuration SCF (MCSCF) qui consiste aussi à décrire le système par une fonction analogue à celle utilisée dans le cas d'une interaction de configuration. Cependant, dans ce type de méthode, on optimise non seulement les coefficients apparaissant dans le développement de la fonction Ψ mais aussi les orbitales moléculaires elles-mêmes.
- La méthode MCSCF la plus utilisée est la méthode CASSCF (Complete Active Space SCF) dans laquelle les OM entrant dans l'écriture des déterminants de Slater sont séparées en deux catégories: les OM inactives qui restent doublement occupées

ou vacantes dans toutes les configurations, les autres OM définissant l'espace actif. La fonction est alors une C.L de tous les déterminants des configurations obtenues en excitant les électrons appartenant à l'espace actif de toutes les manières possibles ; on effectue donc une IC complète dans cet espace. Les OM constituant l'espace actif proviennent généralement des combinaisons des orbitales atomiques de valence des atomes constituant le système étudié. Pour des molécules de grande taille, le nombre de configurations considérées est très élevé; un tel calcul devient rapidement prohibitif.

La méthode Many Body Perturbation Theory (MBPT) basée sur la théorie des perturbations utilisant le formalisme de Moller-Plesset [14], généralement noté MPn, n étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode consiste à écrire l'hamiltonien, la fonction et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme de termes d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres.

$$H^{0} = \sum_{i=1}^{N} F(i)$$
 I.21.

H Étant l'hamiltonien du système à N électrons, l'opérateur de perturbation V s'écrit:

$$V = H - H^0$$
 I.22.

Les méthodes MP2 (perturbation à l'ordre 2) et MP4 (perturbation à l'ordre 4) sont les plus fréquemment utilisées.

I.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

I.5.1 Introduction :

La prise en compte de la corrélation électronique nécessite la mise en œuvre de calculs post-HF élaborés. Lorsque les systèmes étudiés sont de très grande taille, ceci devient quasiment impossible. Une alternative à toutes ces méthodes est la théorie de la fonctionnelle de la densité. En plus la précision des résultats obtenus ainsi que les performances calculatoires de la méthode DFT en font actuellement un outil incontournable pour le calcul des propriétés moléculaires. Elle est basée sur deux théorèmes établis par Hohenberg et Kohn (1964). [15]

CHAPITRE I :

- Le premier s'énonce comme suit : Pour un état fondamental non dégénéré, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. Ce théorème indique donc que toute observable moléculaire découle de la connaissance de la densité électronique car elle détermine l'hamiltonien du système.
- Le deuxième théorème indique que toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré conduit à une borne supérieure de l'énergie exacte du système. Le principe variationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué relativement à ρ(r)tout comme il l'est pour la fonction d'onde Ψ dans le cadre des méthodes de type ab initio, semi-empiriques ou empiriques.

I.5.2 Les équations de Kohn-Sham (KS) :

En 1964, Hoenberg et Kohn [16] considèrent un système fictif des électrons non interagissant dont la densité électronique est égal à celle exacte du système réel. La fonction d'onde exacte d'un tel système fictif est un produit antisymétrisé (déterminant de Slater) de spinorbitales. Par hypothèse, les fonctions d'espace étant notées ϕ_k , on a:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N} \left| \phi_k(\vec{r}) \right|^2$$
 I.23.

Dans ces conditions, Kohn et Sham ont montré que l'énergie électronique de l'état fondamental du système réel prend la forme suivante:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{k} \int \phi_{k}(\vec{r}) \nabla^{2} \phi_{k}(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_{i} \int \frac{Z_{i}}{\left|\vec{R}_{i} - \vec{r}\right|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]$$
 I.24.

Dans cette expression, le premier terme représente l'énergie cinétique du système fictif, souvent notée $T_s[\rho]$, le second est l'énergie d'attraction électrons-noyaux, $V_{en}[\rho]$, le troisième est l'énergie de répulsion coulombienne interélectronique classique $J[\rho]$, et le dernier terme E_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe toutes les interactions électroniques non classiques:

$$E[\rho] = T_{s}[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$
 I.25.

Les énergies d'échange E_x et de corrélation E_c ont déjà été définies précédemment :

$$\mathbf{E}_{\mathrm{xc}} = \mathbf{E}_{\mathrm{x}} + \mathbf{E}_{\mathrm{c}}$$
 I.26.

CHAPITRE I :

L'énergie du système étant donnée par l'expression (I.24), l'application du principe variationnel par rapport aux fonctions ϕ_k conduit aux équations de Kohn-Sham (KS):

$$\left(-\frac{1}{2}\varDelta + \sum_{i}\frac{Z_{i}}{\left|\vec{R}_{i}-\vec{r}\right|} + \int\frac{\rho(\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} d\vec{r}' + \nabla_{xc}[\rho]\right)\phi_{k}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{k}\phi_{k}(\vec{r}) \quad \text{I.27.}$$

Soit :

$$H_{KS}(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r})$$
 L28.

On notera que les équations KS ne diffèrent des équations HF (I.7) et (I.8) que par le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} qui remplace le potentiel d'échange - $\sum_{l} K_{l}$.

Dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation $_{V_{xc}}[\rho]$, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$, est exact, la résolution de ces équations permet d'obtenir la densité électronique exacte et donc l'énergie exacte du système. Cette résolution s'effectue de manière itérative selon un processus self consistant (SCF) analogue à celui utilisé dans la théorie de HF. En général, les fonctions monoélectroniques (OM ϕ_k de KS) sont exprimées sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'énergie du système polyélectronique (I.24 - I.25) est la somme de plusieurs termes s'exprimant eux aussi comme des fonctionnelles de la densité ρ . Les expressions analytiques de plusieurs de ces termes en fonction de ρ , et notamment E_{xc} , sont malheureusement inconnues et sans doute inaccessibles. Dans la théorie de KS, $E_{xc}[\rho]$ est donc définie de la façon suivante:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$
 I.29.

 $T[\rho]$ Étant respectivement l'énergie cinétique du système réel et $V_{ee}[\rho]$ l'énergie de répulsion interélectronique totale. On constate que $E_{xc}[\rho]$ contient une contribution cinétique et ne peut donc être comparée directement à la somme des énergies d'échange et de corrélation des théories de HF et post-HF.

I.6 Générations des fonctionnelles :

I.6.1 L'approximation de densité locale (LDA et LSD) :

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme des 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) [17], la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange -corrélation est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \qquad \text{I.30.}$$

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 :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_{\alpha},\rho_{\beta}] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho_{\alpha}(r),\rho_{\beta}(r))dr \qquad \text{I.31.}$$

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.

I.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\alpha},\rho_{\beta}] = \int f(\rho_{\alpha},\rho_{\beta},\nabla\rho_{\alpha},\nabla\rho_{\beta})d\nu \qquad \text{I.32.}$$

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 méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique des de ces énergie avec l'énergie de la GGA . La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi , la fonctionnelle B3LYP [18-19] utilisé la fonctionnelle LYP pour la partie GGA .les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation . La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

I.7 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 [20-21].

I.8 Méthode de Huckel étendue

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

$$\sum_{i=I}^{n} \left[H_{ij} - ES_{ij} \right] C_{IJ} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n$$
 I.33.

La caractéristique essentielle de la méthode Hückel étendue [22] est choix des éléments H $_{ij}$ comme paramètre de calcul .Les éléments H $_{ij}$ sont choisis comme les potentiels d'ionisation des électrons de valence.

I.9 Les Méthodes semi-empirique

Une méthode semi-empirique [23] est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaire aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramètre par comparaison avec des composés références) En générale toutes ces méthodes sont très précisés pour la familles Des produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétrisation (CNDO,MINDO/3,NDDO,INDO).

I.10 Les clusters boranes et carboranes

I.10.1 Introduction :

En 1960 F. Cotton [24], a introduit le mot cluster pour la première fois 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 est 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 [25-26].

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 [27].

I.10.2 Les boranes et carboranes

I.10.2.1 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 [28]. Le premier qui a ressui à synthétiser des composés boranes ; l'allemand Alfred Stock en 1909 [29]. Son premier article sur les bore est apparu en 1912. Alfred Stock a réussi à préparer et 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 B6H12 (les sept dérives sont présentés sur la figure (I.1). Il existe classe deux types boranes : « Borane » B_nH_{n+4} et « hydroborane » B_nH_{n+6} [30]. 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 [31]. Le borane le plus simple est le diborane B2H6, qui présente la stœchiométrie de l'éthane C2H6, avec deux électrons de moins. En 1954 Lipscomb et collaborateurs [32] introduisirent l'idée de la liaison à deux électrons et trois centres (3c -2 è); une paire d'électrons peut lier trois atomes selon une géométrie triangulaire. Ainsi, les boranes sont décrits comme des éléments déficients en électrons. En 1976, Lipscomb a eu le prix Nobel en chimie pour ses études sur la structure des boranes, qui a jeté la lumière sur les problèmes de la liaison chimique [33]. La structure cristalline de CaB6 rapportée en 1934 était le début de la connaissance des polyèdres du bore [34]. De plus, H.C. Brown, en 1979 a reçu le prix Nobel pour l'utilisation des borane en chimie organique [35].





I.10.2.2 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 [36]. Les premiers carboranes qui ont été découvert aux Etats-Unis et en URSS [37] sont : $C_2B_3H_5$, $C_2B_4H_6$ et $C_2B_5H_7$ [38]. L'année 1963 a connu la synthèse des trois isomères du dicarba–closo-dodecaborane $C_2B_{10}H_{12}$. Les carboranes constituent une discipline de chimie très complète dans le domaine des boranes et des hétéroboranes [39]. Le premier mono-carborane a été synthétisé dans l'ancienne Tchécoslovaquie en 1980 [40]. 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 (I.2).





I.10.3 Géométrie des clusters boranes

Les clusters du bore se divisent en quatre catégories principales appelées closo, nido, arachno et hypho [41]. Cependant quelle que soit leur catégorie, ces clusters présentent une caractéristique commune : ils s'inscrivent dans des polyèdres (appelés deltaèldres) dont toutes les faces sont triangulaires.

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



Fig.I.3: Deltaèdres dans lesquels s'inscrivent des clusters du bore

I.10.3.1 Les clusters boranes closo $B_n H_n^{-2}$

La série la plus simple des boranes est celle des clusters closo de formule BnHn-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 (I.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.



Fig.I.4: Exemples de clusters *closo*-boranes

I.10.3.2 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 BnHn+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 (I.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 $B_n H_n^{-4}$.



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

I.10.3.3 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 (I.6)).



Fig.I.6: Exemples de clusters boranes arachno

Notons enfin, qu'un problème d'isomérie 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.

I.10.4 La théorie PESP

Chaque fragment B-H possède trois orbitales frontières, une de symétrie σ et deux symétrie π (voir figure (I.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 (I.7)) et en tenant compte de la charge totale du cluster (sous sa forme déprotonée).



Fig.I.7: Analogie isolable entre B-H et $Fe(CO)_3$

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

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

Un cluster nido à n atomes de squelette s'inscrit dans un deltaèdre à n+1 sommets présentant n+2 orbitales de squelette, donc n+2 paires électroniques. Le borane B5H9, pyramide à base carrée (voir figure (I.5)) possède sept paires d'électrons de squelette B4H10, cluster arachno (papillon), s'inscrit dans un octaèdre (voir figure (I.5)) porte sept PES, soit n+3 paires d'électrons de squelette.

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

Tab.I.1:Résume des règles de la théorie **PSEP**

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

I.10.4.1 Extension de la théorie PSEP aux clusters mixtes et organométallique

Cette approche n'est pas limitée aux boranes [42]. On peut substituer un fragment B-H par un groupement C-H ou une entité organométallique $Fe(CO)_3$ qui sont isolobaux [43]. Rappelons que deux entités isolables présentent un jeu d'orbitales frontières identiques en nombre, symétrie, proche en énergie et de formes voisines et occupées par un même nombre d'électrons. Une telle substitution affecte peu les caractéristiques générales de la structure électronique du cluster. C'est pourquoi la structure électronique des carboranes, des métaloboranes et des clusters organométalliques apparentés à leurs analogues boranes. La figure (I.8) illustre cette substitution isolobale.



Fig.I.8: le métallocarborane $C_2B_3H_7Fe$ (CO) $_3$ et son analogie borane

I.10.4.2 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 MLn 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.

I.10.5 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 (I.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.



Fig.I.9: Diagramme simplifié d'une molécule stable

I.10.5.1 Les règles 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 [44]. 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 MLn représenté sur la figure (I.10) [45]. M est un métal de transition possédant 90rbitales atomique de valence.



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

L est un ligand de type σ donneur deux électrons et possède une orbitale frontière σ (OF) non liante. Dans un système à liaison localisées (liaison à deux centres/ deux électrons), les n orbitales de ligands interagissent avec autant d'orbitales atomiques du métal pour donner lieu à n orbitales moléculaires liantes et n orbitales moléculaires antiliantes. Les 9-n (OA) métalliques qui n'interagissent pas restent donc non liantes. L'occupation des n OM liantes et les 9-n OM non liantes, au total 9 OM liantes occupées conduit à la règle dite des dix-huit électrons. Cette règle confère au métal une configuration électronique ns²(n-1)d¹⁰np⁶. Le même principe appliqué au groupe principal conduit à la règle de l'octet. Lorsque la connectivité entre les atomes devient importante, comme souvent dans le cas des cette clusters, le modèle localisé sur lequel s'appuie la règle des dix-huit électrons ne peut plus s'appliquer correctement. Il faut alors faire appel à des modèles délocalisés pour décrire la structure électronique de ces composés.

I.10.5.2 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 [46]. 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 [47] La théorie topologique de comptage électronique est une méthode plus récente, *Teo* a développé une théorie topologique basée sur la théorie d'*Euler* [48].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 des18 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 × V) F +2. Pour les clusters qui ne satisfont pas la règle des18 électrons, *Teo* a proposé d'introduire un paramètre d'ajustement X dans l'équation finale suivante :

EVM / 2= (8×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 + ϵ + X où *EVC* est le nombre d'électrons de valence du cluster, V_e et V_m sont respectivement les nombres de sommets occupés par les éléments du groupe principal et les métaux de transition et ϵ = 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*)[49] par la relation suivante : T= $(3 \times V_e) + (6 \times V_m) + B$.

I.11 Les complexes organométalliques

I.11.1 Introduction :

Depuis presque deux siècles le développement de la chimie organométallique en France devienne une discipline très riche au niveau de son contenu et de son intérêt, tant au niveau du laboratoire qu'à l'échelle industrielle,

Les complexes organométalliques, renferment habituellement une ou plusieurs liaisons métal-carbone dans leur structure. Certaines entités jouent des rôles clés dans les transformations organiques utilisant des métaux avec des liaisons métal-hydrogène (hydrures), métal-oxygène (oxo) et métal-azote (imido). L'importance des complexes organométalliques se justifie, par ailleurs, par la grande diversité de ses domaines d'application, allant de la chimie organique, à la métallurgie, la chimie bio-inorganique, la physique, etc... [49–50].

Les complexes organométalliques des métaux de transition constituent les systèmes les plus étudiés et les plus largement appliqués [51–52].

I.11.2 Définition :

Un complexe représente un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique (moins fréquemment d'un atome métallique) central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires. L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :

$\left[MXxLl\right]^{z}$ ou

M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs pairs d'électrons au métal)

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal)

z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)

l : nombre de ligands de type L coordonnés

x : nombre de ligands de type X coordonnés

I.11.3 Nomenclature:

Pour un complexe, on montre dans sa formule l'ion métallique en premier, suivi par les ligands comme suit : chargés négativement puis neutres et enfin ceux qui chargés positivement.

La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée. Nous représentons la nomenclature selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). [53] Pour nommer un complexe, on nomme d'abord les ligands (indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule) par ordre alphabétique (on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer) et on met une terminaison « o » pour les anions à la fin de leurs noms, les molécules et les cations ne change pas mais on peut citer quatre exceptions : H_2O : aqua ; NH_3 : amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle. Puis on met le nom du métal suivi de son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de 0 (Le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel), pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « ate » au nom du métal. Les ligands pontants sont indiqués par le symbole μ -. On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe :

le nombre des ligands	Le préfixe	Le préfixe (ligand composé)
1	Mono	/
2	di	Bis
3	tri	Tris
4	tétra	Tétrakis
5	penta	\
6	hexa	Hexakis

Tab.I.2:	: préfixes	des com	plexes.
	• • • • • • • • • •		p1011000

Nous présentons quelques complexes comme exemple.

[CoCl₂(NH₃)₄] Cl : chlorure de tétra ammine dichloro cobalt(III)

[CuBr₂{O=C(NH₂)₂}:di bromo bis(urée)cuivre(II)

[Cr(H₂O)₆]Cl₃: chlorure d'hexa aqua chrome(III)

I.11.4 Les différents types de complexes :

La classification des complexes fondée sur le nombre d'atomes centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (mononucléaires). Si le complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire). Ils existent des exemples où les ions métalliques sont éloignés les un des autres. Lorsque la distance est faible, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster en anglais)



La figure (I.11) représente quelques exemples des complexes polyatomiques.



I.11.5 Classification Des complexes organométalliques

La classification des complexes organométalliques fondée sur la nature de la liaison métal-carbone qu'ils contiennent. En effet, l'atome de carbone possède une électronégativité moyenne, ce qui justifier la possibilité de former des liaisons ioniques qu'avec les éléments les plus électropositifs, tels les métaux de transition, En évoluant des éléments les plus légers vers les plus lourds, cette électronégativité augmente plus fortement au sein d'une même période qu'au sein d'un même groupe. Ainsi, par comparaison aux métaux de la première série de transition (3d), les éléments plus lourds, appartenant aux séries 4d et 5d, s'avèrent plus

CHAPITRE I :

2

11

3

4

électronégatifs et conduisent à la formation de liaisons ioniques nettement plus marquées. Avec tous les autres éléments, l'atome de carbone a tendance à former des liaisons de type covalent [54]. Les composés organométalliques, divers dans leurs types et leurs structures, sont déterminés par les configurations électroniques de l'ion métallique central et son mode de coordination aux ligands environnants. Ces derniers sont généralement corrélés avec la nature de l'élément métallique et son emplacement dans le tableau périodique. En conséquence, les composés organométalliques peuvent être classés, soit en tant que dérivés d'éléments des groupes principaux (n'impliquant dans leurs liaisons que des orbitales s et p), soit en tant que dérivés des métaux de transition (impliquant des orbitales d et probablement des orbitales f) [55]. Les éléments des groupes principaux forment généralement des liaisons covalentes métal-carbone de type s, à l'exception des métaux alcalins et alcalino-terreux qui génèrent des composés ioniques. Des structures déficitaires en électrons sont par ailleurs formées avec des éléments tels que le lithium, le béryllium et l'aluminium. Les éléments de transition, établissant des liaisons métal-carbone s-covalentes normales, conduisent par ailleurs à la formation de composés de types complexes p, impliquant des liaisons datives figure (I.12) [56].



Fig.I.12: : Classification des complexes organométalliques selon l'emplacement de l'ion métallique central. (1) composés ioniques ; (2) composés sigma-covalents ; (3) composés sigma-covalents et complexes p ; (4) composés déficitaires en électrons.

Le classement des complexes des métaux de transition basée sur le type de ligands, pouvant facilement être corrélé avec la structure électronique des métaux. Nous signalons par ailleurs que les propriétés des complexes organométalliques sont déterminées par la nature et la stabilité de leurs liaisons métal-carbone. Les types de liaisons traditionnelles (ioniques ou covalentes) ne peuvent expliquer qu'en partie la nature des liaisons métal-ligands organiques dans les édifices organométalliques. C'est une particularité de certains complexes organométalliques, que les entités organiques insaturées peuvent s'attacher à un atome métallique d'état d'oxydation 0. La formation de liaisons nouvelles, inexistantes dans d'autres classes de composés chimiques et caractéristiques des complexes organométalliques, a enfin beaucoup contribué à la compréhension de la nature des liaisons dans ces derniers.

I.11.6 Caractéristiques des métaux de transition dans les complexes organométalliques

Les métaux de transition pouvant se définir comme des éléments à couche d incomplète et leur dernière couche p est vide. Pour donner lieu à l'existence de composés stables, ces éléments devront, plus ou moins, compléter ces sous-couches de valence par des électrons donnés ou partagés par les coordinats (ligands). Ces électrons apportés par les ligands leur permettent ainsi d'atteindre, ou au moins d'avoisiner, la structure électronique du gaz rare suivant l'élément de transition dans la même période [57].

Les quatre principales caractéristiques du métal de transition dans un complexe organométallique, permettant de bien définir formellement ce dernier sont : le Nombre d'électrons de Valence (NEV), le Nombre d'électrons Non Liants (NENL), le Degré d'oxydation (DO) et la coordinence (C).

I.11.7 Le Nombre d'Electrons de Valence, NEV

C'est le nombre total d'électrons dans ce que l'on définit comme la couche de valence du métal de transition, à savoir l'ensemble des sous-couches ns, (n-1)d, np. Il comprend les électrons initialement présents dans la couche de valence du métal ainsi que les électrons apportés par les ligands.

 $NEV = n_M + 2n_L + n_X - q$

avec: n_M = nombre d'électrons initialement présents dans la couche de valence du métal, c'est-à-dire 2 électrons de la sous-couche ns et les électrons présents dans la sous-couche (n-1)d, suivant la nature du métal,

nL = nombre de ligands L,

nX = nombre de ligands X,

q = charge du complexe.

Le NEV est très souvent égal à 18, ce qui correspond pour le métal de transition, à la structure électronique $ns^2 (n-1)d^{10} np^6$ du gaz rare qui le suit sur la même ligne du tableau périodique.

I.11.8 Le Nombre d'Electrons Non Liants, NENL

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands. Les chimistes inorganiciens ont pour habitude d'appeler dn un métal ou ion ayant n électrons non liants dans un complexe (n = NENL).

$$NENL = nM - nX - q = nM - DO$$

Le NENL est important pour définir la réactivité d'un complexe. Ainsi, par exemple, un complexe dont le NENL est égal à 0 ne peut être oxydé et les réactions sur le métal seront limitées aux réactifs apportant des électrons. Le NENL sera également utile pour définir la géométrie du complexe, les orbitales des électrons non liants rentrant en compte dans la répartition de l'espace autour du métal.

I.11.9 Le Degré d'Oxydation, DO

Celui-ci devient évident quand le complexe contient seulement des ligands L ou L_n, puisque le DO est alors égal à la charge du complexe. Par exemple, dans $[Fe(H2O)6]^{2+}$, il apparaît clairement que le degré d'oxydation est +2. De même, le DO est égal à -2 dans le réactif de Collman $[Fe(CO)4]^{2-}$. Cependant, le DO n'apparaît plus aussi facilement quand le complexe contient des ligands X, comme c'est le cas dans $[FeCp(CO)2]^{-}$. Il convient alors d'additionner la charge au nombre de ligands X : DO = nX + q. Ainsi, pour le complexe anionique du fer précédent, DO = 1 + (-1) = 0. Les métaux de transition ont tous de nombreux degrés d'oxydation, ce qui fait la richesse de leur chimie. Pour les composés organométalliques à ligands L, les degrés d'oxydation sont bas, nuls ou négatifs. Par contre, les composés purement inorganiques ont toujours des degrés d'oxydation positifs, voire élevés. Par exemple, dans $[Fe(S2CNMe2)3]^+$, chaque ligand dithiocarbamato est LX, et le complexe est de type FeL3X3⁺, DO = 3 + 1 = 4.

I.11.10 La Coordinence, C

C'est le nombre de sites de coordination occupés. Ainsi, un ligand L ou X occupe un site, un ligand L2 ou LX occupe deux sites, un ligand L3 ou L2X occupe trois sites. Quand

on a mis le complexe sous la forme MLnXp^q, la coordinence est C = nL + pX (sauf quand il y a un ou plusieurs ligands X2 ou X3). Par exemple, pour [FeCp(CO)2]⁻, on a FeL4X⁻, c'est-à-dire : C = 4 + 1 = 5.

I.11.11 Les règles de comptage électronique

Les règles de comptage électronique sont basées sur le principe des structures à couches fermées. 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.

La règle de l'octet et la règle de dix huit électrons seront évoquées dans des paragraphes ultérieurs de cette partie.

I.11.11.1 La règle de l'octet :

La règle de l'octet, proposée en 1904 par le physicien américain Gilbert Lewis (1785 – 1946), permet de justifier le fait que certains ions se forment et d'autres non. Un octet est constitué de huit électrons. Proposer un énoncé possible de cette règle. Lorsqu'ils forment des ions, les atomes gagnent ou perdent des électrons de manière à acquérir une structure électronique externe en octet, c'est-à-dire comportant 8 électrons sur leur couche externe. Il existe une exception à cette règle : c'est le cas de l'hélium. Certains atomes, comme le lithium (Z =3), le béryllium (Z = 4) ou encore le bore (Z = 5), forment des ions en essayant d'obtenir une structure électronique externe proche de celle de l'hélium, c'est-à-dire en duet : (K)2. Ainsi, les ions Li+, Be²⁺ et B³⁺ sont stables. Dans ce cadre, les gaz nobles ne forment donc pas d'ions. Le carbone (Z = 6) non plus : il faudrait lui ajouter ou lui enlever 4 électrons, ce qui fait beaucoup. La règle est applicable aux éléments du groupe principal (blocs s et p du tableau périodique). Elle est utile en particulier pour des non-métaux tels que le carbone, l'azote, l'oxygène et les halogènes ainsi que les métaux alcalins et alcalino-terreux.

I.11.11.2 Limitation :

La règle de l'octet n'est strictement valable que pour les éléments de la ligne 1 et 2 du tableau périodique. Pour la troisième période et les suivantes, il existe des molécules qui ne respectent pas cette règle du fait de l'implication des orbitales de type « d ». La règle de l'octet est insuffisante pour expliquer la réactivité des éléments plus lourds, en particulier des métaux de transition qui observent plutôt la règle des 18 électrons.

I.11.11.3 La règle des 18 électrons

En 1927 Sidgwick a étendu la théorie de l'octet aux composés de coordination La règle des 18 électrons est principalement utilisée dans la chimie des métaux de transition, pour caractériser et prévoir la stabilité des complexes métalliques. Le nombre d'électrons de valence est très souvent égal à 18, pour les complexes organométalliques des métaux de transition. La structure électronique à 18 électrons confère, la plupart du temps, une grande stabilité aux complexes organométalliques. C'est le cas, par exemple, des métaux carbonyles, des complexes sandwiches dans lesquels les deux ligands cycliques parallèles comprennent 3 à 8 carbones, des composés contenant à la fois des ligands carbonyles et des hydrocarbures insaturés, quelle que soit leur nature (oléfines, aromatiques, carbènes, etc...) [58–59]. Les 18 électrons correspondent au remplissage des 9 orbitales moléculaires (un doublet d'électrons chacune) provenant des 9 orbitales atomiques du métal de transition (5 orbitales (n-1)d, 1 orbitale ns et 3 orbitales np). Ces 9 orbitales moléculaires sont, pour certaines liantes et pour d'autres, non liantes ou antiliantes. L'interaction des orbitales atomiques avec les orbitales de même symétrie des ligands donne aussi naissance à des orbitales liantes habituellement occupées et antiliantes habituellement inoccupées voire figure(I.13) [60].



Fig.I.13: Diagramme des (OM) pour un complexe ML_n à 18 électrons

I.11.12 Les ligands

I.11.12.1 Classification des ligands :

Il existe plusieurs méthodes pour classer les ligands par exemple :

- Le nombre d'électrons donné pour le métal.
- Selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique.

Dans le cas des liaisons formées avec l'ion métallique, nous distinguons plusieurs formes de ligands :

- les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac (NH3)
- les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique. ou ces derniers sont trouvés en plusieurs catégories [61] :
- a. les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique)
- b. les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique)
- c. les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique)
- d. les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique)
- e. les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique)
- f. les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique
- Les ligands chélatants a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal.
- Les complexes possédant des ligands chélatants et qui sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants.
- Les ligands pontants Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations.
- Les ligands ambidentés a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure.

I.11.12.2 Les différents types de ligands :

Il existe essentiellement deux types de ligands :

- Les ligands qui sont apportant une ou plusieurs paires d'électrons au métal, (ligands "pairs" notés L ou L_n, n étant le nombre de paires d'électrons données au métal).
- Ceux apportant un électron ou un nombre impair d'électrons au métal (des ligands "radicalaires" notés X (un électron) ou L_nX (nombre impair d'électrons).

Alors qu'un ligand L ou Ln ne prend formellement aucun électron au métal pour former la liaison métal-ligand, puisqu'il s'agit d'une liaison donneur-accepteur, le ligand X ou LnX partage la liaison avec le métal en lui empruntant un électron, à l'instar des liaisons covalentes en chimie organique.

Les ligands dans les complexes organométalliques de transition peuvent être généralement différentiés par le nombre d'électrons fournier au centre métallique, le tableau (I.3) résume les différents types de ligands :

Ligands	Туре	Nomenclature /condition	Nombre d'électron s apportés
H, CH , Ph	Х	hydrure, alkyle, aryle	1
NO	X LX	liaison MNO coudée liaison MNO linéaire	1 3
F, Cl, Br, I, OH,	Х	X ou LX selon les besoins du métal lorsque le	1
OR, NH_2 , NR_2 ,	ou	complexe est mononucléaire. LX lorsque le	Ou
PR_2, AsR_2	LX	ligand est en pont entre deux métaux.	3
$=CH_2, =CR_2,$ $=C=CR_2$ =O, =NR, =PR	\mathbf{X}_2	carbène nucléophile oxo, nitrène, phosphinidène	2
	X ₂	oxo, nitrène, phosphinidène. X_2 ou LX_2 selon les	2
=O, =NR, =PR	ou	besoins du métal lorsque le complexe est	ou
	LX ₂	mononucléaire. LX_2 lorsque le ligand est pontant.	4
H ₂ O, ROH, R ₂ O, NH ₃ , ,NR ₃ , PR ₃ , AsR ₃ ,CO, C ₂ H ₄ , O ₂ , N ₂ , H ₂ , \leftarrow CR ₂	L	carbène électrophile	2
	L	L ou L_2 selon les besoins du métal lorsque le	2
RC≡CR	ou	complexe est mononucléaire. L ₂ lorsque le ligand	ou
	L_2	est pontant.	4
η -allyle η^3 -cyclopropényle acac, R ₂ NCS ₂ RCO ₂	LX	π-allyle π-ényle acétylacetonato, dithiocarbamato carboxylato bidente ou pontant	3
dioléfine, diphosphine,diamine	L_2		4
η -C5H5, η -C6H7		diényle	5
RB(C3H3N2)3		tris(pyrazoly-1-yl)borato	5
trioléfines, arène, trisulfures,triamines, triphosphines	L_3 Ou L_2X_2	tétra-azotés : porphyrines et phtalocyanines.	6
$\eta^7 - C_7 H_7$	L ₃ X	Cycloheptatriényle	7
η^8 -C ₈ H ₈	L ₄	cycloactatétraène (COT)	8
	L_4	Inorganiques macrocycliques et cages donnant	8
	L5	respectivement :8, 10 et 12 électrons avec les hétéroatomes O (éther), N (amine), S(sulfure) et	10
	L_6	P (phosphines).	12
		Ces ligands Z sont des acides de Lewis qui	
		n'apportent aucun électron au métal mais, au	
BH_3 , AlMe ₃	Z	contraire, se lient au métal pour acquérir leur	
		doublet manquant	

Tab.I.3:	les différents types de ligands et le 1	nombre d'électrons apportent au métal
----------	-----------------------------------------	---------------------------------------

I.11.13 Applications des complexes organométalliques

L'importance de la chimie des complexes organométalliques est justifiée par la grande diversité et la disparité de leurs domaines d'application, qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie et qui débordent même sur ceux de la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique. Ces complexes s'avèrent posséder un large éventail d'applications industrielles, dont la synthèse de colorants, de molécules bioactives, de nouveaux matériaux organiques tels que les semi-conducteurs organiques, de cristaux liquides,... [62–63]. Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, aussi bien en tant que réactifs qu'en tant que catalyseurs. Il existe plusieurs exemples tel que Le procédé Monsanto permet de produire l'acide acétique à l'échelle de la tonne et le procédé de Ziegler-Natta s'utilise également pour produire des polymères à grande échelle [64–65]. L'intérêt de ces complexes est d'autant plus avéré et justifié qu'ils ont fait l'objet d'une multitude de travaux dans différents domaines de la chimie, ce qui a permis l'attribution de plusieurs prix Nobel en la matière.
Bibliographies

- [1] Schrödinger, E., the non relativistic equation of the de Broglie waves, Ann. Physik. 1926, 79, 361.
- [2] Roothaan, C.C.J. Rev. Mod. Phys. 1951, 23, 69.
- [3] David Feller and Ernest. R. Davidson, Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions, 1990, 1-43.
- [4] (a) S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. London, 1950, A200, 542; (b) S. F. Boys, Bernardi. F, Molec. Phys. 1970, 19, 553.
- [5]
- [6] (a) Slater. J. C. Phys. Rev, 1930, 36, 57; (b) Ibid, 1930, 42, 33.
- [7] Slater, J. C., Atomic shielding constants, Physical Review, 1930, 36, 57, Analytic Atomic Wave Functions, Phys. Rev. 1932, 42, 33.
- [8] Boys, S. F. Proc. Roy. Soc. [London], 1950, 200, 542
- [9] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, J. Amer. Chem. Sec., 1963, 85, 1202
- [10] Lischka, H.; Dyczmons, V. Chem. Phys. Letters. 1973, 23, 167, Hariharan, P. C.; Pople, J. A. Mol. Phys. 1974, 27, 209.
- [11] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. 1973, 28, 213.; Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.;
 Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Chem. Phys. 1982, 77, 3654.
- [12] Raffenetti, R. C.J. Chem. Phys. 1973, 58, 4452.
- [13] J. Rodney, Bartlett and John. F, Stanton, Applications of Post- Hartree- Fock Methods A Tutorial, 1994, 65-169.
- [14] Moller, C.; Plesset, M. S., Note on the approximation treatment for many-electron systems, Phys. Rev., 1934, 46, 618.
- [15] Hohenberg, P.; Kohn W. Phys. Rev. 1964, 136, B864.
- [16] Kohn, W.; Sham, L.J. Phys. Rev. 1965, 140, 1133.
- [17] Steven., Bachrach, Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics, 1994, 171-227.
- [18] (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.
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev, 1988, B37, 785.
- [20] F. Rabiolle, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse, 2000.
- [21] D. A. Vito, Thèse de Doctorat de L'université de Genève, 2003.

- [22] B. James, Anderson, Quantum Monte Carlo : Atoms, Molécules, Clusters, Liquids and Solides, 1999, 132-182
- [23] J. P. James, Stewart, Semi- empirical Molecular Orbital Methods, 1990, 45-81.
- [24] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced inorganic Chemistry; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1988, 5eme Edition, 1052.
- [25] F. A. Cotton, Quart. Rev. Chem. Soc., 1966, 20,389.
- [26] (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 Chemestry, Prentice–Hall, Inc, Englewood, N. J. Cliffs, 1990.
- [27] M.L. McKee, W. N. Lipscomb, Inorg .Chem, 1982, 21, 2846
- [28] N. N. Greenwood, Chem. Soc. Rev, 1992, 21, 49-57.
- [29] A. Stock, Suomen Kemistilehti, 1943, 16A, 75-77.
- [30] R. B. King, Chem. Rev, 2001, 101, 1119-1152.
- [31] W. H. Eberhardt, B. Jr. Crawford, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys, 1954, 22, 989-1001
- [32] http://nobelprizes.com/nobel/chemistry/chemistry.html
- [33] C. J. Dian , A. J. Downs, G. S. Laurenson, D. W. H. Rankin , J .Chem. Soc, Dalton Trans, 1981, 472.
- [34] B. Stíbr, Chem. Rev, 1992, 92, 225-250.
- [35] (a)W. N. Lipscomb, Science, 1966,153,373-378.(b) L. Pauling, S. Weinbaum, Z. Kristallogr. 1934, 87, 181-182.
- [36] V. I. Bregadze, Chem. Rev, 1992, 92, 209-223.
- [37] For an extensive review of carboranes other than C2B10H12.
- [38] J. Plešek, T. Jelínek, B. Stíbr, S. Hermánek, J. Chem. Soc, Chem. Commun, 1988, 348-349.
- [39] R. W. Rudolph, Acc. Chem. Res, 1976, 9, 446-452.
- [40] (a) D. Grafstein, J. Dvorak, Inorg. Chem, 1963, 2, 1128-1133. (b) S. Papetti, T. L. Heying, J. Am. Chem. Soc, 1964, 86, 2295.
- [41] R. W. Rudolph, Acc. Chem .Res, 1976, 9, 446, R. N. Grimes, Acc. Chem. Res, 1978, 11, 420
- [42] 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.
- [43] K. Wade, Transition Metal Clusters, B. F. G. Johnson, (Ed), John Weily & Sons, Inc: New York, 1981, 193.

- [44] T. A. Albright, J. K. Burdett and M. H. Whangbo, Orbital Interaction in Chemistry, John Weily & Sonc, Inc.: New York, 1985, 299.
- [45] (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.
- [46] (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.
- [47] [47] (a) B. K. Teo, Inorg .Chem, 1984, 23, 1251, (b) B. K. Teo, Inorg .Chem, 1984, 23,1257,
- [48] 1912 : Victor Grignard Et Paul Sabatier Réactifs de Grignard -
- [49] Hydrogénation des composés organiques avec des poudres métalliques.
- [50] A. F. HILL, "Organotransition Metal Chemistry", Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85404-622-4, 2, 2002.
- [51] G. E. Coates, M. L. H. green, P. Powell et K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry", Methuen & Co Ltd, London, 2, 1968.
- [52] R. Hoffmann, "Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry", (Conférence Nobel), *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, 21, 711, 1982.
- [53] I. Haiduc et j. J. Zuckerman, "basic organometallic chemistry", walter de Gruyter, Berlin, New York, ISBN 3-11-007184-3, 1985.
- [54] P. R. Mitchell et r. V. Parish, "the 18 electron rule", j. Chem. Ed., 46, 8111,1969.
- [55] R. H. Crabtree, "transition metal complexes of s bonds", angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32, 789, 1993.
- [56] R. Hoffmann, "building bridges between inorganic and organic chemistry", (Conférence Nobel), Angew. Chem Int. Ed. Engl., 21, 711, 1982.
- [57] K. Wade, Transition Metal Clusters, B. F. G. Johnson, (Ed), John Weily & Sons, Inc: New York, 1981, 193.
- [58] T. A. Albright, J. K. Burdett and M. H. Whangbo, Orbital Interaction in Chemistry, John Weily & Sonc, Inc.: New York, 1985, 299.
- [59] M. Enamullah, a. K. M. Royhan uddin, g. Hogarth et c. Janiak inorganica chimica acta, 387, 173-180, 2012.
- [60] J. Wolf, "Préparation de précurseurs de carbènes N-hétérocycliques bidentés, étude de leur complexation et catalyse", Thèse de Doctorat en Sciences, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007.

CHAPITRE I :

- [61] k. Ziegler, e. Holzkamp, h. Breil et h. Martin, angew. Chem., 67 (16), 426, 1955.Prof. Franzpeter Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg Département de Chimie.
- [62] K. Ziegler, Brennstoff-Chemie, 33, 193, 1952.
- [63] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [64] D, C, Langreth; J, P, Perdew. Phys. Rev. B, 1977, 15, 2884.
- [65] A, D, J, Becke. Chem. Phys., 1993, 98, 5648.



II.1 Historique :

Le bore (B) et le carbone (C) sont les deux seuls éléments du tableau périodique qui peuvent former une série des hydrures. Il existe des profondes différences entre les hydrures de bore et celles de carbone. Les squelettes des hydrures de carbone et de leurs familles sont caractérisés par des chaînes et des anneaux comme : le propane C_3H_8 , le benzène C_6H_6 , etc.

Les hydrures de bore également (boranes) et leurs dérivés sont très différents de celles des structures de composés organiques. Au lieu d'anneaux et des chaînes, ils forment des cages et des clusters. C'est parce que la valence de l'atome de bore est trois électrons.

Par conséquence il n'y a pas assez électrons pour permettre la formation des liaisons covalentes (2c- 2é), seulement trois. Ainsi les composés de bore avec trois liaisons covalentes seulement sont déficients en électrons [1]. L'exemple Le plus simple est le BH₃ avec les trois orbitales sp2 remplies et un seul orbital p vide. L'orbital vide p est très enclin à accepter un paire d'électron à partir de n'importe quel espèces donneur en électron.

En fait, le BH₃ n'existe pas en tant que monomère il est dimerisés à B_2H_6 . La structure moléculaire de B_2H_6 défie contemporaine dans les concepts de la chimie de valence dans les années trente et quarante du 20^{em} siècle et constitue deux atomes de bore bridgé par deux atomes d'hydrogène et quatre hydrogènes terminaux, deux de chaque atome de bore (figure(II.1)). Huit des 12 électrons de valence sont impliqués dans les quatre liaisons terminales B-H.



Fig.II.1: la structure de B_2H_6

Seulement les quatre électrons sont laissés à lier la passerelle des atomes d'hydrogène Les liaisons entre les deux atomes de bore qui comprennent les "passerelles" des atomes d'hydrogène sont considérés comme une liaison de trois centre à deux électrons (3c-2é). La structure électronique est similaire à celle de l'éthylène, la seule différence étant les deux protons inclus dans la liaison passante. La liaison chimique dans le B_2H_6 est bien différente du concept classique. Les liaisons (3c-2é) dans les composés de bore peuvent aussi être formées par l'interaction des trois orbitales des trois coins d'un triangle équilatéral de l'atome de bore [1-2]. Ces composés sont appelées les hydrides de bore polyédrique. Les Cages d'hydrures de bore et les clusters peuvent être très petits, comme dans le cas de diborane B_2H_6 , ou tétra borane B_4H_{10} , mais peut également obtenir des structures plus important des composés boranes et hétéroboranes (carboranes) icosaédrique à 12 sommets, il ya des centaines d'exemples de ces espèces connues (figure (II.2)) [3].



Fig.II.2: la géométrie du cluster icosaédrique $[B_{12}H_{12}]^{2}$

Bien que la chimie supra –icosaédrique soit moins développée, elle est encore étendue [4]. En revanche, la chimie des hétéroboranes (carboranes) supra-icosaédrique relativement peu développés, il n'y a que de dizaines d'exemples de ces espèces, principalement des composés à 13 sommets de forme docosaédrique (figure (II.3)) [5].



Fig.II.3: Les géométries du cluster $[B_{13}H_{13}]^{2^-}$ (a) : hénicosaédrique C_s et (b) : docosaédrique $C_{2\nu}$

Cependant, la chimie supra-icosaédrique des hétéroboranes depuis longtemps intéresse des chimistes théoriciens. En 1992, Lipscomb et Massa ont calculé les géométries des espèces $B_nH_n^{2-}$ pour n = 13-24 [6], ce travail a été suivie par Schleyer et ses collègues (n = 13-17) au niveau plus élevé de la théorie en 1998 [7].

Cette partie concerne l'étude de composés carboranes de type closo- $C_2B_{11}H_{13}$, où le premier atome de carbone occupe une position moins coordonnée (sommet1) et le deuxième atome dans les différentes possibles positions, on a donc neuf isomères possible. En ce qui concerne les métallaboranes l'atome du métal dans le site de coordination le plus élevé (sommet 4) et un atome de carbone dans le site moins coordiné (sommet 1). Ces molécules sont synthétisées par le groupe des expérimentateurs à l'université Heriot –Watt Edinburgh.

II.2 Le cluster du bore $[B_{13}H_{13}]^{2}$

La majorité des composés boranes et hétéroboranes rapportés jusqu' à présent adoptent des arrangements icosaédrique. En réalité les clusters avec 16 et 17sommets sont plus stable que le $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Bien que les clusters avec 13 et 14 sommets sont mois stable par rapport au cluster $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [8] (voir figure (II.4)). Donc l'accroissement de 12 à 13 sommets est généralement défavorisé.

La structure attendue pour le cluster à 13 sommets $[B_{13}H_{13}]^{2-}$ est montrée sur la figure (II.5).





Fig.II.4: L'ordre croît des énergies **Fig.II.5:** Structure du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$ des clusters $B_nH_n^{-2}$

II.2.1 Les géométries Optimisées

Les calculs sont effectués sur le cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$ avec les deux symétries C_s et C_{2v} à l'aide de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B_3LYP aux niveaux 6-31G (d,p) et 6 311G. Les structures moléculaires optimisées de ce cluster sont représentées dans la figure (II.6).



(a) hénicosaédrique C_s

(**b**) docosaédrique C_{2v}

Fig.II.6: Structures moléculaires optimisées du cluster $[B_{13}H_{13}]^{2}$

Les géométries optimisé du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux différents niveaux de calcul quantique sont en très bon accord avec la structure déterminée par la diffraction des Rayons-X. on remarque que les distance optimisée bore –bore (B-B), avec le niveau 6-31G(d,p) sont situées a l'intervalle de 1.749 Å a 1.92 Å ces valeurs sont proches de la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å. Cette situation conduit à la stabilisation de la structure des deux géométries.

II.2.2 étude de la stabilité des clusters *closo*-B₁₃H₁₃⁻² avec les deux géométries (a) et (b).

Des calculs en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p) ont été effectués sur les deux structures, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (II.1).

Tab.II.1:Energie totale, ΔE (HOMO-LUMO) en (eV), E_{rel} en (Kcal/mol), charge total
du cluster (CTC) des deux structures **a** et **b** calculées avec DFT/B3LYP

au niveau 6-31G(d,p)

	(a) hénicosaédrique C _s	(b) docosaédrique C _{2v}
E _{tot}	-9009.15299	-9009.15491
E rel	00.044144	00.00
ΔE(HO-LU)	5.2244544	5.2244544
CTC	0.8014	0.8015

D'après l'analyse des résultats du tableau (II.1), nous constatons que le cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$ avec les deux symétries C_s et C_{2v} sont stable thermodynamiquement, cette stabilité est justifiée par les écart énergétiques significatifs (HOMOI-LUMO) qui sont égal a 5.22 eV pour les deux géométries, ou la structure en symétrie C_{2v} est la plus stable avec une différence d'énergie qui est égale à 00.044 Kcal/mol. Tandis que la charge totale de la cage égal a 0.8014 et 0.8015 pour les deux géométries (a) et (b) respectivement.

II.2.3 Les fréquences de vibration

Des calculs vibrationnels ont été effectués a l'aide des différents niveaux de calcul quantique en méthode DFT sur deux structures (**a**) et (**b**) du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$

Nous présentons dans la figure (II.7) les spectres théoriques des fréquences de vibration des deux structures **a** et **b** du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$.



⁽**b**) docosaédrique $C_{2\nu}$

(a) hénicosaédrique C_s

Fig.II.7: Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux structures (**a**) et (**b**) du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$

L'analyse de la figure (II.7) qui présente les spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux structures a et b du cluster $B_{13}H_{13}^{-2}$, nous avons remarqué que les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons B-H, par ailleurs les pics correspondent à la déformation de la cage présentent une intensité faible.

II.3 Etude théorique des carboranes de type *closo*-C_nB_{13-n}H₁₃²⁻ⁿ/n=1,2et 3

Les carboranes sont des composés clusters à base de carbone 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 pour les fusées. Les premiers travaux sur les carboranes sont rapportés dans la littérature scientifique en 1963 [9].

Les carboranes supra-icosaédrique qui intéressait des chimistes théoriciens, depuis longtemps. Sont synthétisés par la réduction puis la capitation (RedCap).

Dans cette partie, nous avons étudié les clusters à 13 sommets ayant 14 PES, de formule générale $C_n B_{13-n} H_{13}^{2-n}$. Ce cluster présente plusieurs isomères possibles.



Fig.II.8: la numérotation du system Docosaédrique

II.3.1 Etude des isomères du cluster C₁B₁₂H₁₃ :

II.3.1.1 Etude de la stabilité des isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$:

Des calculs en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p) ont été effectués sur les trois les isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$, les résultats concernant les valeurs des énergies totales, l'écart énergétique (HOMO-LUMO) et l'énergie relative sont regroupés dans le tableau (II.2).

Tab.II.2: Energie totale, ΔE (HOMO-LUMO) en (eV), énergie relative en (Kcal/mol) et CTC pour les isomères du cluster C₁B₁₂H₁₃ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p)

Composés	Symétrie	ΔE (HO-LU)	E tot	E rel	СТС
$3 - C_1 B_{12} H_{13}$	<i>C</i> ₁	5.37179	-9371.59275	0.00	0.345896
$1 - C_1 B_{12} H_{13}$	C_1	5.37125	-9371.59256	0.00438	0.345820
$4 - C_1 B_{12} H_{13}$	C_S	5.76471	-9369.66191	44.5269	0.270731

L'analyse de ce résultat indique que les isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$ sont stable, cette stabilité est justifiée par les écarts énergétiques HOMO-LUMO qui sont égaux à 5.37 eV, 5.37 eV et 5.76 eV respectivement pour les isomères 3- $C_1B_{12}H_{13}$, 1- $C_1B_{12}H_{13}$ et 4- $C_1B_{12}H_{13}$ ou l'isomères 3- $C_1B_{12}H_{13}$ es le plus stable, et la différence d'énergie entre ce dernier et les autres isomères 1- $C_1B_{12}H_{13}$ et 4- $C_1B_{12}H_{13}$ sont égales à 0.00438 Kcal/mol et 44.5269 Kcal/mol respectivement, notons que dans l'isomère 3- $C_1B_{12}H_{13}$ l'atome de carbone est situé dans la position équatoriale, où cette atome moins coordonné par apport à l'atome C_1 de l'isomère 1- $C_1B_{12}H_{13}$ cette situation conduit a la stabilisation de la structure de cet isomère.

II.3.1.2 Les géométries Optimisées :



$(J) C_1 D_{12} \Pi_{13} C_1 (I) C_1 D_{12} \Pi_{13} C_1 (4) C_1 D_{12} \Pi_{13} C_1$	(3) $C_1 B_{12} H_{13}$	C_1	(1) $C_1 B_{12} H_{13}$	C_1	(4) $C_1 B_{12} H_{13}$	C_1
---------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------	-------	-------------------------	-------	-------------------------	-------

Fig.II.9: Les structures moléculaires optimisées des isomères du carboranes

$$C_1 B_{12} H_{13}$$

Les résultats concernant les paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau (II.3).

$3 - C_1 B_{12} H_{13}$		1- C ₁ I	$B_{12}H_{13}$	$4-C_{1}B_{12}H_{13}$	
Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/
Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)
B_4-B_1	1.78159	B ₄ - B ₃	1.99919	C ₄ -B ₁	1.74915
B ₄ -B ₂	1.76063	B_4-B_2	2.01547	C ₄ -B ₂	1.74915
B ₄ -B ₆	1.74495	B_4 - B_6	1.93442	C_4-B_6	2.14333
$B_{4}-B_{10}$	1.75419	B_4-B_{10}	1.81481	C_4-B_{10}	1.75512
B_4 - B_7	1.93189	B_4 - B_7	1.92769	C ₄ -B ₇	1.75512
B ₁ - C ₃	1.52613	B ₄ - C ₁	1.74938	C ₄ -B ₃	2.14333
C ₃ -H ₁₅	1.08516	C ₁ -H ₁₄	1.08522	C ₄ -H ₂₆	1.08699
B ₄ -H ₂₆	1.19387	B ₄ -H ₂₆	1.19081	B_1 - B_2	1.63038
				B ₇ - B ₁₃	1.78254

Tab.II.3: Distances interatomiques en Å des isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$ Calculées
en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p).

La géométrie optimisée du cluster $C_1B_{12}H_{13}$ à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p) sont en accord avec la structure expérimentale obtenue par la diffraction des Rayons-X [10-11-12-13].

A partir des résultats du tableau (II.3), nous pouvons constater que le facteur principal qui indique que l'isomère 4- $C_1B_{12}H_{13}^{-}$ est le moins stable est la grande distance borecarbone qui égale à 2.14333 Å et l'occupation de la position axiale de l'atome de carbone. Ce résultat suggère que le recouvrement entre les atomes de bore et celle de carbone est faible, II apparaît que la distance bore-bore, qui est de 1.63038 Å, est courte par rapport à la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å. Cette situation conduit à une déstabilisation de la structure de cet isomère. Nous remarquons que dans l'isomère 3- $C_1B_{12}H_{13}^{-}$, les valeurs des distances interatomiques obtenues dans notre calcul C_3 - B_1 est égale à 1.52613 Å. Ce résultat indique que le recouvrement entre les atomes de bore et l'atome de carbone est fort.

II.3.1.3 Les fréquences de vibration :

Un calcul vibrationnel a l'aide de méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p) a été effectué sur les trois isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$, les résultats concernant Les différentes valeurs des fréquences IR ayants des intensités élevées sont consignées dans les tableaux (II.4),(II.5) et (II.6).

Tab.II.4: Les fréquences des modes de vibration (W_i en cm⁻¹) et les intensités IR en (Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour 1-C₁B₁₂H₁₃.

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)									
	740.2468	772.2676	773.6329	779.7930	800.2510	804.9851			
	A/9.5360	A/0.4274	A/3.6522	A/4.0640	A/0.0024	A/1.2712			
	971.6340	978.5861	1001.9347	1007.0999	1034.5435	1063.5968			
	A/0.0046	A/0.0366	A/1.4050	A/1.6695	A/34.4560	A/22.7514			
1-	1066.0075	1102.5387	1150.2475	1191.2884	1257.7183	2608.0104			
$C_1B_{12}H_{13}$	A/38.9884	A/0.3503	A/0.7900	A/46.4456	A/5.4715	A/7.0459			
	2608.4440	2609.9264	2611.6569	2614.2111	2618.9683	2620.3035			
	A/15.2399	A/8.1919	A/0.0911	A/23.3500	A/55.9219	A/254.3643			
	2622.6386	2629.4232	2638.7549	2647.9098	2656.8740	3172.5806			
	A/172.417	A/637.3813	A/298.0206	A/352.9234	A/2.1473	A/10.9081			

Tab.II.5: Les fréquences des modes de vibration (W_i en cm⁻¹) et les intensités IR en (Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour 3-C₁B₁₂H₁₃.

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)									
	948.7996	949.9254	954.6386	957.3572	958.6132	964.6380			
	A/8.9539	A/3.0735	A/0.0016	A/1.0634	A/1.1173	A/0.0002			
	971.9780	978.7210	1001.9774	1007.1092	1034.5950	1063.6572			
	A/0.0001	A/0.0401	A/1.4097	A/1.6771	A/34.3600	A/22.8449			
3-	1066.1797	1102.3628	1150.3175	1191.7527	1258.2674	2607.7949			
$C_1B_{12}H_{13}$.	A/38.9158	A/0.3499	A/0.7544	A/46.4051	A/5.3997	A/6.8545			
	2608.7684	2609.6799	2611.5501	2614.0733	2618.8881	2620.1581			
	A/9.1461	A/10.7807	A/0.4432	A/22.9384	A/54.7421	A/255.6002			
	2622.5630	2629.3226	2638.7117	2648.0165	2656.9080	3173.2285			
	A/177.203	A/639.9674	A/295.7211	A/351.5725	A/2.4613	A/10.8364			

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)							
	-328.2523	120.7755	222.7578	361.0563	423.6124	473.3888	
	A" /5.7015	A" /0.2837	A'/0.0670	A"/0.0362	A'0.0559	A"/473.3888	
	687.3544	695.8019	707.2110	718.6965	730.6399	736.5711	
	A" /0.0008	A'/1.6070	A'/1.7571	A"/ 1.4412	A'/4.3196	A" /10.9391	
1	975.6659	982.1947	996.4361	1020.2011	1020.6586	1032.2114	
	A"/ 5.7743	A"/ 0.8972	A'/ 3.1659	A"/ 2.3608	A'/ 0.0658	A'/ 23.7938	
$C_1 D_{12} \Pi_{13}$	1039.1455	1074.5397	1104.8162	1145.6878	1182.1172	2602.7467	
	A" / 9.1843	A'/ 63.8322	A" / 16.9653	A'/ 5.3054	A'/ 0.2689	A"/ 20.6130	
	2609.2656	2613.2835	2614.0256	2617.5576	2618.3074	2625.2669	
	A'/ 2.3418	A'/ 32.7205	A"/ 0.0803	A'/ 221.2527	A"/ 67.1866	A'/ 152.9194	
	2627.4961	2633.0442	2638.3705	2642.9757	2656.9819	3172.0447	
	A"/ 0.5974	A'/ 321.75	A'/ 355.057	A"/ 552.77	A'/ 36.34	A'/ 7.558	

Tab.II.6:Les fréquences des modes de vibration (W_i en cm⁻¹) et les intensités IRen (Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour 4-C1B12H13

Dans les tableaux (II.4),(II.5) et (II.6), sont données les valeurs des fréquences de vibration les plus intenses relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p). Pour l'isomère le plus stable 3- $C_1B_{12}H_{13}$ 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 1- $C_1B_{12}H_{13}$ et 4- $C_1B_{12}H_{13}$

Les modes de vibration les plus intenses correspondent à l'élongation de la liaison B-H observés aux valeurs situées dans l'intervalle 2607.79 cm⁻¹à 2656.91 cm⁻¹ pour l'isomère 3- C1B12H13⁻ et 2608.44 cm-1à 2656.87cm-1, 2602.75 cm-1 à 2656.98 cm⁻¹ pour l'isomère 1- C₁B₁₂H₁₃ et 4- C₁B₁₂H₁₃ respectivement, les valeurs expérimentales qui correspond à cette élongation sont 2432 cm⁻¹ et 2448 cm⁻¹ [14-15].

L'élongation des liaisons C-H dont les valeurs correspondantes apparaîssent dans la région située entre 3172.04 cm⁻¹ et 3173.23 cm⁻¹ pour les trois isomères, Tandis que, les modes de vibration inférieurs à 1258.27 cm-1 correspondent à la déformation de la cage pour les trois isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}^{-1}$, les valeurs expérimentales qui correspondent à la déformation de la cage sont respectivement 731 cm⁻¹, 994 cm⁻¹ et 1051 cm⁻¹ [14-15].

La figure (II.10) représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les isomères 3- $C_1B_{12}H_{13}^{-1}$, 1- $C_1B_{12}H_{13}^{-1}$ et 4- $C_1B_{12}H_{13}^{-1}$ du cluster $C_1B_{12}H_{13}^{-1}$ obtenues au moyen de calculs en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p).







D'après L'analyse de la figure (II.10) nous avons remarqué que les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons B-H. Pour la déformation de la cage l'intensité des pics est moins importante, en ce qui concerne les pics correspondant aux élongations des liaisons C-H, leurs intensité est très faible. Ainsi que les spectres sont

similaire dans le cas des trois isomères, le spectre le plus simple est celui qui corresponde a la symétrie la plus élevée.

II.3.1.4 L'analyse des charges de Mulliken

Tab.II.7:Charges nettes de Mulliken des clusters $1-C_1B_{12}H_{13}$, $3-C_1B_{12}H_{13}$ et 4-
 $C_1B_{12}H_{13}$ obtenues en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*.

$1-C_1B_{12}H_{13}$		$3 - C_1 B_{12} H_{13}$		$4 - C_1 B_{12} H_{13}$	
	B3LYP/	Atomes	B3LYP/	atomes	B3LYP/
Atomes	6-31G*		6-31G*		6-31G*
1 C	-0.179414	1 B	0.090992	1 B	0.086582
2 B	0.091763	2 B 3 C	0.054686	2 B 3 B	0.086582
3 B	0.090791	4 B	-0.178803	4 C	0.097464
4 B	-0.046707	5 B	0.054981	5 B	-0.388745
5 B	-0.046586	5 B 6 B	-0.046526	6 B	-0.034348
6 B	0.053496	7 B	0.039087	7 B	0.097464
7 B	0.055830	8 B	-0.046753	8 B	0.034380
8 B	0.054680	0 B	0.090880	9 B	0.083234
9 B	0.054415	9 D 10 B	0.069277	10 B	-0.034348
10 B	0.069526	10 B 11 B	0.069158	11 B	0.034380
11 B	0.069626	12 B	0.054643	12 B	0.028633
12 B	0.039182	13 B	0.039148	13 B	0.083234
13 B	0.039218		0.055126		0.096219

Nous pouvons remarquer à partir de l'examen des résultats du tableau (II.7), que l'atome de carbone possède la charge négative la plus grande. Cet atome situé dans l'emplacement réalise le principe de la règle de la stabilisation de charge topologique. Tandis que dans l'isomère 4- $C_1B_{12}H_{13}$ l'atome de carbone possède la charge négative la plus grande à cause de la position de cette dernière, indiquant que l'isomère 4- $C_1B_{12}H_{13}$ est prévue d'être le moins stable a cause de la répulsion mutuelle entre l'atome carbone et le cinquième atome du bore.

II.3.1.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :



Fig.II.11:Diagrammes des orbitales moléculaires des isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$ obtenus à l'aide de la méthode DFT/6-31G(d,p)

Les diagrammes des orbitales moléculaires sont obtenus à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

La comparaison entre les niveaux énergétiques des isomères du cluster étudié, ainsi que, les écarts énergétiques HOMO-LUMO, sont aussi examinés à partir des diagrammes orbitalaires représentés sur la figure (II.11). Nous remarquons que l'écart énergétique HOMO- LUMO est important pour tous les isomères du cluster. Ce qui justifié la bonne stabilité thermodynamique des espèces étudiés.

D'après la figure (II.11), il est clair que les deux isomères 1- $C_1B_{12}H_{13}$ et 3- $C_1B_{12}H_{13}$ présentent une réactivité chimique et peuvent acceptent un électron et restent stable ce résultats est confirmé par l'écart énergétique important entre les orbitales moléculaires LUMO et LUMO+1 pour les deux structures ou il est au voisinage de 2.5 eV. La localisation des orbitales HOMO-LUMO est montrée sur la figure (II.12), nous remarquons une contribution très importante des orbitales atomiques dans la LUMO, en ce qui concerne la HOMO on remarque des similitudes pour les clusters étudiés.





L'analyse de la figure (II.12) nous donne une idée sur le caractère des orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour les isomères du cluster étudiés, il est clair que la HOMO de caractère liant est située dans la cage, par contre la LUMO est de caractère antiliant. Ainsi il existe une similitude entre la représentation des orbitales HOMO et LUMO. Notons que la visualisation des orbitales moléculaires est obtenue a l'aide du programme GaussView 5.08 [16].

II.3.2 Etude de la stabilité des isomères du cluster C₂B₁₁H₁₃

Dans cette partie, nous avons étudié les clusters à 13 sommets de formule générale $C_2B_{11}H_{13}$. Ce cluster présente neuf isomères possibles. Ou un atome de carbone occupe le site mois coordonné sommet 1 et l'autre atome de carbone situé dans les différentes positions (2, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12). Le nombre d'électrons de valence correspondant est de 54 électrons de valence. Le comptage des paires électroniques de squelette dans les isomères de C2B11H13 est soumis à la règle n+1 de Wade [17], cette règle prévoit 14 PES pour $C_2B_{11}H_{13}$. Ces composés hétéroboranes sont synthétisés par le groupe des expérimentateurs à l'université Heriot –Watt Edinburgh [18-19].

II.3.2.1 Etude de la stabilité des isomères du cluster C₂B₁₁H₁₃ :

Les valeurs des énergies totales, l'écart énergétique (HOMO-LUMO) et l'énergie relative sont regroupés dans le tableau (II.8). La stabilité relative des isomères est obtenue à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelles B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

Tab.II.8:Energie totale, ΔE (HOMO-LUMO) en (eV), énergie relative en (Kcal/mol)et CTC pour les isomères du cluster C2B11H13 calculées en méthode DFT/B3LYP

Composés	Symétrie	ΔE (HO-LU)	E tot	E rel	CTC
$1,12-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.52377	-9729.08709	0.0000	-0.061822
$1,6-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.55098	-9728.97140	2.66791	-0.059581
$1,8-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.52377	-9728.97130	2.67022	-0.059755
$1,11-C_2B_{11}H_{13}$	C_S	5.38771	-9728.86534	5.11375	-0.071698
$1,10-C_2B_{11}H_{13}$	Cs	5.38771	-9728.86534	5.11375	-0.071825
$1,11-C_2B_{11}H_{13}$	C ₁	5.38771	-9728.86531	5.11444	-0.071758
$1,10-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.38703	-9728.86528	5.11513	-0.071470
$1,2-C_2B_{11}H_{13}$	C_{S}	5.07330	-9728.25316	19.23117	-0.017129
$1,2-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.08228	-9728.25307	19.23325	-0.016880
$1,4-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.27887	-9727.85163	28.49081	-0.07075
$1,5-C_2B_{11}H_{13}$	C_1	5.30608	-9727.85151	28.49358	-0.070687

au niveau 6-31G (d,p)

Le résultat du tableau (II.8) montre que les isomères du cluster C2B11H13 sont stable, cette stabilité est justifiée par les écarts énergétiques HOMO-LUMO significatifs. Où l'isomère 1,12- $C_2B_{11}H_{13}$ est le plus stable et la différence d'énergie entre ce dernier et les

autres isomères 1,6- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,8- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,11- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,10- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,11- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,10- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,2- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,2- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,4- $C_2B_{11}H_{13}$, 1,5- $C_2B_{11}H_{13}$ sont égales respectivement 2.66791 Kcal/mol, 2.67022Kcal/mol, 5.11375 Kcal/mol, 5.11375 Kcal/mol, 5.11444 Kcal/mol, 5.11513 Kcal/mol, 19.23117 Kcal/mol, 19.2332 Kcal/mol, 28.49081 Kcal/mol, 28.49358 Kcal/mol(résultats au niveau 6-31G (d,p)).

II.3.2.2 Les géométries Optimisées





Tab

$1,12-C_2B_{11}H_{13}$		1,6- C ₂	$B_{11}H_{13}$	1,11- C ₂ I	$B_{11}H_{13} C_{S}$
Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/
Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)
B ₄ - B ₂	0.99598	B ₄ - B ₂	1.95984	B ₄ - B ₂	2.01652
B ₄ - B ₃	2.02389	B ₄ - B ₃	2.02655	B ₄ - B ₃	2.01652
B ₄ - B ₆	1.91678	B_4 - B_7	1.90413	B_4 - B_6	1.94040
B ₄ -B ₇	1.95831	B_4-B_{10}	1.81970	B_4 - B_7	1.94040
B_4-B_{10}	1.80440	B ₄ - C ₁	1.70700	$B_{4}-B_{10}$	1.81293
B ₄ -C ₁	1.73877	C_1 - C_6	2.68724	B ₄ -C ₁	1.74030
C ₁ -C ₁₂	3.48799	B_4-H_{15}	1.18233	$C_1 - C_{11}$	3.06165
B ₄ -H ₁₅	1.18365	$B_7 - H_{23}$	1.18683	B_4-H_{15}	1.18372
B ₇ -H ₂₃	1.18590	C_1 - H_{14}	1.08400	B ₇ -H ₂₃	1.18571
C ₁ -H ₁₄	1.08435			C ₁ -H ₁₄	1.08452

.II.9:	Distances interatomiques en Å des isomères du cluster C ₂ B ₁₁ H ₁₃ Calculées
	en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p).

$1,10-C_2B_{11}H_{13}C_8$		1,11- C ₂ I	$B_{11}H_{13} C_1$	$1, 2- C_2 B_{11} H_{13} C_1$	
	B3LYP/		B3LYP/		B3LYP/
Distances	6-31G	Distances	6.21C(dn)	Distances	6.21C(dn)
	(d,p)		0-310 (u,p)		0-310 (u,p)
B ₄ -B ₂	1.99229	B ₄ -B ₂	2.01728	B ₄ -B ₃	2.00967
B ₄ - B ₃	1.99229	B_4 - B_3	2.01580	B_4 - B_6	2.00967
B_4 - B_6	1.93660	B_4 - B_6	1.94209	B_4 - B_7	1.86737
B_4 - B_7	1.93660	B_4 - B_7	1.93937	$B_{4}-B_{10}$	1.86737
B ₄ -C ₁	1.72630	$B_{4}-B_{10}$	1.81264	B ₄ - C ₁	1.80340
B ₄ -C ₁₀	1.72221	B ₄ -C ₁	1.73968	B ₄ - C ₂	1.80340
$C_1 - C_{10}$	3.06125	C ₁ -C ₁₁	3.06175	C_1 - C_2	1.42996
B ₄ -H ₁₅	1.18083	B ₄ -H ₁₅	1.18375	B_4-H_{15}	1.18100
B ₇ -H ₂₃	1.18357	B ₇ -H ₂₃	1.18572	B ₇ -H ₂₃	1.18656
C_1 - H_{14}	1.08453	C_1 - H_{14}	1.08456	C_1 - H_{14}	1.08528

Etude théorique et comparative des clusters de formule générale $(\mathcal{B}_{I3}\mathcal{H}_{I3}^{-2} \text{ et } C_n\mathcal{B}_{I3-n}\mathcal{H}_{I3}^{-n-2} / n=1, 2 \text{ et } 3)$

1, 2- C ₂	${}_{2}B_{11}H_{13}C_{5}$	1,8- C ₂	$B_{11}H_{13}$	1,4- C ₂	${}_{2}B_{11}H_{13}$
D	B3LYP/	5.	B3LYP/	5.	B3LYP/
Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)	Distances	6-31G (d,p)
B ₄ -B ₃	2.00945	B_4-B_2	1.98953	C ₄ -B ₃	1.74245
B ₄ - B ₆	2.00945	B_4 - B_3	2.01481	C ₄ -B ₇	1.70448
B ₄ - B ₇	1.86711	B_4 - B_6	1.95649	$C_{4}-B_{10}$	1.67733
B ₄ - B ₁₀	1.86711	B_4 - B_7	1.91274	C_4 - C_1	1.62348
B ₄ -C ₁	1.80209	$B_{4}-B_{10}$	1.82392	B ₃ - B ₇	1.74558
B ₄ -C ₂	1.80209	B ₄ -C ₁	1.74606	C ₄ -H ₁₅	1.08426
C_1 - C_2	1.43065	C_1 - C_8	2.68742	B ₇ -H ₂₃	1.18284
B ₄ -H ₂₆	1.18104	B ₄ -H ₁₅	1.18335	C_1 - H_{14}	1.08737
B ₇ -H ₂₂	1.18669	B ₇ -H ₂₃	1.18330		
C_1 - H_{14}	1.08530	C_1 - H_{14}	1.08398		

1,5- C ₂	$B_{11}H_{13}$	1,10- C ₂ H	$B_{11}H_{13} C_1$
	B3LYP/		B3LYP/
Distances	6-31G	Distances	6-31G (d.p)
	(d,p)		0 0 1 0 (0,p)
B ₄ -B ₂	1.90928	B ₄ - B ₂	1.99578
B_4 - B_3	1.91538	B ₄ -B ₃	1.98672
B_4 - B_6	1.97509	B ₄ -B ₆	1.93880
B_4 - B_7	1.83012	B_4 - B_7	1.93388
$B_{4}-B_{10}$	1.87409	B ₄ - C ₁	1.72615
B ₄ -C ₁	1.87414	B ₄ -C ₁₀	1.72318
$C_1 - C_{15}$	1.62311	$C_1 - C_{10}$	3.06204
B_4-H_{15}	1.18424	B_4 - H_{26}	1.18083
B ₇ -H ₂₃	1.18574	$B_{7}-H_{22}$	1.18358
C_1 - H_{14}	1.08733	C_1 - H_{14}	1.08458

A partir des résultats du tableau (II.9), nous pouvons constater que les facteurs principaux qui indiquent que l'isomère $1,5-C_2B_{11}H_{13}$ est le moins stable est la grande

distance bore-carbone qui est égale à 1.87414 Å. Ce résultat suggère que le recouvrement entre l'atome de bore et celui du carbone est faible. Cette situation conduit à une déstabilisation de la structure de cet isomère. En plus l'occupation des atomes de carbone les cites axiales, ainsi que les deux atomes de carbones sont adjacentes et portent des charges négatives se qui conduit a la déstabilisation de la structure du cluster. Nous remarquons que dans l'isomère 1,12-C₂B₁₁H₁₃, la distance bore-carbone qui est égale à 1.7387 Å. La préférence de l'isomère 1,12-C₂B₁₁H₁₃ sur l'isomère 1,5-C₂B₁₁H₁₃ est due aux répulsions entre les deux atomes de carbone dans ce dernier, parce que ces atomes sont adjacents et préfèrent être loin les uns des autres. Par ailleurs, ces deux atomes sont situés loin l'un de l'autre dans l'isomère 1,12-C₂B₁₁H₁₃, réduisant ainsi leur répulsion mutuelle et occupent les sites équatoriaux.

II.3.2.3 Les fréquences de vibration

Un calcul vibrationnel a l'aide de méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p) a été effectué sur les isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$, les résultats concernant Les différentes valeurs des fréquences des modes de vibration IR pour l'isomères le plus stable sont regroupe dans le tableau (II.10) ou les différentes valeurs des fréquences IR sont consignées .

Tab.II.10:	Les fréquences des modes de vibration (W _i en cm ⁻¹) et les intensités IR
en (Km/mol	1) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour 1,12 $C_2B_{11}H_{13}$.

f	fréquences ($W_i en cm^{-1}$) e	et l'intensité l	R en Km/mo	l) B3LYP (6	-31G*)
	216.7293	275.9043	382.5975	390.9343	412.1231	422.0873
	0.0405	6.5231	0.3520	0.9362	0.0094	0.7660
	707.0804	714.7947	720.7903	727.5922	742.3888	746.9436
	5.6958	1.1493	0.0800	1.0680	2.3577	11.2530
	748.5078	772.9038	792.0691	793.3023	816.2762	829.3473
	0.3948	0.4031	3.6896	3.3854	0.4205	0.8267
1.12	944.6094	954.3896	956.7481	963.9395	965.7164	982.9370
$C_2B_{11}H_{13}$	3.1950	2.0413	0.0012	1.5208	0.5148	1.3545
- 2 11 15	995.7391	1002.8085	1008.2613	1032.9714	1096.0234	1106.8058
	0.7583	1.1536	19.1727	18.1455	30.0380	3.8055
	1145.4835	1167.5133	1179.9344	1185.4634	1254.0087	2685.6912
	0.1750	4.1669	26.5004	6.6879	12.5531	19.9139
	2687.3989	2692.0135	2697.7519	2707.5314	2708.9302	2710.5150
	8.6947	69.5559	128.9662	0.6104	26.4568	4.1918
	2713.1911	2717.8491	2719.7664	2726.9548	3199.2002	3221.4471
	79.7719	228.0186	142.5144	24.7362	0.7428	1.6471

Tab.II.11:	Les fréquences des modes de vibration (W _i en cm ⁻¹) et les intensités IR
en (Km/mo	l) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G* pour 1,5 $C_2B_{11}H_{13}$

fré	quences (W	i en cm ⁻¹) et	l'intensité IR	en Km/mol)	B3LYP (6-3	31G9d,p))
	197.4394	252.6019	284.8486	402.1640	433.2547	476.2614
	1.9144	7.1476	0.5651	0.6831	0.0011	0.6557
	489.3606	506.2251	537.3725	550.7161	561.0130	576.6046
	0.6758	0.3789	0.1630	0.4519	1.5393	0.9463
	585.6729	605.0233	616.7792	633.6221	668.3212	682.8877
	0.1314	1.9940	1.4645	1.2341	4.6494	3.7869
	685.2297	695.8591	705.7097	719.7252	728.2850	736.0878
	4.1283	1.0353	1.1408	0.4768	9.7971	9.5471
	750.0694	758.0878	765.0186	782.2844	797.1717	798.3736
	2.7040	1.0595	4.1084	0.7898	0.5805	1.5939
	817.3515	839.4964	854.9604	871.3283	878.9583	894.6440
1.5	2.0375	2.9394	8.3945	0.6071	1.7129	3.2367
$C_2B_{11}H_{13}$	899.6570	912.2492	919.4078	928.6800	939.5995	940.1871
- 2 11 15	0.4138	2.4339	0.5130	7.0532	3.6319	1.7635
	945.3504	949.8032	955.3081	960.5531	967.1540	976.4431
	0.8037	2.8787	0.4125	1.1548	0.7020	1.1747
	994.4309	999.3822	1007.7472	1031.8787	1041.5977	1059.8999
	1.3004	6.0675	6.7764	8.8619	15.0287	15.8976
	1088.1175	1109.6037	1178.1047	1215.5536	1308.1762	2672.7429
	7.8466	6.9761	8.8477	5.9746	5.552	28.8432
	2682.7456	2688.4215	2688.4215	2699.1455	2703.6292	2707.3917
	14.5169	72.8385	39.2596	56.4555	78.7593	53.7080
	2711.8200	2716.1528	2720.7669	2724.8438	3162.0787	3211.9751
	42.3570	96.3106	211.8927	15.2889	0.6492	1.9954

Nous portons dans les tableaux (II.9) et (II.10), les résultats des fréquences des modes normaux de vibrations des deux isomères(le plus stable et le moins stable) du carborane $C_2B_{11}H_{13}$. L'analyse des résultats de ces tableaux montre que les fréquences des isomères sont réelles, indiquant qu'ils correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H et C-H, obtenues dans nos calculs pour les isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$, sont respectivement situés dans les intervalles [2674cm⁻¹, 2738 cm⁻¹] et [3161 cm⁻¹, 3221cm⁻¹], la déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1361 cm⁻¹.

La figure (II.14) représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour le carborane $C_2B_{11}H_{13}$ avec les onze isomères obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G(d,p).







 $1,12-C_2B_{11}H_{13}$ C_1

Fig.II.14: Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$.

D'après L'analyse de la figure (II.14), qui porte les spectres théoriques des fréquences de vibration IR des isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$ nous avons remarqués que les pics les plus intense correspondent aux élongations des liaisons B-H des onze isomères, pour la déformation de la cage l'intensité des pics sont moins importantes dans le cas de ces isomères. Et pour l'intensité des élongations des liaisons C-H sont très faible. Notons qu'il existe une similitude entre les spectres des isomères étudiés.

II.3.2.4 L'analyse des charges de Mulliken

Tab.II.12: Charges nettes de Mulliken des clusters de type $C_2B_{11}H_{13}$

$1,12 C_2$	$B_{11}H_{13} C_1$	1,6 C ₂ B	$H_{11}H_{13} C_1$	1,11 C	$_{2}B_{11}H_{13} C_{8}$
Atomes	B3LYP/	atomes	B3LYP/ 6-	atomes	B3LYP/ 6-
	6-31G(d,p)		31G (d,p)		31G (d,p)
1 C	-0.206388	1 C	-0.188634	1 C	-0.187735
2 B	0.108775	2 B	0.102631	2 B	0.094221
3 B	0.076870	3 B	0.098135	3 B	0.094221
4 B	-0.054003	4 B	-0.011819	4 B	-0.088913
5 B	-0.054060	5 B	-0.060927	5 B	-0.002262
6 B	0.055796	6 C	-0.327096	6 B	0.043685
7 B	0.043577	7 B	0.050951	7 B	0.043685
8 B	0.043779	8 B	0.004371	8 B	0.060251
9 B	0.056441	9 B	0.066037	9 B	0.060251
10 B	0.071050	10 B	0.065995	10 B	0.041031
11 B	0.071144	11 B	0.054589	11 C	-0.330583
12 C	-0.313896	12 B	0.041851	12 B	0.050225
13 B	0.039093	13 B	0.044335	13 D	0.050225

Obtenues en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

		1		1	
1,10 C ₂	$\mathbf{B}_{11}\mathbf{H}_{13}\mathbf{C}_{\mathbf{S}}$	1,11 C	$_{2}B_{11}H_{13}C_{1}$	1,2 C ₂	${}_{2}B_{11}H_{13} C_{1}$
Atomes	B3LYP/ 6-	atomes	B3LYP/ 6-	atomes	B3LYP/ 6-
	31G(d,p)		31G (d,p)		31G (d,p)
1 C	-0.187743	1 C	-0.187841	1 C	-0.199148
2 B	0.094201	2 B	0.094515	2 C	-0.199147
3 B	0.094201	3 B	0.093984	3 B	0.060878
4 B	-0.002356	4 B	-0.089029	4 B	-0.009267
5 B	-0.088878	5 B	-0.002154	5 B	0.006663
6 B	0.060157	6 B	0.043492	6 B	0.060877
7 B	0.060157	7 B	0.043957	7 B	0.048107
8 B	0.043759	8 B	0.060510	8 B	0.058720
9 B	0.043759	9 B	0.059974	9 B	0.006663
10 C	-0.330772	10 B	0.040949	10 B	0.048107
11 B	0.041278	11 C	-0.330691	11 B	0.045842
12 B	0.050206	12 B	0.050171	12 B	0.058720
13 B	0.050206	13 B	0.050405	13 B	-0.003895

1, 2 C ₂	1, 2 $C_2 B_{11} H_{13} C_8$ 1,8 $C_2 B_{11} H_{13} C_1$ 1,4 $C_2 B_{11} H_{13}$		$1,8 C_2 B_{11} H_{13} C_1$		$\mathbf{B}_{11}\mathbf{H}_{13}\mathbf{C}_{\mathbf{S}}$
Atomes	B3LYP/ 6- 31G(d,p)	atomes	B3LYP/ 6- 31G (d,p)	atomes	B3LYP/ 6- 31G (d,p)
1 C	-0.199401	1 C	-0.188704	1 C	-0.250530
2 C	-0.199401	2 B	0.098180	2 B	0.162038
3 B	0.061237	3 B	0.102429	3 B	0.077800
4 B	-0.009478	4 B	-0.060588	4 C	-0.326485
5 B	0.007036	5 B	-0.011688	5 B	-0.073601
6 B	0.061237	6 B	0.003787	6 B	-0.010297
7 B	0.047797	7 B	0.066369	7 B	0.071682
8 B 9 B	0.058572	8 C	-0.326951	8 B	0.071262
10 B	0.007036	9 B	0.050986	9 B	0.064165
10 B 11 B	0.047797	10 B	0.054245	10 B	0.049419
12 B	0.046237	11 B	0.065828	11 B	0.003488
13 B	0.058572	12 B 13 B	0.044515	12 B	0.037153
	-0.004370	15 0	0.041837	13 B	0.053156

$1,5 C_2 B_{11} H_{13} C_1$		$1,10 C_2 B_{11} H_{13} C_1$		
Atomes	B3LYP/ 6-31G (d,p)	atomes	B3LYP/ 6-31G (d,p)	
1 C	-0.250849	1 C	-0.187910	
2 B	0.162132	2 B	0.094411	
3 B	0.078026	2 B 3 B	0.094183	
4 B	-0.073363	4 B	-0.002483	
5 C	-0.326175	5 B	-0.088911	
6 B	0.064072	6 B	0.060044	
7 B	0.071308	7 B	0.060541	
8 B	0.071705	8 B	0.043621	
9 B	-0.010502	9 B	0.043800	
10 B	0.003174	10 C	-0.330527	
11 B	0.049486	11 B	0.041157	
12 B	0.037078	12 B	0.050205	
13 B	0.053218	13 B	0.050399	
			1	

Nous pouvons constater à partir de l'examen des résultats du tableau (II.11), que l'ordre de stabilité des onze isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$ est en bon accord avec les prévisions de la règle de la stabilisation des charges topologiques. En effet, dans l'isomère 1,12- $C_2B_{11}H_{13}$ qui est le plus stable, les deux atomes de carbone sont situés dans des emplacements où les charges négatives sont plus grandes. De plus, dans cet isomère les deux atomes de carbone ne sont pas adjacents, ce qui minimise leur répulsion mutuelle entre eux ce qui conduit a la stabilisation de la géométrie. Par contre dans l'isomère 1,5- $C_2B_{11}H_{13}$, ces deux atomes sont adjacents et portent des charges de même signe, qui augmente la répulsion et conduit à la déstabilisation de la géométrie.

II.3.2.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les calculs quantique sur le complexes sont effectues a l'aide du programme G09 avec l'utilisation de la méthode DFT pour déterminer les différentes valeurs d'énergies des OM, les diagrammes sont dessinés a l'aide du logiciel ChemDraw. La figure (II.15) porte l'ensemble des diagrammes orbitalaires.



Fig.II.15:Diagrammes des orbitales moléculaires des isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$
obtenus à l'aide de la méthode DFT/6-31G (d,p).

Nous remarquons que l'écart énergétique HOMO- LUMO est important et pour tous les isomères ou sa valeur est plus de 5 eV ce qui justifier la bonne stabilité thermodynamique des isomères de ce cluster, il est claire l'existence d'une similitude entre ces diagrammes. En plus on remarque que les orbitales moléculaires LUMO +1 pour les onze isomères sont bien séparées sur la LUMO, donc ces derniers peuvent être des oxydants.

La visualisation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des isomères du cluster $C_2B_{11}H_{13}$ sont effectués a l'aide du programme GaussView pour voire la localisation de ces orbitales qui sont présentés sur la figure (II.16).



Etude théorique et comparative des clusters de formule générale $(B_{13}\mathcal{H}_{13}^{-2} \text{ et } C_n B_{13-n}\mathcal{H}_{13}^{n-2} / n=1, 2 \text{ et } 3)$











 $1,\!2\text{-}C_2B_{11}H_{13}\,C_1$





 $1,2-C_2B_{11}H_{13}C_8$







Etude théorique et comparative des clusters de formule générale $(\mathcal{B}_{I3}\mathcal{H}_{I3}^{-2} \text{ et } C_n\mathcal{B}_{I3-n}\mathcal{H}_{I3}^{-n-2} / n=1, 2et 3)$



Fig.II.16: localisation des orbitales **HOMO- LUMO** pour les différents isomères du cluster $C_1B_{12}H_{13}$ obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

D'après l'analyse de la figure (II.16) qui porte la localisation des 'orbitales moléculaires HOMO et LUMO nous constatons qu'il existe une similitude entre la représentation des orbitales HOMO et LUMO pour tous les isomères étudiés dans cette parties.

II.3.3 Etude des isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$:

Etude de la stabilité des isomères du cluster C₃B₁₀H₁₃⁺: II.3.3.1

Le cluster $C_3 B_{10} H_{13}^+$ présente six isomères possible. Les valeurs des énergies totales, l'écart énergétique (HOMO-LUMO), les charges totales de la cage et l'énergie relative sont regroupés dans le tableau (II.12). La stabilité relative des isomères est obtenue à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelles B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

Tab.II.13: énergie totale, ΔE (HOMO-LUMO) en (eV), énergie relative en (Kcal/mol) et CTC pour les isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

Composés	Symétrie	$\Delta E (HO-LU)$	E _{tot}	E rel	CTC
$1,3,13-C_{3}B_{10}H_{13}^{+}$	<i>C</i> ₁	5.21642	-10081.11498	0.00	-0.301353
$1,3,6-C_3B_{10}H_{13}^+$	C_1	5.21234	-10081.11495	0.0006	-0.301241
$1,2,7-C_3B_{10}H_{13}^+$	C_1	4.99167	-10080.93622	4.1223	-0.294592
$1,2,3-C_3B_{10}H_{13}^+$	C_1	5.44254	-10080.32631	18.1874	-0.265532
$1,3,4-C_3B_{10}H_{13}^+$	C_1	5.04418	-10080.31942	18.3463	-0.278883
$1,2,4-C_3B_{10}H_{13}^+$	C_S	5.47165	-10078.85766	52.0558	-0.277556

Les résultats du tableau (II.12)1, montrent que les six isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$ sont stables, cette stabilité est justifiée par les écarts énergétiques significatifs (HOMO-LUMO) qui sont égal a 5.21642 eV, 5.21234 eV, 4.99167 eV, 5.44254 eV, 5.04418 eV, 5.47165 eV pour les isomères 1,3,13- $C_3B_{10}H_{13}^+$, 1,3,6- $C_3B_{10}H_{13}^+$, 1,2,7- $C_3B_{10}H_{13}^+$, $1,2,3-C_{3}B_{10}H_{13}^{+}$, $1,3,4-C_{3}B_{10}H_{13}^{+}$, $1,2,4-C_{3}B_{10}H_{13}^{+}$ respectivement, notons que l'isomère 1,3,13- C3B10H13+ est le plus stable, avec une différence d'énergie entre ce dernier et les autres isomère qui sont égale à 0.0006 Kcal/mol, 4.1223 Kcal/mol, 18.1874 Kcal/mol, 18.3463 Kcal/mol, 52.0558 Kcal/mol (résultat calculé au niveau 6-31G (d,p)).

La figure (II.17) et le tableau (II.13) regroupent les structures moléculaires des six isomères optimisées et les paramètres géométriques du carborane $C_3B_{10}H_{13}^+$ obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p).

II.3.3.2 Les géométries Optimisées :



 $1,2,3-C_3B_{10}H_{13}^+$ C₁



 $1,3,4-C_3B_{10}H_{13}^+C_1$



1,2,4- $C_3 B_{10} H_{13}^+ C_8$



 $1,3,6-C_3B_{10}H_{13}^+C_1$

 $1,3,13-C_3B_{10}H_{13}+C_1$

 $1,2,7-C_{3}B_{10}H_{13}^{+}C_{1}$

Fig.II.17: Les structures moléculaires optimisées des isomères du carboranes C $_{3}B_{10}H$

Tab.II.14:Distances interatomiques en Å des isomères du cluster $C_{3}B_{10}H_{13}^{+}$ Calculées
en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

$1,2,3-C_3B_{10}H_{13}^+$		$1,2,4-C_3B_{10}H_{13}^+$		$1,2,7-C_3B_{10}H_{13}^+$	
Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/
	6-31G (d,p)		6-31G (d,p)		6-31G (d,p)
B ₄ -B ₆	1.84036	C ₄ -C ₁	1.65716	B ₄ -B ₃	1.96284
B ₄ - B ₇	1.97976	C_4 - C_2	1.65716	B_4 - B_6	1.99388
B_4-B_{10}	1.74245	C_4 - B_6	2.12350	$B_{4}-B_{10}$	1.88516
B ₄ -C ₁	2.48097	C_4-B_{10}	1.80874	B_4 - C_1	1.79873
B ₄ -C ₂	1.67417	C_4 - B_7	1.80874	B_4-C_2	1.81234
B ₄ -C ₃	2.59482	C ₄ -B ₃	2.12350	B_4-C_7	1.76016
C_2-C_1	1.47510	C_4 - H_{26}	1.08564	C_2 - C_1	1.42471
C ₁ -C ₃	1.52214	C_1 - C_2	1.45352	$C_{7}-B_{10}$	1.67011
C ₁ -H ₁₄	1.07097	$B_{6}-H_{23}$	1.17800	C ₇ -B ₃	1.71719
C ₂ -H ₁₇	1.07042	B_3-B_8	1.69123	C_{1} - H_{14}	1.08621
C ₃ -H ₁₅	1.07147			B ₄ -H ₂₆	1.17509
B ₄ -H ₂₆	1.17696				

$1,3,4-C_3B_{10}H_{13}^+$		1,3,6-C ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺		$1,3,13-C_{3}B_{10}H_{13}^{+}$	
Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/	Distances	B3LYP/
	6-31G (d,p)		6-31G (d,p)		6-31G (d,p)
C ₄ -C ₁	1.60405	B_4-B_{10}	1.74390	B ₄ -B ₂	1.85114
C ₄ -C ₃	2.60633	B_4 - B_2	1.82496	B_4 - B_6	1.83985
C_4-B_2	1.73314	B_4 - B_7	1.97248	$B_{4}-B_{10}$	1.75078
C ₄ -B ₆	1.68798	B_4 - C_1	1.75396	B_4 - B_7	1.97131
C_4-B_{10}	1.68405	B_4-C_3	2.55854	B_4 - C_1	1.84595
C ₄ -B ₇	1.94224	B_4-C_6	1.71449	B_4 - C_3	2.35797
C ₄ -H ₂₆	1.08513	C_1 - H_{14}	1.08686	C_1 - H_{14}	1.08604
C ₁ -C ₃	1.45110	B_4-H_{26}	1.17814	B_4-H_{26}	1.17919
$B_{6}-B_{10}$	1.81077	C ₁ -C ₃	1.43871	C ₁ -C ₃	1.43908
B ₆ -H ₂₃	1.17826	C ₁ -C ₆	2.69489	B_{10} - C_{13}	1.72615
		C ₃ -C ₆	3.38527		

A partir des résultats du tableau (II.13) qui regroupe les différents paramètres géométriques, et la figure (II.17) qui présente les structures moléculaires optimisées. Nous pouvons constater que les facteurs principaux qui indiquent que l'isomère 1,2,4- $C_3B_{10}H_{13}^+$ est le moins stable et la position des atomes de carbone où l'atome C4 occupe la position axial et les deux autres atomes sont adjacent, cette situation augmente la répulsion mutuelle entre les deux atomes de carbone, ce résultats est en très bon accord avec les règles de stabilité des carboranes [l'isomères le plus stable est celui qui présente le minimum de contacte carbone, les atomes de carbone occupent les sites les moins coordonnées et la structure présente le maximum de contacte bore – carbone]. [20] en plus la grande distance bore-carbone qui est égale à 2.1235Å.

Il apparaît que la distance bore-bore (1.69123Å) dans l'isomère le mois stable est courte par rapport à la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å ce qui conduit à la déstabilisation de la structure de cette isomère. La préférence de l'isomère 1, 3,13- $C_3B_{10}H_{13}^+$ qui est le plus stable est les positions des atomes de carbone qui sont situées dans les positions équatoriale. Nous portons dans le tableau (II.14) les résultats concernant les fréquences des modes normaux de vibrations des deux isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$
II.3.3.3 Les fréquences de vibration

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G (d,p))									
	145.7107	250.5381	331.1347	356.9213	410.8898	420.9081			
	14.6424	3.3532	9.2639	0.0056	1.7500	0.3791			
	670.4025	690.4860	710.0122	714.2936	715.5521	724.0668			
	5.7859	12.6309	5.4487	1.1160	6.9173	15.9306			
	726.2101	759.5218	765.3842	766.3429	782.7825	783.7151			
100	4.0053	2.9036	7.4194	2.8375	3.4673	1.7887			
1 ,2,3-	805.6842	822.6482	839.6290	863.6943	866.3659	880.1418			
$C_{3}B_{10}H_{13}$	0.0874	0.0052	3.9976	0.8039	7.2450	14.6014			
	1099.9188	1237.0883	1297.3341	1366.0058	1429.6080	2696.8993			
	5.6287	1.6567	31.0717	5.3068	4.0003	9.7467			
	2697.1551	2739.3997	2742.3688	2745.3089	2745.9446	2751.9211			
	0.1314	3.9998	18.0761	26.9012	12.8822	47.8119			
	2752.9077	2782.2790	2785.1395	3192.6695	3205.4223	3208.6549			
	2.5922	9.3821	11.9891	4.1933	27.2672	31.1256			

Tab.II.15: Les fréquences de vibration (Wi en cm⁻¹) et l'intensité IR en (Km/mol) pour les isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p)

frequences (W _i en cm ⁻) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G (d,p))									
124	567.0819	570.2943	593.3443	627.0369	636.9348	648.9266			
	A'/4.9914	A"/0.0202	A'/ 0.0354	A"/1.0775	A'/7.8249	A'/4.1300			
	669.6809	681.0411	696.1842	701.7075	707.3209	727.2662			
	A'/4.0790	A"/1.1907	A"/1.1429	A'/0.8162	A'/ 8.6002	A'/7.1827			
	988.8308	1016.5220	1043.7462	1047.5849	1073.8340	1080.6475			
1,2,4	A"/ 0.0364	A'/ 3.1124	A'/ 38.5320	A"/ 0.0990	A"/ 0.0689	A'/ 2.9776			
$C_{3}D_{10}\Pi_{13}$	1119.6916	1225.9424	1230.7042	1295.7180	1346.4617	2701.3161			
	A"/ 0.0609	A'/ 5.7296	A'/ 8.7442	A'/ 2.5334	A" /	A'/ 6.8794			
	2724.0410	2724.4429	2732.3875	2736.7820	2745.4842	2749.8298			
	A"/ 12.4297	A'/ 5.4876	A"/ 6.8674	A'/ 12.3900	A'/ 30.4504	A"/ 2.8957			
	2753.4858	2768.3561	2768.8441	3181.0986	3191.0105	3221.8287			
	A'/ 17.4279	A"/ 37.0640	A'/ 7.5813	A"/ 5.5214	A'/ 30.5460	A'/ 31.7804			

fr	équences (W	⁷ i en cm ⁻¹) et]	l'intensité IR	en Km/mol)	B3LYP (6-31	G (d,p))
	133.8070	326.8766	365.4068	393.9748	412.7711	460.9208
	12.2915	2.4830	0.7983	1.2040	0.5935	1.4157
	472.1294	508.2163	510.5655	540.9050	549.6097	562.5489
	472.1294	0.3697	0.9710	0.5813	0.4749	0.4246
	998.5635	1017.5601	1030.1274	1070.7702	1089.6757	1103.3153
1,2,7-	6.5354	9.1946	14.4282	5.6332	2.6778	3.7395
$C_3B_{10}H_{13}^+$	1166.5776	1186.2634	1197.0813	1360.4000	1367.0239	2719.9849
	5.8242	4.5741	4.5365	13.3144	8.1562	7.5873
	2738.5583	2742.8238	2748.3973	2753.1275	2753.5211	2755.4828
	9.6983	10.9581	17.8634	16.2820	7.5259	6.9045
	2761.8193	2766.2417	2792.9117	3192.4544	3202.0717	3203.7159
	27.4064	21.4173	13.4488	9.3930	29.5310	28.0109

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G (d,p))									
	197.8726	253.4667	295.0204	386.5830	399.8110	422.5255			
	2.7659	0.2388	2.8622	0.6782	0.4635	0.9227			
	984.0629	1013.2785	1045.1114	1073.6124	1083.7744	1110.1736			
	3.8569	9.9117	12.1113	3.3759	3.2085	4.9353			
134-	1121.9948	114.8079	1206.4732	1333.3937	1374.2383	2713.4336			
$C_2 B_{10} H_{12}^+$	9.4913	76.5491	9.5233	3.9000	9.5044	3.9531			
03010113	2717.5762	2724.7291	2743.4644	2746.6455	2754.3545	2757.2604			
	9.5530	11.5836	13.6267	21.9961	27.0547	9.6061			
	2764.2473	2770.1093	2778.7576	3197.8885	3210.3470	3214.9003			
	29.4326	12.7341	12.7341	8.7039	29.8577	32.9735			

fréquences (W _i en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G (d,p))									
	898.0841	906.2684	918.2456	928.0351	930.9484	933.7117			
	0.4129	8.6330	10.8879	1.0249	1.5390	1.0609			
	998.9508	1008.3043	1050.6266	1081.2611	1090.3960	1113.4929			
1,3,6-	8.6870	8.6786	7.5560	2.1337	17.9553	6.8077			
	1166.8867	1189.2150	1198.4120	1340.4148	1363.3734	2728.2418			
$C_{3}D_{10}\Pi_{13}$	14.1458	6.8579	4.3465	3.4921	15.7621	4.7757			
	2731.3999	2744.2672	2745.9377	2748.3645	2759.9304	2763.6664			
	8.9016	7.9719	6.7175	22.6287	12.6154	19.8085			
	2766.7496	2772.1823	2777.2638	3192.2596	3203.9953	3213.9717			
	22.2736	16.6838	17.4623	10.8596	26.7951	23.4576			

fré	quences (W _i	en cm ⁻¹) et l	'intensité IR	en Km/mol)	B3LYP (6-3	81G (d,p))
	171.8356	280.3956	379.4879	398.3958	407.8337	463.1774
	8.6139	3.3339	1.1627	1.9086	0.2667	0.4832
	577.4446	586.7734	613.5636	634.3581	659.0857	672.6664
	0.6731	1.7334	1.8702	634.3581	2.3388	1.7380
	9 37.735	952.9280	961.7134	970.4571	972.9823	984.196
1,3,13-	34.8080	1.0321	0.2475	1.1755	2.6343	3.5109
$C_{3}B_{10}H_{13}^{+}$	998.8278	1008.3326	1050.7960	1081.3102	1090.5267	1113.4431
0 10 10	8.6537	8.6851	7.5422	2.3357	17.9068	6.7034
	1166.5150	1188.9979	1198.5996	1339.6663	1363.6422	2728.1181
	14.1234	6.9432	4.3405	3.5131	15.7302	4.7813
	2731.2600	2744.3476	2746.0015	2748.4325	2760.0396	2763.7274
	8.9152	7.9261	6.7061	22.7017	12.5172	20.0898
	2766.7278	2772.2200	2777.3048	3192.1873	3203.9153	3214.0994
	22.1571	16.6980	17.3784	10.8390	26.7729	23.4536

L'analyse des résultats du tableau (II.14) montre que les fréquences des six isomères sont réelles, ceci indique qu'ils correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H et C-H, obtenues dans nos calculs pour les isomères du cluster $\overline{C_3B_{10}H_{13}}^+$, sont respectivement situés dans les intervalles [2600cm⁻¹, 2800 cm⁻¹] et [3100cm⁻¹, 3250cm⁻¹], la déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1500 cm⁻¹.

La figure (II.18) représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour le carborane $C_3B_{10}H_{13}^+$ avec les six isomères obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p).





D'après L'analyse de la figure (II.18), qui porte les spectres théoriques des fréquences de vibration IR des isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$, nous avons remarqués que les pics les plus intense correspondent à la déformation de la cage et situés aux valeurs inferieur a 500 cm⁻¹ pour la majorité des isomères, concernant les pics correspondant a l'élongations des liaisons B-H sont situés a la région de 2500 cm⁻¹ avec une intensité importante. Les valeurs supérieur a 3000 cm⁻¹ rassemblent les pics d'élongation des liaisons C-H.

II.3.3.4 L'analyse des charges de Mulliken

Tab.II.16: Charges nettes de Mulliken des isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}$ +obtenues
en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

1,2	$2,3-C_3B_{10}H_{13}$	1,2,4	$4-C_{3}B_{10}H_{13}$	1,2,	7- $C_3 B_{10} H_{13}$
atomas	B3LYP/	atomas	B3LYP/	Atomas	B3LYP/
atomes	6-31(d,p)	atomes	6-31(d,p)	Atomes	6-31(d,p)
1 C	-0.149164	1 C	-0.183836	1 C	-0.200272
2 C	-0.232072	2 C	-0.183836	2 C	-0.186957
3 C	-0.233939	3 B	0.105987	3 B	0.086882
4 B	0.069804	4 C	-0.333586	4 B	0.047505
5 B	0.067194	5 B	0.019776	5 B	0.002221
6 B	0.036335	6 B	0.105987	6 B	0.062291
7 B	0.016889	7 B	0.035910	7 C	-0.342996
8 B	0.039392	8 B	0.052356	8 B	0.087119
9 B	0.018280	9 B	0.019776	9 B	-0.019494
10 B	0.010016	10 B	0.035910	10 B	0.067879
11 B	0.009496	11 B	-0.033232	11 B	0.023304
12 B	0.041639	12 B	0.052356	12 B	0.061348
13 B	0.040598	13 B	0.028876	13 B	0.016578
1		1			

1,3,4-0	$C_3B_{10}H_{13}$	1,3,6-	$C_{3}B_{10}H_{13}$	1,3	,13- $C_3B_{10}H_{13}$
atomes	B3LYP/ 6-31G(d,p)	atomes	B3LYP/ 6-31G (d,p)	atomes	B3LYP/ 6-31G (d,p)
1 C	-0.211244	1 C	-0.220923	1 C	-0.185963
2 B	0.079335	2 B	0.094571	2 B	0.051923
3 C	-0.162520	3 C	-0.186058	3 C	-0.221823
4 C	-0.309036	4 B	0.058218	4 B	0.016048
5 B	-0.018134	5 B	-0.011051	5 B	-0.010784
6 B	0.060636	6 C	-0.319347	6 B	0.040180
7 B	0.046461	7 B	0.016580	7 B	0.058649
8 B	0.097152	8 B	0.051186	8 B	0.094577
9 B	0.044879	9 B	0.066800	9 B	0.033750
10 B	0.047612	10 B	0.058655	10 B	0.058750
11 B	-0.006452	11 B	0.034308	11 B	0.066996
12 B	0.021437	12 B	0.015622	12 B	0.015731
13 B	0.030989	13 B	0.040198	13 C	-0.319387

A partir des résultats du tableau (II.15), il est clair que les trois atomes de carbone de l'isomère 1,3,13- $C_3B_{10}H_{13}^+$ 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 [21]. Tandis que, dans le cas des autres isomères les trois atomes de carbone possèdent également des charges négatives, mais ils sont légèrement inférieures à celles des atomes de carbone de l'isomère 1,3,13- $C_3B_{10}H_{13}^+$, concernant l'isomère 1,2,4- $C_3B_{10}H_{13}^+$ qui est le moins stable, dans cet isomère , l'atome de carbone C_4 occupe la position axiale, cette situation augmente la répulsion entre cet atome et les autres atomes de bore qui portent des charge de même signe, ainsi que les deux atomes de carbone sont adjacents et possèdent des charges de même signe ce qui augmente la répulsion mutuelle entre eaux (figure (II.17)).



II.3.3.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :



La comparaison entre les niveaux énergétiques des isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$, ainsi que, leurs écarts énergétiques HOMO-LUMO, sont aussi examinés à partir des diagrammes orbitalaires moléculaires représentés sur la figure (II.19).

Nous remarquons que les écarts énergétiques HOMO- LUMO sont important pour tous les isomères, ainsi qu'une similitudes est remarquable entre ces diagrammes, concernant la réactivité chimiques, nous constatons que les isomères étudiés peuvent être des oxydants à l'exception de l'isomère 1,2,4- $C_3B_{10}H_{13}^+$ qui possède un écart énergétique LUMO-LUMO+1 court parapport au autre . La localisation des orbitales HOMO-LUMO est montrée sur la figure (II.20).



Fig.II.20: localisation des orbitales **HOMO- LUMO** pour les différents isomères du cluster $C_3B_{10}H_{13}^+$ obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G (d,P).

Bibliographies

- Huheey, J. E. Keither, E. A. Keither, R. L. Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity, 4th ed Harper Collins: New York, 1993.
- [2] M. Phil. Farooq Ahmad Kiani. Thèse de doctorat université Ruprecht-Karls-Heidelberg
- [3] For example, M. F. Hawthorne. Acc. Chem. Res. 1, 281 ,1968, J. Organometal. Chem. 100, 97,1975.
- [4] For example, R. N. Grimes. Chem. Rev. 92, 251 ,1992, Appl. Organometal. Chem. 10, 209 ,1996.
- [5] First example: G. B. Dunks, M. M. McKown, M. F. Hawthorne. J. Am. Chem. Soc. 93, 2541,1971.
- [6] L. D. Brown and W. N. Lipscomb. Inorg. Chem. 16, 2989, 1977.
- [7] R. v. R. Schleyer, K. Najafian, A. M. Mebel. Inorg. Chem. 37, 6765 ,1998.
- [8] A.S. F. Boyd, A. Burke, D.Ellis, D.Ferrer, B. T. Giles, M. A. Laguna1, R. McIntosh, S. A. Macgregor, D. L. Ormsby2, G. M. Rosair, F. Schmidt, N. M. M. Wilson, and A. J. Welch, Pure Appl. Chem., 75. No. 9, 1325–1333,2003.
- [9] T. L. Heying, J. W. Ager. S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein.M. Hillman.R. J. Polak and J. W. Szymanski. Inorg. Chem, 2, 1089,1963
- [10] (a) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, J. Chem. Soc. Chem. Comm, 60. (b) R,1987.
 Fournier, S.B. Sinnott, E. Deprison, J. Chem . Phys, 97, 4149, 1962 .(c) K.
 Raghavachari, J. Chem. Phys, 84, 5672,1986. (d) A. A. Shvartsburg, B. Lui, M. F.
 Jarrold, J. Chem .phys, 112, 4517,2000.
- [11] L. Deng, Z. Xie Coordination Chemistry Reviews, 251, 2452–2476,2007.
- [12] First example: G. B. Dunks, M. M. McKown, M. F. Hawthorne. J. Am. Chem. Soc. 93, 2541,1971.
- [13] First example: K. Chui, H.-W. Li, Z. Xie. Organometallics 19, 5447 ,2000.
- [14] First example: R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. J. Am. Chem. Soc. 112, 4962 ,1990.
- [15] First example: R. Khattar, C. B. Knobler, S. E. Johnson, M. F. Hawthorne. Inorg. Chem. 30, 1970,1991.
- [16] First example: Z. Xie, C. Yan, Q. Yang, T. C. W. Mak. Angew. Chem., Int. Ed. 38, 1761,1999.

- [17] (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.
- [18] (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.
- [19] (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.
- [20] (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.
- [21] (a) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, J. Chem. Soc. Chem. Comm, 1987, 60. (b) R. Fournier.



Introduction

Depuis longtemps les complexes organométalliques sont l'objet des recherches scientifique cela justifiée par la grande diversité de leurs différents domaines d'application, dans tous les domaines de la chimie, la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique. La synthèse organique (molécules bioactives, nouveaux matériaux organiques tels que les semi-conducteurs organiques, cristaux liquides. [1-2–3]. Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, dans l'industrie. Dans le domaine de la luminescence ils sont aujourd'hui omniprésents : de l'éclairage aux écrans de télévisions ou d'ordinateurs, du domaine médicale à celui des télécommunications [4-5].

III.1 Etude théorique et comparative du complexe $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$

Le complexe $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$ a été synthétisé au niveau du laboratoire d'ingénierie et sciences des matériaux avenacés (ISMA) de l université de Khenchela . La structure de ce complexe a été réalisée par des méthodes directes avec l'utilisation du programme SIR2004 [6]. L'affinement de la structure du complexe motionné faite par la technique des moindres carrés de matrice complète sur F2, y compris toutes les réflexions avec le programme SHELXL-1997 [7]. Les deux programmes utilisée sont disponible dans le package de WinGX [8]. Par la suite la visualisation de la structure du complexe a été réalisée à l'aide des programmes ORTEP 3 [9] et MERCURY [10]. Les analyses ont été réalisées par le programme PLATON [11]. Enfin une étude théorique à été effectue à laide des calculs quantique avec l'utilisation du programme Gaussian 09 [12] au moyen des ressources fournies par GridChem Science Gateway [13]. GaussView 5.08 [14] a été utilisé pour la visualisation de la structure et la simulation des spectres de vibration. La détermination des différents paramètres géométriques du complexe mentionné on utilisent la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d, p) et Lanl2dz. Les calculs sont effectués a l'état gazeux. Un calcul vibrationnel par la même méthode [15-16]. À été effectué pour déterminer le spectre infrarouge de ce complexe. Les résultats théoriques sont examinés et comparés avec les résultants expérimentaux. Le facteur de la symétrie à été imposé pour voire son effet sur les différents résultats.

III.1.1 optimisations de géométrie

Un calcul d'optimisation de géométrie a été effectué sur le complexe $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$ au moyen de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ.

Les Tableaux (III.1) et (III.2) résument les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström et angles en degré) du complexe motionné et déterminé avec les différentes bases.

Tab.III.1. Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexeMn(II) en méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Distances	Exp	Calc	Calc	Distances	Exp	Calc	Calc
		Sym C _{2v}	Sym C ₁			Sym C _{2v}	Sym C ₁
Mn-N ₂	2.254	2.295	2.196	N ₈ -C ₁₃	1.331	1.358	1.365
Mn-N ₃	2.210	2.260	2.265	N ₉ -C ₁₄	1.243	1.307	1.308
Mn-N ₄	2.289	2.295	2.313	N ₁₀ -C ₁₄	1.317	1.405	1.297
Mn-N ₇	2.292	2.311	2.303	$C_{14}-C_{13}$	1.498	1.476	1.481
Mn-N ₈	2.225	2.261	2.256	C ₁₀ -C ₉	1.413	1.406	1.441
Mn-N ₉	2.239	2.311	2.139	C_{10} - C_{11}	1.353	1.415	1.474
N_2-C_1	1.260	1.314	1.362	C_{12} - C_{13}	1.391	1.406	1.425
N ₃ -C ₂	1.334	1.364	1.362	C ₃ -C ₄	1.373	1.412	1.399
N ₃ -C ₆	1.326	1.364	1.359	C ₄ -C ₅	1.397	1.412	1.424
N ₁ -C ₁	1.331	1.392	1.351	C ₅ -C ₆	1.375	1.408	1.408
N ₄ -C ₇	1.251	1.314	1.339	N ₅ -O ₂	1.422	1.444	1.387
N ₅ -C ₇	1.336	1.392	1.370	N ₁ -O ₁	1.464	1.444	1.404
N ₆ -C ₈	1.330	1.405	1.350	N ₆ -O ₃	1.433	1.411	1.450
N ₇ -C ₈	1.260	1.307	1.296	N ₁₀ -O ₄	1.454	1.411	1.421
N ₈ -C ₉	1.317	1.358	1.341				

Angels	Exp	Calc	Calc	Angels	Exp	Calc	Calc
		Sym C _{2v}	Sym C ₁			Sym C _{2v}	Sym C ₁
N ₂ -Mn-N ₃	071.39	078.58	075.90	$Mn - N_3 - C_2$	120.20	119.33	121.30
N ₂ -Mn-N ₄	142.11	147.17	149.20	$Mn - N_3 - C_6$	120.40	119.33	120.09
N ₂ -Mn-N ₉	093.01	092.17	091.50	Mn –N ₄ -C ₇	116.50	116.11	117.21
N ₂ -Mn-N ₈	109.00	101.41	108.70	$C_1 - C_2 - N_3$	111.80	109.50	110.50
N ₂ -Mn-N ₇	098.84	092.17	090.40	$N_3 - C_6 - C_7$	112.40	109.50	108.59
N ₃ -Mn-N ₄	070.89	078.58	077.40	$Mn - N_9 - C_{14}$	118.80	115.13	114.15
N ₃ -Mn-N ₇	105.75	101.06	102.60	$Mn - N_8 - C_{13}$	118.60	118.83	119.03
N ₃ -Mn-N ₈	176.11	180.00	170.90	Mn –N ₈ -C ₉	120.60	118.83	120.73
N ₃ -Mn-N ₉	112.44	101.06	100.16	$Mn - N_7 - C_8$	118.10	115.13	117.33
N ₄ -Mn-N ₇	094.63	092.17	93.30	$C_{14} - C_{13} - N_8$	113.00	110.03	111.09
N ₄ -Mn-N ₈	108.87	101.41	102.10	$N_8 - C_9 - C_8$	113.30	110.03	111.93
N ₄ -Mn-N ₉	097.90	092.17	098.40	$C_2 - C_3 - C_4$	118.70	118.14	117.10
N ₇ -Mn-N ₈	070.37	078.93	078.10	$C_3 - C_4 - C_5$	119.30	120.60	119.99
N ₇ -Mn-N ₉	141.81	147.87	141.90	$C_6 - N_3 - C_2$	119.40	121.32	120.52
N ₈ -Mn-N ₉	071.44	078.93	074.50	$C_{13} - N_8 - C_9$	120.70	122.33	123.03
$Mn - N_2 - C_1$	117.90	116.11	128.01	$C_{12} - C_{11} - C_{10}$	122.20	121.03	120.93

Tab.III.2. Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe Mn(II) obtenus alaide de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Les Tableaux (III.1) et (III.2) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe Mn(L)2+2,2(ClO4)-]. L'analyse des résultats de ces tableaux montre qu'il existe un très bon accord entre les résultats expérimentaux et celles obtenus a l'aide des calculs théoriques. Il ressort clairement que les paramètres géométriques expérimentaux sont légèrement plus inferieur que les paramètres obtenus théoriquement ceci est due que les résultats expérimentaux sont déterminés a l'état solide par contre les paramètres théorique sont calcules a l'état gazeux, ou la plus grande différences entre les paramètres de la structure optimisée et celles déterminés par la diffraction des rayons X pour les longueurs de liaisons et les angles pour les deux symétrie C2V et C1 ,sont Respectivement 0,05 Å et 0,1 Å (Mn-N) et 11,38°, 12,28 °(N-Mn-N) .La structure moléculaire optimisée et les graphes de distribution

entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles sont présentés sur les figures (III.1) et (III.2) respectivement.



Fig.III.1 structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$





Fig.III.2Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du
complexe $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$ avec les deux symétries C_{2V} et C_1 .

L'analyse des résultats de la figure (III.2) confirme l'existence d'un très bon accord entre les résultants expérimentaux et théorique ce résultat est justifié avec les valeurs de la constant de corrélation (\mathbb{R}^2) pour les deux symétries C2V et C1 qui est égal (0.992, 0.985) pour les distances interatomiques et (0.937, 0.97) pour les angles respectivement.

III.1.2 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectués sur le complexe $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$ a l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ.

Le Tableau (III.3) résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration théoriques des fréquences les plus intenses.

Tab.III.3. Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe en symétrie C_{2V} .

Les mo	Les modes de vibrations des fréquences les plus intense (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR									
en km/mol) en méthode DFT/UB3LYP /(LANL2DZ)										
Co	378.5142	399.3867	677.6826	703.7008	791.7530	966.6227				
mp	B2/ 242.37	A1/ 117.102	B1/ 1026.20	B2/ 939.89	B2/ 706.10	B1/2621.14				
lex	1020.8931	1120.7835	1186.8412	1432.3873	1433.1458	1534.6395				
e	B2/2171.0	B1/ 1259.50	B2/1473.84	B2/ 484.52	B1/ 838.76	B1/435.9399				
	1549.4604	3243.5034	3244.1529	3252.3703	3254.1689	3262.0458				
	B2/ 369.71	A1/ 3.1349	A1/ 3.2745	B2/ 12.385	B1/23.150	A1/ 30.0865				
	3262.6334	3430.1912	3433.6312							
	A1/ 17.076	B1/129.014	B2/ 250.625							

Le tableau (III.3) présente les fréquences des modes de vibration théorique les plus intense du complexe a basse de Mn(II). L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des différentes liaisons sont données comme suit: vNH (3430 et 3433 cm⁻¹), vCH (3244 - 3252 cm⁻¹), vN = O (1534 cm⁻¹), vC = N et vC = C (1120 cm⁻¹), vC = N dans la pyridine (966,62 cm⁻¹), vMn-N (677 et 399,39 cm⁻¹).

En ce qui concerne les valeurs des fréquences théoriques de vibration, elles sont toutes réelles indiquant que ce complexe corresponde à un état stationnaire ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle.

III.1.3 Spectre théorique des fréquences de vibration IR

La figure (III.3) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ



Fig.III.3Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$ avec la symétrie C_{2V} en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).

La figure (III.3) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR d'âpres l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui indique que la structure optimisée correspond à un l'état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle.

Les pics les plus intense correspondent aux élongation des liaisons azote –carbone (C-N), avec une intensité moins importantes pour les pics correspondant aux élongations des autres liaisons carbone –hydrogéna (C-H) et carbone – carbone (C-C).

III.1.4 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les diagrammes des orbitales moléculaires du complexe $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$ et leurs localisation sont figures dans la figure ci-dessus.

Le diagramme des orbitales moléculaires (OM) et leurs énergies, en particulier les orbitales moléculaires frontalières (FOM) jouent un rôle très important dans la détermination des propriétés moléculaires (la réactivité chimique). Nous présentons Les diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires HOMO-2 vers LUMO + 2 sur la [figure III.4].



Fig.III.4Diagramme énergétique des orbitale moléculairedu complexe à basedu Mn (II).

D'après l'analyse des diagrammes des orbitales moléculaires obtenus à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ qui sont montrés sur la figure (III.4). Nous remarquons une augmentation notable de l'énergie de l'orbitale HOMO(β) parapport a l'énergie de la HOMO (α), aussi les orbitales moléculaires HOMO-1(β) et HOMO(β) sont bien séparées par comparaison avec les (OM) alpha. Cependant une diminution de l'énergie de la LUMO(β) est enregistrée. Concernant la localisation des'orbitales moléculaires occupées et les'orbitales moléculaires vacantes

du complexe a base de manganèse sont concentrés sur l'atome métallique et les atomes d'azote des ligands. Les gaps énergétiques HOMO-LUMO est de 2,236 eV et 1,06 eV pour les deux spin orbitales spin orbitale alpha et spin orbitale beta respectivement.

III.2 Etude théorique du complexe $[Fe(L)_2]^{+2}$

III.2.1 Introduction

Le complexe $[Fe(L)_2]^{+2}$ est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectues a laide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminés les paramètres géométriques et pour voire la stabilité de ce complexe en suite l'effet de la substitution du métal Mn par Fe sur toutes les propriétés qu'on a vue pour le complexe a base de manganèse. La substitution du métal Mn par Fe est fondée sur le concepte de l'analogie isolobale.

III.2.2 Optimisations de géométrie

Les calculs sont effectués sur le complexe $[Fe(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$ en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.4) résume les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe $[Fe(L)_2]^{+2}$.

Distances	Exp	Calc	Calc	distances	Exp	Calc	Calc
		Sym C _{2v}	Sym C ₁			Sym C _{2v}	Sym C ₁
Fe-N ₂	2.254	2.03748	2.196	N ₈ -C ₁₃	1.331	1.36455	1.365
Fe -N ₃	2.210	1.93125	2.265	N ₉ -C ₁₄	1.243	1.50078	1.308
Fe -N ₄	2.289	2.03748	2.313	N ₁₀ -C ₁₄	1.317	1.30123	1.297
Fe -N ₇	2.292	2.03753	2.303	$C_{14}-C_{13}$	1.498	1.46891	1.481
Fe -N ₈	2.225	1.93128	2.256	C ₁₀ -C ₉	1.413	1.40696	1.441
Fe -N ₉	2.239	2.03753	2.139	C_{10} - C_{11}	1.353	1.41145	1.474
N_2-C_1	1.260	1.29084	1.362	C_{12} - C_{13}	1.391	1.40696	1.425
N ₃ -C ₂	1.334	1.36454	1.362	C ₃ -C ₄	1.373	1.41145	1.399
N ₃ -C ₆	1.326	1.36454	1.359	C ₄ -C ₅	1.397	1.41145	1.424
N ₁ -C ₁	1.331	1.30121	1.351	C ₅ -C ₆	1.375	1.40696	1.408
N ₄ -C ₇	1.251	1.29084	1.339	N ₅ -O ₂	1.422	1.40500	1.387
N ₅ -C ₇	1.336	1.30121	1.370	N ₁ -O ₁	1.464	1.40500	1.404
N ₆ -C ₈	1.330	1.30123	1.350	N ₆ -O ₃	1.433	1.40501	1.450
N ₇ -C ₈	1.260	1.27078	1.296	N ₁₀ -O ₄	1.454	1.40501	1.421

Tab.III.4.Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe
Fe(II) en méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angles	Exp	Calc	Calc	Angles	Exp	Calc	Calc
		Sym C _{2v}	Sym C ₁			SymC _{2v}	Sym C ₁
No- Fe -No	071 30	83 / 79	075.90	Fe -Na-Ca	120.20	119.087	121 30
112-10-113	0/1.57	05.777	075.70	10-103-02	120.20	117.007	121.50
N ₂ - Fe -N ₄	142.11	166.98	149.20	$Fe - N_3 - C_6$	120.40	119.087	120.09
N ₂ - Fe -N ₉	093.01	90.742	091.50	$Fe - N_4 - C_7$	116.50	44.6281	117.21
N ₂ - Fe -N ₈	109.00	96.521	108.70	$C_1 - C_2 - N_3$	111.80	113.178	110.50
N ₂ - Fe -N ₇	098.84	90.736	090.40	$N_3 - C_6 - C_7$	112.40	113.178	108.59
N ₃ - Fe -N ₄	070.89	83.479	077.40	Fe -N ₉ -C ₁₄	118.80	109.224	114.15
N ₃ - Fe -N ₇	105.75	96.528	102.60	$Fe - N_8 - C_{13}$	118.60	119.084	119.03
N ₃ - Fe -N ₈	176.11	180.00	170.90	Fe –N ₈ -C ₉	120.60	119.084	120.73
N ₃ - Fe -N ₉	112.44	96.528	100.16	Fe –N ₇ -C ₈	118.10	109.224	117.33
N ₄ - Fe -N ₇	094.63	90.742	93.30	$C_{14} - C_{13} - N_8$	113.00	113.179	111.09
N ₄ - Fe -N ₈	108.87	96.521	102.10	$N_8 - C_9 - C_8$	113.30	113.176	111.93
N ₄ - Fe -N ₉	097.90	90.736	098.40	$C_2 - C_3 - C_4$	118.70	126.366	117.10
N ₇ - Fe -N ₈	070.37	83.472	078.10	$C_3 - C_4 - C_5$	119.30	120.600	119.99
N ₇ - Fe -N ₉	141.81	166.94	141.90	$C_6 - N_3 - C_2$	119.40	121.824	120.52
N ₈ - Fe -N ₉	071.44	83.472	074.50	$C_{13} - N_8 - C_9$	120.70	121.821	123.03
$Fe - N_2 - C_1$	117.90	109.26	128.01	C ₁₂ –C ₁₁ -	122.20	120.599	120.93
				C ₁₀			

Tab.III.5. Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe Fe(II) obtenus a laide
de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Les tableaux (III.4) et (III.5) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe $[Fe(L)_2]^{+2}$, L'analyse des résultats de ces tableaux montre que les distances fer – azote sont légèrement plus courte par rapport aux distances manganèse –azote, ces résultats sont en très bon accord avec les résultats obtenus a l'aide des calculs théorique et les résultats de la littérature [17]. Concernant les angles et les angles de torsions, nous remarquons que les valeurs obtenues pour le complexes a base du fer sont très proches de celles du complexe a base du manganèse. Donc la substitution du manganèse par le fer n'pas d'effet sur la stéréochimie du complexe. La structure moléculaire optimisée est présenté sur la figure (III.5).



Fig.III.5 structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}FeN_{10}O_4]^{2+}$ obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

III.2.3 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectués sur le complexe $[Fe(L)_2]^{+2}$ a l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le Tableau 3 résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration.

Tab.III.6. Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe a base du fer en symétrie C_{2V.}

	Fréquences les plus intense										
	(Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) B3LYP (LANL2DZ)										
Ĵ	Co	534.6587	534.6762	625.0383	625.0539	1022.3351	1022.3565				
H.	mp	B/111.866	B/ 111.8766	B/ 192.4178	B/192.3981	B/358.8641	B/ 358.8576				
·Εα	lex	1063.0258	1221.1723	1234.8258	1234.8415	1306.9592	1679.1140				
Ż	P	A/139.909	A/ 108.6289	B/ 207.2356	B/207.2708	A/397.8326	A/112.4817				
Þ		3252.2635	3252.2700	3260.3510	3393.6553	3394.3974	3394.4685				
-13		B/ 16.7468	B/ 16.7467	A/ 49.4018	A/ 47.8712	B/ 66.6636	B/ 66.6510				
		3622.7570	3622.7920	3623.5214							
		B/915.336	B/ 915.2999	A/ 12.8581							

Le tableau (III.6) présente les fréquences des modes de vibration théorique les plus intense du complexe a basse de fer. L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des déférentes liaison sont données comme suit: vNH (3252.2 et 3622.7 cm⁻¹), vCH (3623.5 - 3394.4 cm⁻¹), vN = O (1234.8 cm⁻¹), vC = N et

vC = C (1221.1 cm-1), vC = N dans la pyridine (1022.33 cm⁻¹), vFe-N (625.05 et 625.03 cm⁻¹). Tandis que toutes les valeurs sont réels indiquent que le complexe présente un état stationnaire.

III.2.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR:

La figure (III.6) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en method DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.



Fig.III.6Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe $[C_{14}H_{18}FeN_{10}O_4]^{2+}$ avec la symétrie C_{2V} en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ)

Le spectre théorique des fréquences de vibration IR est présenté sur la figure (III.6) d'après l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui indique que la structure optimisée correspond à un état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle. Les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons azote –hydrogène (N-H), carbone –hydrogène (C-H) et carbone – carbone (C-C).

III.2.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires, l'écart énergétiques HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM et les diagrammes orbitalaires moléculaires de $HOMO^{-2}$ à LUMO $^{+2}$ sont présentés sur la figure (III.7).

L'analyse de la figure (III.7) montre que le complexe a base du fer est stable, cette stabilité est justifié par les écarts énergétiques (HOMO-LUMO) α et (HOMO-LUMO) β

importants qui sont de l'ordre de 4.194 eV et 2.209 eV respectivement. Une stabilisation est notable du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) β

ce qui diminué l'écart énergétique (HOMO-LUMO) β ceci due a l'électronégativité élevé de l'atomes d'azote parapport aux autre atomes du complexe puisque cette orbitale LUMO localisée sur les atomes d'azote du complexe. Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, paraillaurs les OM vacants sont de caractère antiliant. Le Diagramme des orbitales moléculaires α -spin et β - Spin du complexe [C₁₄H₁₈FeN₁₀O₄]²⁺ obtenus en méthode DFT / UB3LYP au niveau LanL2DZ est représenté sur la figure (III.7).



Fig.III.7 Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe à base du Fe (II).

III.3 Etude théorique du complexe [Cr(L)₂]⁺

III.3.1 Introduction

Le complexe $[Cr(L)_2]^+$ est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminés les paramètres géométriques et pour voire la stabilité de ce complexe en suite l'effet de la substitution du métal Mn par Cr sur toutes les propriétés qu'on a vue pour le complexe a base de manganèse. La substitution du métal Mn par Cr fondée sur le concepte de l'analogie isolobale.

III.3.2 Optimisations de géométrie

Les calculs sont effectués sur le complexe $[Cr(L)_2]^+$ en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.7) résume les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe $[Cr(L)_2]^+$

Distances	Exp	Calc	distances	Exp	Calc
		Sym C _{2v}			Sym C _{2v}
Cr-N ₂	071.39	2.05945	N ₈ -C ₁₃	1.331	1.35894
Cr -N ₃	142.11	2.00150	N ₉ -C ₁₄	1.243	1.34016
Cr -N ₄	093.01	2.05945	N ₁₀ -C ₁₄	1.317	1.38639
Cr -N ₇	109.00	2.03408	C ₁₄ -C ₁₃	1.498	1.47547
Cr -N ₈	098.84	2.02164	C ₁₀ -C ₉	1.413	1.40392
Cr -N ₉	070.89	2.03408	C ₁₀ -C ₁₁	1.353	1.41208
N_2-C_1	105.75	1.32635	C ₁₂ -C ₁₃	1.391	1.41208
N ₃ -C ₂	176.11	1.36716	C ₃ -C ₄	1.373	1.41222
N ₃ -C ₆	112.44	1.36716	C ₄ -C ₅	1.397	1.41222
N ₁ -C ₁	094.63	1.45383	C ₅ -C ₆	1.375	1.40850
N_4-C_7	108.87	1.32635	N ₅ -O ₂	1.422	1.27448
N ₅ -C ₇	097.90	1.45383	N ₁ -O ₁	1.464	1.27448
N ₆ -C ₈	070.37	1.38639	N ₆ -O ₃	1.433	1.28515
N_7-C_8	1.260	1.34016	N ₁₀ -O ₄	1.454	1.28515

Tab.III.7. Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe abase du Crome en méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Tab.III.8.	Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe Fe(II) obtenus a laide
	de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angles	Exp	Calc Sym Ca	Angles	Exp	Calc Sym Ca
		Sym C _{2v}			
N_2 - Cr - N_3	071.39	77.47667	$Cr - N_3 - C_2$	120.20	119.19194
N_2 - Cr - N_4	142.11	154.95333	$Cr - N_3 - C_6$	120.40	119.19194
N_2 - Cr - N_9	093.01	92.65924	$Cr - N_4 - C_7$	116.50	115.61965
N_2 - Cr - N_8	109.00	102.52333	$C_1 - C_2 - N_3$	111.80	111.04253
N ₂ - Cr -N ₇	098.84	92.65924	N ₃ -C ₆ -C ₇	112.40	111.04253
N ₃ - Cr -N ₄	070.89	77.47667	$Cr - N_9 - C_{14}$	118.80	116.75310
N ₃ - Cr -N ₇	105.75	102.35490	$Cr - N_8 - C_{13}$	118.60	118.98783
N ₃ - Cr -N ₈	176.11	180.00000	Cr –N ₈ -C ₉	120.60	118.98783
N ₃ - Cr -N ₉	112.44	102.35490	Cr – N ₇ -C ₈	118.10	116.75310
N ₄ - Cr -N ₇	094.63	92.65924	$C_{14} - C_{13} - N_8$	113.00	111.08753
N_4 - Cr - N_8	108.87	102.52333	N ₈ -C ₉ -C ₈	113.30	111.08753
N ₄ - Cr -N ₉	097.90	92.65924	$C_2 - C_3 - C_4$	118.70	118.33415
N ₇ - Cr -N ₈	070.37	77.64510	$C_3 - C_4 - C_5$	119.30	120.62153
N ₇ - Cr -N ₉	141.81	155.29020	$C_6 - N_3 - C_2$	119.40	121.61612
N ₈ - Cr -N ₉	071.44	77.64510	$C_{13} - N_8 - C_9$	120.70	122.02434
$Cr - N_2 - C_1$	117.90	115.61965	$C_{12} - C_{11} - C_{10}$	122.20	120.76354

les résultats des paramètres géométriques du complexe $[Cr(L)_2]^+$ sont regroupés dans les tableaux (III.7) et (III.8). L'analyse des résultats de ces tableaux montre que les distances Crome – azote sont l'égerment plus courte parapport aux distances manganèse –azote, ces résultats sont en très bon accord avec les résultats obtenus a l'aide des calculs théorique et les résultats de la littérature [17]. Concernant les angles et les angles de torsions, nous remarquons que les valeurs obtenues pour le complexe à base du Crome sont très proches de celles du complexe à base du manganèse. Donc la substitution du manganèse par le crome n'pas d'effet sur la géométrie du complexe. La structure moléculaire optimisée est présenté sur la figure (III.8).



Fig.III.8structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}CrN_{10}O_4]^+$ obtenus en
méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

III.3.3 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectué sur le complexe $[Cr(L)_2]^+$ en symetrie C_{2v} a l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.9) regroupe les résultats concernant les fréquences des modes de vibration IR théoriques.

Tab.III.9. Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm⁻¹) et l'intensitéIR en km/mol) en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe a base du Cr en
symétrie C_{2V} .

Les	fréqu	iences	les	plus	intense	(Wi	en	cm ⁻¹) e	t l'in	tensité	IR	en	km/mol)
DF	DFT/UB3LYP (LANL2DZ)												
		38.556	8	58.64	435	171.20)43	226.7	705	240.86	646	25	1.9402
<u>,</u>		B1/120	0.12	B 1/1	175.93	B1/13	3.80	B 1/11	7.49	B1/33	7.13	B 1	/ 919.50
H	2	295.20	98	395.	3575	460.83	306	496.5	564	539.47	23	570).7731
		B2/228	8.35	B1/3	360.61	B2/30	94.53	B1/27	4.18	B1/434	49.93	B 1	/183.90
rN.	5	735.51	76	797.8	8542	841.88	312	843.2	753	889.19	04	100	57.98
D xe		B2/33	1.94	B 2/ 1	198.28	B2/85	54.02	B1/6	17.17	B1/18	1.33	B2	/ 2164.37
` _+		1135.5	967	1199	.3385	1205.9	92	1223.	7999	1249.7	607	120	55.8329
		B1/180	08.3	B 2/ 1	1453.36	B1/77	1.05	B 2/1	188.2	B1/47	4.19	B2	/ 409.33
		1288.2	.930	1395	.8565	1465.1	550	1532.	5259	3475.6	6055	352	20.7663
		B1/33	64.2	B 1/3	305.04	B1/12	23.38	B2/10	65.56	B2/23	2.33	B 1	/ 77.24

Les fréquences des modes de vibration théorique les plus intense du complexe a basse de fer sont présentées dans Le tableau (III.9). L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des déférentes liaison sont données comme suit: vNH (3475.61, 3476.82 et 3520.73 cm⁻¹), vCH (3253.53 - 3256.15 cm⁻¹), vN = O (1199.34 cm⁻¹), vC = N(1067.99 cm⁻¹) et vC = C (1249.76 cm⁻¹), vC = N dans la pyridine (843.28 cm⁻¹), vFe-N (496.56 et 539.47 cm⁻¹). Tandis que toutes les fréquences sont réels, ceci indique que le complexe présente un état stationnaire.

III.3.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR:

La figure (III.9) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.





Le spectre théorique des fréquences de vibration IR est présenté sur la figure (III.9) d'après l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui indique que la structure optimisée correspond à un état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle. Les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons crome –azote (Cr-N), azote –oxygène (N-O). Les pics correspondent aux élongations des liaisons carbone –hydrogène et azote –hydrogène possèdent une intensité moins importante et situées dans la région plus de 3000 cm-1

III.3.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires, l'écart énergétiques HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM et les diagrammes orbitalaires moléculaires de $HOMO^{-2}$ à LUMO $^{+2}$ sont présentés sur la figure (III.10).





L'analyse de la figure (III.10) montre que le complexe a base du crome présente une réactivité chimique très importante ceci est justifié par les écarts énergétiques (LUMO-LUMO₊₁) α et (LUMO-LUMO₊₁) β importants qui sont de l'ordre de 1.516 eV et 0.863 eV respectivement. donc le gain de deux électrons conduit a une stabilité du complexe.

Par ailleurs la perte d'un électron bas spin stabilise aussi le complexe, ce résultat est due que le gap énergétique (HOMO₋₁-HOMO) β est plus important que l'écart énergétique (HOMO-LUMO) β qui sont égal 1.186 eV et 0.423 eV respectivement. Concernant la localisation des OM occupés sont concentrés sur les atomes d'azote des deux ligands et l'atome métallique ce qui confirme l'existence de la liaison métal -ligand. Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, paraillaurs les OM vacants sont de caractère antiliant.

III.4 Etude théorique et comparative du complexe $[Ni(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$

Le complexe $[Ni(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$ a été synthétisé au niveau du laboratoire d'ingénierie et sciences des matériaux avenacés (ISMA) de l université de Khenchela [17-18]. La structure de ce complexe a été réalisée, affinée et visualisée par les mêmes techniques qui ont été utilisées pour le complexe $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$. par la suite une étude théorique à été effectué à l'aide des calculs quantique avec l'utilisation du programme Gaussian 09. GaussView 5.08 a été utilisé pour la visualisation de la structure et la simulation des spectres de vibration. La détermination des différents paramètres géométriques du complexe mentionné en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31 G (d, p) et Lanl2dz. Les calculs sont effectués à l'état gazeux. Un calcul vibrationnel par la même méthode a été effectué pour déterminer le spectre infrarouge de ce complexe. Les résultats théoriques sont examinés et comparés avec les résultants expérimentaux.

III.4.1 Optimisations de géométrie

Des calculs au moyen de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ ont été effectué pour optimisé la géométrie du complexe $[Ni(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^{-}]$.

La figure (III.11), les tableaux (III.10) et (III.11) regroupent la structure moléculaire optimisée et les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström et angles en degré) du complexe motionné.

CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type [M (L)2+2,2(ClO4)-] / M= Mn, Fe, Cr, Ni, Co, Cu



Fig.III.11 structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$

Distances	Exp	Calc	Liaison	Exp	Calc
Ni1-N1	2.094(2)	2.179	N4-C5	1.275(4)	1.309
Ni1-N2	1.979(4)	2.083	N5-C6_a	1.337(4)	1.371
Ni1-N4	2.102(3)	2.12	N5-C6	1.337(4)	1.334
Ni1-N5	1.981(40	2.155	N6-C5	1.354(5)	1.358
Ni1-N1_a	2.094(4)	2.202	N3-H1N3	0.8300	1.013
Ni1-N4-a	2.102(3)	2.118	N3-H2N3	1.0600	1.023
Cl1-O6	1.424(3)	1.527	N6-H1N6	0.9400	1.006
Cl1-O3	1.425(3)	1.512	N6-H2N6	0.9400	1.011
Cl1-O4	1.423(4)	1.494	C1-C2	1.468(4)	1.488
Cl1-O5	1.422(3)	1.481	C2-C3	1.381(5)	1.398
01-N1	1.405(3)	1.401	C3-C4	1.379(5)	1.394
O2-N4	1.405(4)	1.401	C5-C6	1.487(5)	1.492
01-H10	0.8200	0.968	C6-C7	1.376(5)	1.391
O2-H2O	0.8200	0.967	C7-C8	1.380(5)	1.432
N1-C1	1.293(4)	1.299	С3-Н3	0.9300	1.082
N2-C2_a	1.337(4)	1.339	C4-H4	0.9300	1.085
N2-C2	1.337(4)	1.337	С7-Н7	0.9300	1.084
N3-C1	1.340(4)	1.363	C8-H8	0.9300	1.086

Tab.III.10. Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$ en méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	Exp.	Calc.	Angle	Exp.	Calc.
N1-Ni1-N2	76.78(8)	75.03	Ni1-N4-C5	115.5(2	118.69
N1-Ni1-N4	96.74(11)	96.29	O2-N4-C5	111.0(3)	111.08
N1-Ni1-N5	103.22(8)	104.61	Ni1-N5-C6_a	119.33(19)	117.37
N2 -Ni1-N4	103.18(8)	104.56	C6 -N5 -C6_a	121.4(3)	123.21
N2 -Ni1-N5	180.00(2)	178.52	Ni1 -N5 -C6	119.33(19)	119.34
N1_a -Ni1 -N2	76.78(8)	73.92	C1 -N3 -H2	126.00	113.42
N2 -Ni1 -N4_a	103.18(8)	107.9	H1 -N6 -H2	115.00	118.69
N4 -Ni1 -N5	76.82(8)	73.76	C5 -N6 -H2	116.00	116.55
N1_a -Ni1 -N4	89.25(11)	93.38	C5 -N6 -H1	123.00	120.06
N4 -Ni1 -N4_a	153.65(11)	147.19	N1 -C1 -N3	124.5(3)	125.99
N1_a -Ni1 -N5	103.22(8)	106.48	N1 -C1 -C2	114.5(3)	114.43
N4_a -Ni1-N5	76.82(8)	73.82	N3 -C1 -C2	121.0(3)	119.57
N1_a -Ni1 -N4_a	96.74(11)	91.07	N2 -C2 -C1	113.0(3)	114.25
O3 -Cl1 -O6	108.03(17)	106.57	C1 -C2 -C3	126.6(3)	124.72
O4 -Cl1 -O5	109.06(18)	108.6	N2 -C2 -C3	120.5(3)	121.02
O4 -Cl1 -O6	109.63(18)	109.72	C2 -C3 -C4	118.4(4)	118.11
O5 -Cl1 -O6	110.46(17)	109.72	C3 -C4 -C3_a	118.4(4)	120.28
O3 -Cl1 -O4	110.01(18)	109.94	N6 -C5 -C6	120.9(3)	120.68
N1 -O1 -H1O	109.00	103.51	N4 -C5 -C6	115.0(3)	116.29
O1 -N1-C1	111.3(2)	112.24	N4 -C5 -N6	124.0(3)	123.01
Ni1-N2 -C2_a	119.19(19)	120.04	N5 -C6 -C5	112.2(3)	111.53
C7 -C8 -C7_a	121.1(5)	121.14	N5 -C6 -C7	120.8(3)	121.53
С2 -С3 -Н3	121.00	120.7	C6 -C7 -C8	118.0(4)	116.91
С4 -С3 -Н3	121.00	121.18	С6 -С7 -Н7	121.00	122.51
C3_a -C4 -H4	120.00	119.89	С8 -С7 -Н7	121.00	120.57
С3 -С4 -Н4	120.00	119.82	С7_а -С8 -Н8	119.00	119.64
Ni1-N2-C2	119.19(19)	120.04	С7 -С8 -Н8	119.00	119.22
Ni1-N4-O2	131.5(2)	129.01	-	-	-

Tab.III.11. Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$ obtenus a laide de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

A partir des résultats des tableaux (III.10) et (III.11) qui rassemblent les paramètres géométriques du complexe $[Ni(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$. Nous constatons qu'un très bon accord entre les résultats expérimentaux et celles obtenus a l'aide des calculs théorique. Notons que les paramètres géométriques expérimentaux sont légèrement plus inferieur que les paramètres obtenus théoriquement ceci due que les résultats expérimentaux sont déterminés a l'état solide par contre les paramètres théorique sont calculés a l'état gazeux, une légère différence est enregistrée entre les paramètres de la structure optimisée et celles déterminés par la diffraction des rayons X pour les longueurs de liaisons et les angles.

Les graphes de distribution entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles qui sont présentés sur la figure (III.12) confirment cet accord.



Fig.III.12 Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$.

III.4.2 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectués sur le complexe $[Ni(L)_2]^{+2}$ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ.

Le tableau (III.12) résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration théoriques des fréquences les plus intenses du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$.

Tab.III.12.	Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité
IR en k	m/mol) en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe a base du nickel
	en symétrie C _{2.}

	Les modes de vibrations des fréquences les plus intense									
(Wi	(Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP /(LANL2DZ)									
	73.1044	250.9868	270.2071	298.8746	303.5777	316.2473				
C	B/ 10.48	B/ 9.1079	B/ 14.54	B/ 54.903	A/ 29.85	B/ 37.12				
4H	330.9882	350.6958	382.1163	392.7080	685.8518	692.6578				
om 18N	B/ 75.49	A/ 78.89	A/ 206.35	B/ 145.60	A/ 89.32	B/114.53				
iN ₁	707.5190	726.8770	937.1959	1087.7946	1308.9933	1448.4213				
₀0	B/ 162.91	B/ 263.48	B/ 65.0793	B/ 121.875	B/ 149.12	B/ 53.75				
4]2	1619.0282	1678.5197	1679.6025	1701.5857	1707.0474	3591.5605				
	A/ 111.33	B/ 430.28	A/ 139.38	B/ 725.16	A/ 157.13	B/ 411.31				
	3601.9510	3705.7332	3706.1737	3735.1451	3747.4719	3747.4905				
	B/ 283.07	B/ 126.93	A/ 75.64	A/ 157.78	B/ 55.35	A/ 74.377				

A partir des résultats du tableau (III.12) qui résume l'ensemble les fréquences des modes de vibration théorique les plus intenses du complexe à basse nickel, nous remarquons que les valeurs des fréquences théoriques de vibration, elles sont toutes réelles indiquant que ce complexe corresponde à un état stationnaire ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle. Concernant les fréquences de vibration théoriques obtenues lors de nos calculs sont comme suit : v O-H (3705, 73 cm⁻¹ et 36029,58 cm⁻¹, 3628,84 cm⁻¹), v N-H (3602, 44 cm⁻¹, 3601, 95 cm⁻¹ et 3591, 56 cm⁻¹), v C = N (1679,6 cm⁻¹, 701,59 cm⁻¹ et 1707,05 cm⁻¹). Ces fréquences ne sont pas mises à l'échelle et ce sont des fréquences harmoniques.

III.4.3 Spectre théorique des fréquences de vibration IR

La figure (III.13) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ



Fig.III.13 Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$ avec la symétrie C_2 en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ)

les pics les plus intense correspondent aux élongation des liaisons azote –Nickel (C-N), avec une intensité moins importante pour les pics correspondants aux élongations des autres liaisons carbone –hydrogéna (C-H) et carbone – carbone (C-C).

III.4.4 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les diagrammes des orbitales moléculaires des orbitales moléculaires $HOMO^{-2}$ vers LUMO ^{+ 2} du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{-2+}$ et leurs localisation sont figurés dans la figure (III.14)



Fig.III.14 Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe à base du nickel.

D'après l'analyse des diagrammes des orbitales moléculaires obtenus à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ qui sont montrés sur la figure (III.14). Il est clair que le complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$ est stable thermodynamiquement, cette stabilité justifie par le gap énergétique HOMO-LUMO significatif qui est égal a 2,691 eV. Concernant la contribution des orbitales atomiques des azotes des ligands dans les orbitales moléculaires liantes confirme l'existence des liaisons métal-ligand.

III.5 Etude théorique du complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$.

III.5.1 Introduction

Le complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$ est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectué a laide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer les paramètres géométriques et la stabilité de ce complexe, en suite l'effet de la substitution du métal Ni par Co sur toutes les propriétés qu'on a vu pour le complexe a base de nickel. La substitution du métal Ni par Co est fondée sur le concepte de l'analogie isolobale.

III.5.2 Optimisations de géométrie

Des calculs au moyen de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ ont été effectues pour optimiser la géométrie du complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$.

La figure5, les Tableaux 1 et 2 regroupent la structure moléculaire optimisée et les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström et angles en degré) du complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$.



Fig.III.15structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$ obtenus en
méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.

Distances	Exp	Calc	Liaison	Exp	Calc
Co-N1	2.094(2)	2.12339	N4-C5	1.275(4)	1.33933
Co -N2	1.979(4)	1.90736	N5-C6_a	1.337(4)	1.36040
Co -N4	2.102(3)	2.12339	N5-C6	1.337(4)	1.36040
Co -N5	1.981(40	1.90736	N6-C5	1.354(5)	1.36465
Co -N1_a	2.094(4)	2.12339	N3-H1	0.8300	1.00919
Co -N4-a	2.102(3)	2.12339	N3-H2	1.0600	1.01220
01-N1	1.405(3)	1.46804	N6-H1	0.9400	1.00919
O2-N4	1.405(4)	1.46804	C1-C2	1.468(4)	1.47019
01-H10	0.8200	0.98109	C2-C3	1.381(5)	1.41830
O2-H2O	0.8200	0.98109	C3-C4	1.379(5)	1.40823
N1-C1	1.293(4)	1.33933	C5-C6	1.487(5)	1.47019
N2-C2	1.337(4)	1.36040	C6-C7	1.376(5)	1.41830
N3-C1	1.340(4)	1.36465	C7-C8	1.380(5)	1.40823
С7-Н7	0.9300	1.08437	С3-Н3	0.9300	1.08437
C8-H8	0.9300	1.08625	C4-H4	0.9300	1.08625

Tab.III.13. Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe qbase du cobalt en méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type $[\mathcal{M}(\mathcal{L})2+2,2(\mathcal{C}lO4)-]/\mathcal{M}=\mathcal{M}n,$ Fe, Cr, Ni, Co, Cu

Tab.III.14.	Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe a base du co	obalt
	obtenus a laide de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.	

Angle	Exp.	Calc.	Angle	Exp.	Calc.
N1-Co-N2	76.78(8)	78.7855	Co -N4-C5	115.5(2	110.08700
N1- Co -N4	96.74(11)	94.7965	O2-N4-C5	111.0(3)	108.96756
N1- Co -N5	103.22(8)	101.214	Co -N5-C6_a	119.33(19)	119.07121
N2 - Co -N4	103.18(8)	101.214	C6 -N5 -C6_a	121.4(3)	121.85757
N2 - Co-N5	180.00(2)	180.000	Co -N5 -C6	119.33(19)	119.07121
N4 - Co -N5	76.82(8)	78.7855	C1 -N3 -H2	126.00	121.78888
N1_a - Co -N5	103.22(8)	101.214	H1 -N6 -H2	115.00	119.29772
N4_a - Co -N5	76.82(8)	78.785	C5 -N6 -H2	116.00	118.13107
N1_a - Co -N4_a	96.74(11)	94.7965	C5 -N6 -H1	123.00	121.78888
N1 -O1 -H1O	109.00	104.165	N1 -C1 -N3	124.5(3)	124.36137
01 -N1-C1	111.3(2)	108.967	N1 -C1 -C2	114.5(3)	113.61663
Co-N2 -C2_a	119.19(19)	119.071	N3 -C1 -C2	121.0(3)	122.02034
C7 -C8 -C7_a	121.1(5)	120.813	N2 -C2 -C1	113.0(3)	112.77833
С2 -С3 -Н3	121.00	121.060	C1 -C2 -C3	126.6(3)	126.71371
С4 -С3 -Н3	121.00	120.755	N2 -C2 -C3	120.5(3)	120.50367
C3_a -C4 -H4	120.00	119.593	C2 -C3 -C4	118.4(4)	118.15639
C3 -C4 -H4	120.00	119.593	C3 -C4 -C3_a	118.4(4)	120.81320
Co -N2-C2	119.19(1	119.071	N6 -C5 -C6	120.9(3)	122.02034
Co -N4-O2	131.5(2)	129.016	N4 -C5 -C6	115.0(3)	113.61663
С6 -С7 -Н7	121.00	121.060	N4 -C5 -N6	124.0(3)	124.36137
С8 -С7 -Н7	121.00	120.75	N5 -C6 -C5	112.2(3)	112.77833
С7_а -С8 -Н8	119.00	119.593	N5 -C6 -C7	120.8(3)	120.50367
С7-С8-Н8	119.00	119.593	C6 -C7 -C8	118.0(4)	118.15639

Les résultats des paramètres géométriques du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$, obtenues à l'aide des calculs quantique sont résumés dans les tableaux (III.13) et (III.14). L'analyse des résultats de ces tableaux montre que les distances cobalt – azote sont comparables avec les résultats les résultats qui sont dans la littérature [17]. Notons que les distances interatomiques obtenues théoriquement sont légèrement plus long que celles obtenus par la diffraction des rayons X Concernant les angles et les angles de torsions, nous remarquons que les valeurs obtenues pour le complexe à base du cobalt sont très proches de celles du complexe à base du nickel. Donc la substitution du nickel par le cobalt n'pas d'effet sur la stéréochimie du complexe. La structure moléculaire optimisée est présentés sur la figure (III.15).
III.5.3 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectué sur le complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.15) résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration théorique.

Tab.III.15. Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm $^{-1}$) et l'intensitéIR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe a base du cobalt
en symétrie C_{2V} .

Les modes de vibrations des fréquences les plus intense (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR							
en km/mol) en méthode DFT/B3LYP /(LANL2DZ)							
Complexe C ₁₄ H ₁₈ CoN ₁₀ O ₄] ⁺	130.1597	238.5794	320.7524	347.7329	380.6561	416.5368	
	B2/ 31.57	B1/ 9.1079	B3/ 44.37	B3/ 334.03	B3/ 147.01	B1/ 183.92	
	417.5505	549.5767	621.8007	657.2320	756.8454	806.2276	
	B3/ 213.91	B3/ 29.82	B1/ 76.83	B3/ 646.79	B2/ 39.02	B3/1513.50	
	843.8209	894.4696	951.6454	1035.7658	1075.8558	1110.9926	
	B2/ 398.82	B1/ 38.89	B3/ 101.03	B1/137.87	B1/168.34	B3/ 276.79	
	1143.4727	1207.9836	1266.1468	1292.9187	1369.8023	1372.2170	
	B2/180.00	B2/ 47.98	B3/ 256.55	B2/ 385.78	B3/136.32	B2/ 247.02	
	1415.1113	1470.4109	1582.7276	1603.5162	1670.6790	1671.3220	
	B1/157.25	B1/ 781.65	B1/ 1644.98	B1/ 357.73	B3/ 73.45	B1/ 247.22	
	1672.1153	3222.2885	3614.7737	3616.5014	3616.9313	3695.5120	
	B2/983.90	B1/62.20	B3/176.28	B2/549.63	B1/111.21	B3/130.94	
	3761.2070						
	B1/99.20						

Le tableau (III.15) présente les fréquences des modes de vibration théorique les plus intense du complexe a basse de cobalt. L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des déférentes liaison sont données comme suit: v N-H (3614.77 cm⁻¹, 3616.50 cm⁻¹ et 3616.93 cm⁻¹), v C-H (3222.29 cm⁻¹ et 3239,82 cm⁻¹), v O-H (3695.51 cm⁻¹), v C = N et v C = C (1582.73 cm⁻¹ et 1603.52 cm⁻¹), v C = N dans la pyridine (1372.22 cm⁻¹, 1396.80 cm-1 et 1415.11 cm⁻¹), v Co-N (1035.77cm-1). Tandis que toutes les sont réels indiquent que le complexe présente un état stationnaire.

III.5.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR:

La figure (III.16) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en method DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.



Fig.III.16Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^{2+}$ en symétrie C_{2V} .

Le spectre théorique des fréquences de vibration IR est présenté sur la figure (III.16), d'après l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui indique que la structure optimisée correspond à un état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle. Les pics les plus intenses correspondent aux fréquences de déformation de la structure, cependant Les pics correspondent aux élongations des liaisons azote –hydrogène (N-H), carbone –hydrogène (C-H) et carbone – carbone (C-C) présentent des intensités moins importante.

III.5.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (de HOMO⁻² vers LUMO ^{+ 2}), l'écart énergétiques HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM sont présentés sur la figure (III.17)





L'analyse de la figure (III.17) montre que le complexe a base du cobalt est stable cette stabilité est justifié par l'écart énergétique (HOMO-LUMO) qui est de l'ordre de 1.0168eV. Une stabilisation notable du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire HOMO₋₁ ce qui conduit a une augmentation de l'écart énergétique (HOMO₋₁-HOMO) qui est de l'ordre de 2.0007 eV ceci suggère que la perte de deux électrons par le complexe conduit a une stabilisation meilleur de ce dernier. Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, par ailleurs les OM vacants sont de caractère antiliant. Tandis que le diagramme des orbitales moléculaires du complexe [C₁₄H₁₈CoN₁₀O₄]⁺ est obtenus en méthode DFT / B3LYP au niveau LanL2DZ.

III.6 Etude théorique du complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{+3}$.

III.6.1 Introduction

Le complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{+3}$ est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer les paramètres géométriques et pour voire la stabilité de ce complexe en suite l'effet de la substitution du métal Ni par Cu sur toutes les propriétés qu'on a vu pour le complexe a base de manganèse. La substitution du métal Ni par Cu est fondée sur le concepte de l'analogie isolobale.

III.6.2 Optimisations de géométrie

Les calculs sont effectués sur le complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{+3}$ en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.16) résume les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{+3}$

Distances	Exp	Calc	Liaison	Exp	Calc
Cu-N1	2.094(2)	2.21823	N4-C5	1.275(4)	1.34387
Cu -N2	1.979(4)	1.93563	N5-C6_a	1.337(4)	1.36473
Cu -N4	2.102(3)	2.21823	N5-C6	1.337(4)	1.36473
Cu -N5	1.981(40	1.93563	N6-C5	1.354(5)	1.34298
Cu -N1_a	2.094(4)	2.21823	N3-H1	0.8300	1.01369
Cu -N4-a	2.102(3)	2.21823	N3-H2	1.0600	1.01784
O1-N1	1.405(3)	1.43246	N6-H1	0.9400	1.01369
O2-N4	1.405(4)	1.43246	C1-C2	1.468(4)	1.48800
01-H1O	0.8200	0.98623	C2-C3	1.381(5)	1.40587
O2-H2O	0.8200	0.98623	C3-C4	1.379(5)	1.40838
N1-C1	1.293(4)	1.34387	C5-C6	1.487(5)	1.48800
N2-C2	1.337(4)	1.36473	C6-C7	1.376(5)	1.40587
N3-C1	1.340(4)	1.34298	C7-C8	1.380(5)	1.40838
С7-Н7	0.9300	1.08524	С3-Н3	0.9300	1.08524
C8-H8	0.9300	1.08596	C4-H4	0.9300	1.08596

Tab.III.16. Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe a

base de cuivre en méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	Exp.	Calc.	Angle	Exp.	Calc.
N1-Cu-N2	76.78(8)	77.44294	Cu -N4-C5	115.5(2	109.2729
N1- Cu -N4	96.74(11)	96.14288	O2-N4-C5	111.0(3)	110.3432
N1- Cu -N5	103.22(8)	102.5570	Cu -N5-C6_a	119.33(19)	119.2447
N2 - Cu -N4	103.18(8)	102.5570	C6 -N5 -C6_a	121.4(3)	121.5106
N2 - Cu -N5	180.00(2)	180.0000	Cu -N5 -C6	119.33(19)	119.2447
N4 - Cu -N5	76.82(8)	77.44294	C1 -N3 -H2	126.00	123.4636
N1_a - Cu -N5	103.22(8)	102.5570	H1 -N6 -H2	115.00	117.4351
N4_a - Cu -N5	76.82(8)	77.44294	C5 -N6 -H2	116.00	119.0915
N1_a - Cu -N4_a	96.74(11)	96.14288	C5 -N6 -H1	123.00	123.4636
N1 -O1 -H1O	109.00	107.2072	N1 -C1 -N3	124.5(3)	124.6453
O1 -N1-C1	111.3(2)	110.3432	N1 -C1 -C2	114.5(3)	112.5287
Cu -N2 -C2_a	119.19(19)	119.2447	N3 -C1 -C2	121.0(3)	122.8241
C7 -C8 -C7_a	121.1(5)	119.7976	N2 -C2 -C1	113.0(3)	114.5850
С2 -С3 -Н3	121.00	121.1859	C1 -C2 -C3	126.6(3)	125.0411
С4 -С3 -Н3	121.00	119.8397	N2 -C2 -C3	120.5(3)	120.3712
C3_a -C4 -H4	120.00	120.1012	C2 -C3 -C4	118.4(4)	118.9726
C3 -C4 -H4	120.00	120.1012	C3 -C4 -C3_a	118.4(4)	119.7976
Cu -N2-C2	119.19(19)	119.2447	N6 -C5 -C6	120.9(3)	122.8241
Cu -N4-O2	131.5(2)	126.9562	N4 -C5 -C6	115.0(3)	112.5287
С6 -С7 -Н7	121.00	121.1859	N4 -C5 -N6	124.0(3)	124.6453
С8 -С7 -Н7	121.00	120.1012	N5 -C6 -C5	112.2(3)	114.5850
С7_а -С8 -Н8	119.00	120.1012	N5 -C6 -C7	120.8(3)	120.3712
С7 -С8 -Н8	119.00	120.1012	C6 -C7 -C8	118.0(4)	118.9726

Tab.III.17. Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe a base du cuivre obtenus a laide de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Les tableaux (III.16) et (III.17) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{+3}$, L'analyse des résultats de ces tableaux montre que les distances cuivre – azote obtenus a l'aide des calculs théorique sont comparable avec les résultats qui sont dans la littérature [21]. Concernant les angles et les angles de torsions, nous remarquons que les valeurs obtenues pour le complexes à base du cuivre sont très proches de celles du complexe a base du nickel. Donc la substitution du nickel par le cuivre n'pas d'effet sur la stéréochimie du complexe. La structure moléculaire optimisée est présentée sur la figure (III.18).

CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type $[\mathcal{M}(\mathcal{L})2+2,2(ClO4)-]/\mathcal{M}=\mathcal{M}n, \ Fe, \ Cr, \ \mathcal{N}i, \ Co, \ Cu$



Fig.III.18structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{+3}$ obtenus en
méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.

III.6.3 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectués sur le complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]$ a l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.18) résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration.

Tab.III.18. Fréquences des modes de vibration les plus intense (Wi en cm⁻¹) et l'intensitéIR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe a base du fer en
symétrie C_{2V} .

Le	Les modes de vibrations des fréquences les plus intense (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP /(LANL2DZ)							
$C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^3$	Complexe	52.8742	235.5734	333.8910	412.5801	432.0664	527.6105	
		B1/ 25.861	B2/ 41.882	B2/ 60.817	B1/ 52.677	B3/ 74.886	B3/ 64.3564	
		589.7593	766.8008	779.6498	864.1834	977.6830	980.2824	
		B1/ 64.926	B3/ 124.99	B3/ 472.96	B3/ 109.06	B3/ 232.31	B2/120.45	
		1084.0845	1086.9685	1214.5264	1318.1378	1468.4179	1570.6276	
		B3/ 208.03	B2/ 289.71	B2/ 108.59	B2/ 128.97	B1/ 746.51	B3/ 206.17	
		1579.4472	1581.0803	1611.6326	1682.4421	1683.0295	1685.3450	
		B2/ 498.52	B1/ 890.29	B2/ 128.84	B1/494.11	B3/214.79	B2/ 1487.01	
		3561.491	3561.7552	3563.8011	3631.0675	3631.6683	3703.0955	
		B1/275.41	B3/ 311.08	B2/ 1286.78	B2/ 192.55	B3/ 541.46	B1/ 405.32	

Le tableau (III.18) présente les fréquences des modes de vibration théorique les plus intense du complexe a basse de fer. L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des déférentes liaison sont données comme suit: v N-H (3561.76 cm-1 et 3563.80 cm⁻¹), v C-H (3256.29 cm⁻¹ et 3256,72 cm⁻¹), v O-H (3631.07 cm⁻¹ et 3631.67 cm⁻¹), v C = N et v C = C sont respectivement (1682.44 cm⁻¹, 1685,35 cm⁻¹) et (1625.66 cm⁻¹, 1685,35 cm⁻¹), v C = N dans la pyridine (1570.63 cm⁻¹, 1579,45cm⁻¹ et 1581.08cm⁻¹), v Cu-N (1046.62 cm⁻¹). Tandis que toutes les valeurs sont réels indiquent que le complexe présente un état stationnaire.

III.6.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR:

La figure (III.19) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.



Fig.III.19Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{3+}$ avec la symétrie C_{2V} en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ)

Le spectre théorique des fréquences de vibration IR est présenté sur la figure (III.19) d'après l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui indique que la structure optimisée correspond à un état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle. Les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons : carbone –carbone (C-C) et les liaisons azote –hydrogène (N-H), avec des pics moins intenses pour les élongations des liaisons carbone –hydrogène (C-H).

III.6.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (de de HOMO⁻² vers LUMO ^{+ 2}), l'écart énergétiques HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM sont présentés sur la figure (III.20).



Fig.III.20 Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe à base du Cuivre

L'examen de la figure (III.20) qui porte le diagramme orbitalaire moléculaire du complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{3+}$ montre que le complexe a base du cuivre est stable, cette stabilité justifier par l'écart énergétiques (HOMO-LUMO) significatif.

Concernant les énergies des OM nous remarquons une déstabilisation très importante du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO₊₁) ce qui augmente l'écart énergétique (LUMO-LUMO₊₁) qui est de l'ordre de 2.52 eV, ceci indique que le gain de deux électrons conduit a la stabilisation du complexe. Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, paraillaurs les OM vacants sont de caractère antiliant. En plus une contribution notable des OA des azotes liés au métal (cuivre) dans les OM occupes ceci confirme l'existence des liaisons métal-azote Le Diagramme des orbitales moléculaires du complexe [C₁₄H₁₈CuN₁₀O₄] ³⁺obtenus en méthode DFT / B3LYP au niveau LanL2DZ est représenté sur la figure (III.20).

Bibliographies

- [1] Salih Al-Juaid, Yurii K.Gun'ko, -Journal of Organometallic Chemistry 582 1999 143– 152
- [2] K. Ziegler, Brennstoff-Chemie, 33, 193, 1952.
- [3] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [4] Aline Nonat, Christelle Gateau, Pascal H. Fries and Marinella Mazzanti, Chemistry, European Journal, 2006, 12, 7133-7150
- [5] Gateau, C ; Mazzanti, M ;Pécaut, J ; Dunand, F A ;Helm, L ; Dalton Trans., 2003, 12, 2428-2433.
- [6] Burla MC, Caliandro R, Camalli M, Carrozzini B, Cascarano G L, De Caro L, Giacovazzo C, Polidori G, Spagna R. J. Appl. Crystallogr. 2005, 38(2), 381–388, doi: 10.1107/S002188980403225X
- [7] Sheldrick GM (1997) SHELXL97. University of Go"ttingen, Germany
- [8] Farrugia L J. J. Appl. Crystallogr. 1999, 32(4),837–838, doi:10.1107/S0021889899006020
- [9] Farrugia LJ . J. Appl. Crystallogr. 1997, 30(5), 565, doi: 10.1107/S0021889897003117
- [10] Bruno IJ, Cole J C, Edgington P R, Kessler . Macrae C F, McCabe P, Pearson J, Taylor
 R. Acta.Cryst. 2002, B58(3), 389–397, doi: 10.1107/S0108768102003324
- [11] Spek A L. J. Appl. Crystallogr. 2003, 36(1), 7-13, doi: 10.1107/S0021889802022112.
- [12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman,G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji M. Caricato, X. Li, H.
- [13] R. Dooley, K. Milfeld, C. Guiang, S. Pamidighantam, G. Allen. From Proposal to Production: Lessons Learned Developing the Computational Chemistry Grid Cyberinfrastructure. J. Grid. Comput. 2006, 4(2), 195–208.
- [14] R.D. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, GaussView 5.0.8, Gaussian Inc, 2008.
- [15] K. Sayin, D. Karakaş. Structural, spectral, NLO and MEP analsis of the [MgO2Ti2(OPri)6], [MgO2Ti2(OPri)2(acac)4] and [MgO2Ti2(OPri)2(bzac)4] by DFT method. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015, 144, 176–182.
- [16] Fábio Balbino Miguel, Juliana Arantes Dantas, Stefany Amorim, Gustavo F.S. Andrade, Luiz Antônio Sodré Costa, Mara Rubia Costa Couri. Synthesis, spectroscopic and computational characterization of the tautomerism of pyrazoline derivatives from

chalcones. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016, 152, 318–326.

- [17] Chatterton, N ; Gateau, C ; Mazzanti, M ; Pécaut, J ; Borel, A ; Merbach, A ; Dalton Trans., 2005, 1129-1135
- [18] A. Hamdaoui. Synthèse et caractérisation par DRX des composés organométalliques. thèse de doctorat université de Khenchela 2018.
- [19] A. Hamdaoui. Synthèse et caractérisation par DRX des composés organométalliques. thèse de doctorat université de Khenchela 2018.
- [20] A. Hamdaoui, N. Benyza, A. Messai, K. Sayin. journal of fundamental and applied science
- [21] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting et R.B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 74, 2125, (1952).



CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons effectué une étude théorique et comparative de deux famille de composes chimique. La première famille concerne les clusters de bore et leurs dérivés carboranes de type $E_n B_{13-n} H_{13}^{n-2} / E = C$, n = 0, 1, 2 et 3. La seconde famille est consacrées sur les complexes organométalliques de formule générale [M (L)₂⁺²,2(ClO₄)⁻] / M= Mn, Fe, Cr, Ni, Co et Cu. 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 (d,p) et LANL2DZ, nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Les calculs concernant l'optimisation des géométries des clusters étudiés, ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus théoriquement et les résultats expérimentaux, notons que les longueurs des liaisons calculées sont légèrement plus grande que celles rencontrées dans les structures expérimentales.
- Les résultats concernant la stabilité relative des isomères des clusters carboranes identifiés selon les différentes positions des atomes de carbone, montrent que l'isomère le plus stable est celui qui présente le minimum de contacts carbone-carbone, le maximum de contacte bore - carbone aussi les atomes de carbone préfèrent les positions équatoriales. Ce résultat est en très bon accord avec les résultats expérimentaux.
- Les atomes de carbone présentent les charges les plus négatives à cause de l'électronégativité de l'atome de carbone élevé 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 constater que les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons B-H pour les isomères des clusters C₁B₁₂H₁₃, C₂B₁₁H₁₃. pour l es isomères du cluster C₃B₁₀H₁₃⁺ les pics les plus intenses correspondant à la déformation de la cage. En plus le spectre le plus simple est celui qui correspond à la symétrie la plus élevé.
- Concernant les valeurs des fréquences de vibration théoriques, elles sont toutes réelles indiquant que ces clusters correspondent à des états stationnaires ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle.
- Les diagrammes des orbitales moléculaires frontières obtenus au moyen de calcul DFT / B3LYP au niveau 6-31G (d,p) ont montré que l'écart énergétique HOMO-LUMO est

important pour tous les isomères des clusters étudiés , tandis que la diminution de l'énergie de la HOMO et de la LUMO selon l'ordre croissant des atomes de carbone substitués.

- Les calculs concernant l'optimisation des géométries des complexes organométalliques, ont montré l'existence d'un très bon accord entre les résultats obtenus théoriquement et les résultats expérimentaux, ce résultat est justifié par les constantes de corrélation R². Notons que les longueurs des liaisons et les valeurs des angles des structures optimisée sont légèrement plus grandes que celles rencontrées pour les structure expérimentales ce résultats due que les calculs théoriques sont effectués a l'état gazeux par contre les structures expérimentales déterminées a l'état solide.
- Pour les spectres des fréquences de vibration, nous avons remarqué qu'elle sont toutes réelles indiquant que ces complexes correspondent à des états stationnaires ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle.
- Les résultats concernant la stabilité des complexes étudiés est justifié par les écarts énergétiques HOMO-LUMO significatifs.
- Les diagrammes orbitalaires obtenus au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'utilisation de fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LANL2DZ ont montré que les complexe a base des métaux (Cr, Co, Cu) présentent une réactivité chimique tres importante.
- La visualisation des orbitalaires moléculaires des complexes et le pourcentage de la contribution des orbitales atomique des atomes des ligands présenté sur les diagrammes des OM obtenus au moyen des calculs théorique ont confirme l'existence des liaisons ente les ligands et le centre métallique.