

N° d'ordre : 2514

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

Nicolas GALLAND

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : CHIMIE - PHYSIQUE

**Etude Théorique de la Réactivité
Elémentaire du Bore Atomique**

Soutenue le 14 Juin 2002

Après avis de MM. : **G. CHAMBAUD**, Professeur
B. SILVI, Professeur

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. **A. FRITSCH**, Professeur à l'Université Bordeaux I
Y. HANNACHI, Maître de Conférence à l'Université Bordeaux I
G. CHAMBAUD, Professeur à l'Université de Marne la Vallée
M.-T. RAYEZ, Directrice de Recherche au CNRS (Bordeaux)
P. ROUBIN, Professeur à l'Université de Provence
B. SILVI, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie

Président
Rapporteur
Examineurs

Avant-propos

Ce mémoire est le fruit d'un long séjour au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université Bordeaux I dirigé par Monsieur le Professeur **Jean Claude RAYEZ**. Je le remercie ainsi que l'ensemble des membres du laboratoire, pour leur accueil et la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée.

Je remercie Madame **Gilberte CHAMBAUD**, Professeur à l'Université de Marne la Vallée, et Monsieur **Bernard SILVI**, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Mes remerciements vont également à Madame **Pascale ROUBIN**, Professeur à l'Université de Provence, qui a eu l'amabilité de participer à ce jury et de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame **Marie-Thérèse RAYEZ**, Directrice de Recherche au CNRS (Bordeaux), pour avoir accepté de diriger cette thèse et pour la sympathie qu'elle m'a toujours manifestée.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur **Alain FRITSCH**, Professeur à l'Université Bordeaux I, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse et pour les nombreux conseils et encouragements qu'il a pu me donner au cours de ces années de thèse. Les conversations que nous avons eu, parfois à des heures tardives, sur les méthodes de chimie quantique me serviront certainement par la suite.

Je tiens particulièrement à témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur **Yacine HANNACHI** qui a encadré ce travail. C'est à l'occasion d'un stage de maîtrise sous sa direction que j'ai découvert le monde passionnant de la chimie quantique et que j'ai intégré le laboratoire. Il a su me guider dans mes recherches tout en me laissant une grande autonomie de travail. Il a toujours fait en sorte que je puisse tirer le meilleur de moi-même, même si bien des fois j'ai dû m'en remettre à son aide pour surmonter certaines difficultés que j'ai rencontrées. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et qu'il sache combien je suis attaché à notre amitié. J'espère que notre collaboration se poursuivra à l'avenir.

Enfin, un grand merci à tous les thésards, passés et présents, du laboratoire qui ont été à bien des égards des camarades d'exception. L'ambiance inoubliable qu'ils ont su créer dans le groupe a très largement participé à l'aboutissement de ce travail. Sans vouloir blesser ceux que je n'aurais pas distingués des autres, je souhaiterais remercier particulièrement: **Coralie** qui a failli me tuer plus d'une fois lors des vendredis du foot avec son fameux pointu du pied ; **Gwenaëlle** et son constant enthousiasme à faire la fête entre amis ; **Séverine**, tellement sérieuse et qui ne parvient pas à s'endormir pendant les conférences (tu nous as bien fait rire à Gruissan) ; **Alain** - on a tous été thésard en son temps. Merci encore pour tes conseils éclairés et les logiciels ; **Arnaud** (dit la Taffe), avec qui je pense m'être querellé sur à peu près tous les sujets possibles ; **Cédric**, frère par la pensée depuis le DEA, avec qui j'aurais partagé tant de bons et mauvais moments ; **Denis** dont j'ai pu apprécier la grande amitié ; **Frédéric Castet**, papa d'un peu plus de deux enfants dans les faits ; **Frédéric Filliette** (dit la poule tueuse), à l'humour aussi dévastateur que ses colts ; **Gérald** à qui j'accorde beaucoup de sympathie et qui manquera beaucoup à la recherche française en chimie théorique ; **Guillaume**, parce qu'il fallait bien une réserve de points à Quake II. Un jour petit gyzmo deviendra grand (mais sois moins susceptible) ; **Pascal** qui nous manque beaucoup également ; **Philippe** (lucky man) dont je regrette de n'avoir fait réellement la connaissance que bien tardivement ; **Pierre** qui est la gentillesse même et avec lequel j'ai partagé avec plaisir le bureau 305 pendant ces 3 dernières années ; **Raphaël** et sa bonne humeur quasi permanente. De temps en temps, il fait l'effort de nous revenir et c'est toujours avec grand plaisir que je le revois. Je vous souhaite à tous bon courage pour la suite.

Sommaire

Introduction générale	1
Bibliographie.....	3

I. Identification de nouvelles espèces BC₂H_n (n = 3, 4, 5)

INTRODUCTION.....	7
1 – ETUDE DES ISOMERES SINGULETS BC ₂ H ₃	9
1.1 – Stabilité des espèces.....	10
1.2 – Structures et propriétés vibrationnelles.....	11
1.3 – Discussion.....	21
2 – ETUDE DES ISOMERES SINGULETS BC ₂ H ₅	22
2.1 – Stabilité des espèces.....	23
2.2 – Structures et propriétés vibrationnelles.....	24
2.3 – Discussion.....	34
3 – ETUDE DES ISOMERES DOUBLETS BC ₂ H ₄	35
3.1 – Stabilité des espèces.....	35
3.2 – Structures des espèces.....	38
3.3 – Propriétés vibrationnelles de quelques espèces.....	50
3.4 – Discussion.....	55
CONCLUSION.....	56
Bibliographie.....	59

II. Etude de la réaction B (2P_u) + H₂O (1A₁)

INTRODUCTION.....	65
1 – ETUDE DES MINIMA.....	66
1.1 – Les produits observés de la réaction.....	67
1.2 – Les isomères doublets BOH ₂ et la molécule HOB (1A').....	70

2 – MECANISME REACTIONNEL.....	78
2.1 – Présentation générale.....	79
2.2 – Une réaction sans barrière d'activation ?.....	84
2.3 – Quel mécanisme pour la formation de BO (A ² Π) ?.....	88
CONCLUSION.....	92
Bibliographie.....	95

III. Les réactions du bore avec de petits hydrocarbures insaturés: étude de deux mécanismes réactionnels

INTRODUCTION.....	99
1 – LA REACTION $B + C_2H_2 \rightarrow BC_2H + H$	100
1.1 – Identification de l'espèce BC ₂ H formée.....	101
1.2 – Mécanisme réactionnel.....	106
1.2.1 – L'addition de l'atome de bore.....	107
1.2.2 – La formation de la molécule HBCC.....	113
1.2.3 – D'autres voies de sortie envisageables (HCCB + H, BC ₂ + H ₂) ?.....	121
1.3 – Discussion.....	129
2 – LA REACTION $B + C_2H_4 \rightarrow BC_2H_3 + H$	130
2.1 – Identification de l'espèce BC ₂ H ₃ formée.....	131
2.2 – Mécanisme réactionnel.....	133
2.2.1 – L'addition de l'atome de bore.....	133
2.2.2 – La formation de la molécule de borirène.....	138
2.2.3 – La formation de l'éthynylborane et du borallène ?.....	142
2.3 – Discussion.....	145
CONCLUSION.....	146
Bibliographie.....	149

Conclusion générale.....	153
---------------------------------	------------

Annexes

METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE.....	annexe A
QUELQUES PRECISIONS SUR LES MODES DE VIBRATION.....	annexe B
ARTICLES PARUS.....	annexe C

Introduction Générale

Depuis plus d'un siècle et grâce aux travaux pionniers de Frankland [1], la chimie des organoboranes a intéressé considérablement les chimistes. Ces travaux ont abouti, avec le prix Nobel de H. C. Brown en 1979, au développement des composés du bore comme d'importants réactifs en synthèse organique [2]. Des efforts considérables ont été faits pour développer des procédés efficaces et avantageux qui utilisent la déficience en électrons et les propriétés métalliques des composés du bore [3]. Depuis 1967, les organoboranes sont connus pour participer à des processus mettant en jeu des radicaux libres. Cette réactivité initialement mise en évidence par Davies et Roberts, a été appliquée à la synthèse par Brown et Susuki [4]. Après le développement spectaculaire de la chimie des radicaux en synthèse organique [5], l'utilisation des organoboranes a conduit à de nombreuses applications nouvelles. Les composés du bore interviennent dans de nombreux domaines technologiques comme la radiothérapie (traitement du cancer) [6]. Récemment, le développement de combustibles hyper-énergétiques pour fusée à base de dérivés du bore a également suscité un vif intérêt de la communauté scientifique [7].

Cependant, les structures des composés du bore sont longtemps restées inconnues en raison de leur grande réactivité. Par exemple, le diborane $B_2H_4(\mu H)_2$ que l'on savait préparer en laboratoire depuis les années trente [8] n'a vu sa structure élucidée qu'après l'introduction du concept de liaison à trois électrons par Lipscomb et coll. plusieurs années plus tard [9]. Comme l'atteste une correspondance rendue publique récemment, Linus Pauling préférait lui-même jusqu'à 1945 une structure du type éthane H_3BBH_3 [10].

Malgré le développement de cette chimie riche et intéressante, très peu d'études ont été menées jusqu'à ces dernières années sur la réactivité du bore atomique du fait des difficultés à produire des atomes de bore à partir du matériau solide. Ceci n'a été rendu possible que grâce au développement de la technique d'ablation laser. De nombreuses nouvelles espèces issues des réactions du bore avec de petites molécules ont ainsi été "synthétisées" puis caractérisées par spectroscopie IR en matrice de gaz rare [11]. La connaissance de la signature spectrale est primordiale dans l'optique d'une détection (identification) des organoboranes dans le milieu interstellaire. En effet, malgré une abondance (relative à l'hydrogène) de $9,1 \cdot 10^{-11}$ dans

certaines régions interstellaires [12], aucun organoborane n'a été encore détecté dans ces milieux. Ceci est probablement dû au manque de données spectroscopiques.

Motivé par tous ces aspects mais aussi par la réactivité particulière des composés du bore, un thème de recherche centré sur l'étude de la réactivité élémentaire du bore atomique a été développé depuis quelques années au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire. Mon travail de thèse s'inscrit dans cette thématique. La réactivité du bore atomique est abordée dans notre groupe avec les outils de la chimie théorique en collaboration étroite avec deux groupes d'expérimentateurs. Le groupe du Pr. L. Andrews (University of Virginia, USA) utilise la technique d'isolation en matrice inerte et a pour but d'identifier et caractériser par spectroscopie IR les produits des réactions bore-petites molécules. Au sein du groupe du Pr. Y.T. Lee (IAMS, Taiwan) sont réalisées des expériences de jets croisés avec détection par spectroscopie de masse dont le but est d'obtenir des informations sur la dynamique des réactions bore-hydrocarbures insaturés. A l'aide des outils de la chimie théorique, notre groupe apporte un concours indispensable à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres. Le premier traite de l'étude des propriétés structurales, spectrales et énergétiques d'une série d'espèces BC_2H_n ($n = 3, 4, 5$). Ce travail a permis l'identification de plusieurs nouveaux organoboranes simples isolés en matrice d'argon et qui sont produits par les réactions du bore atomique avec l'éthylène et l'éthane. Afin de mieux comprendre la réactivité du bore atomique, nous nous sommes intéressés à la détermination des mécanismes réactionnels mis en jeu. Avec l'étude de la réaction $B + H_2O$ exposée dans le second chapitre, nous avons développé et testé une stratégie de calcul couplant méthodes *ab initio* et DFT destinée à l'étude de mécanisme réactionnel mettant en jeu le bore atomique. D'autre part, ce travail a permis de préciser quelques aspects jusque là non élucidés de cette réaction. Dans le troisième et dernier chapitre, nous présentons nos recherches sur les mécanismes intervenant dans les réactions bore-acétylène et bore-éthylène. Cette étude axée sur la prédiction et la caractérisation des produits possibles de ces réactions apporte également des éléments indispensables à la compréhension de la dynamique réactionnelle observée.

Bibliographie

- [1] E. Frankland, B.F. Duppa, *Liebigs Ann. Chem.* **115** (1860) 319 ; E. Frankland, *J. Chem. Soc.* **15** (1862) 363.
- [2] H.C. Brown, *Angew. Chem.* **92** (1980) 675.
- [3] H.C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, New York (1972) ; H.C. Brown, G.W. Kramer, A.B. Levy, M.M. Midland; *Organic Synthesis via Boranes*, Vol. I, Wiley, New York (1975) ; H.C. Brown, *Hydroboration*, Benjamin-Cumming, MA (1980) ; A. Pelter, K. Smith, H.C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London (1988) ; D.S. Matteson, *Stereodirected Synthesis with Organoboranes*, Springer, Berlin (1995).
- [4] H.C. Brown, M.M. Midland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **11** (1972) 692 ; H.C. Brown, A. Suzuki, *Organic Synthesis via Boranes*, Vol. III, Wiley, New York (2002).
- [5] B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon bonds*, Pergamon, Oxford (1986) ; W.B. Motherwell, D. Crich, *Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis*, Academic Press, London (1992) ; J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester (1995) ; P. Renaud, M.P. Sibi, *Radicals in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- [6] R.R. Kane, K. Drechsel, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 8853 ; M. Miura, P.L. Micca, D.L. Slatkin, *Br. J. Radiol.* **71** (1998) 773 ; M.F. Hawthorne, A. Maderna, *Chem. Rev.* **99** (1999) 3421.
- [7] M. Page, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 3639 ; J.D. Presilla-Márquez, C.W. Larson, P.G. Carrick, C.M.L. Rittby, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 3398 ; P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 1419.
- [8] A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, New York (1933).
- [9] W.N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin, New York (1963).
- [10] P. Laszlo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 2071.
- [11] G.H. Jeong, R. Boucher, K.J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3332 ; L. Andrews, T.R. Burkholder, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 8554 ; T.R. Burkholder, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 8697 ; P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 9239 ; T.R. Burkholder, L. Andrews, R.J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 3500 ; L. Andrews, P. Hassanzadeh, J.M.L. Martin, P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **97** (1993) 5839 ; C.A. Thompson, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 10125 ; C.A. Thompson, L. Andrews, J.M.L. Martin, J. El-Yazel, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 13839 ; D.V. Lanzisera, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 1482.
- [12] M. Jura, D.M. Meyer, I. Hawkins, J.A. Cardelli, *Astrophys. J.* **456** (1996) 589.

Chapitre Premier

Identification de nouvelles espèces BC_2H_n ($n = 3, 4, 5$)

INTRODUCTION.....	7
1 – ETUDE DES ISOMERES SINGULETS BC_2H_3	9
1.1 – Stabilité des espèces.....	10
1.2 – Structures et propriétés vibrationnelles.....	11
1.3 – Discussion.....	21
2 – ETUDE DES ISOMERES SINGULETS BC_2H_5	22
2.1 – Stabilité des espèces.....	23
2.2 – Structures et propriétés vibrationnelles.....	24
2.3 – Discussion.....	34
3 – ETUDE DES ISOMERES DOUBLETS BC_2H_4	35
3.1 – Stabilité des espèces.....	35
3.2 – Structures des espèces.....	38
3.3 – Propriétés vibrationnelles de quelques espèces.....	50
3.4 – Discussion.....	55
CONCLUSION.....	56
Bibliographie.....	59

INTRODUCTION

Très peu d'études ont été menées jusqu'à ces dernières années sur la réactivité du bore atomique en raison de la difficulté à produire des atomes de bore en quantité suffisante à partir du matériau solide très réfractaire. Ceci est actuellement rendu possible grâce au développement de la technique d'ablation laser. Couplée à l'isolation en matrice inerte, cette technique a montré son efficacité pour produire et isoler de nouvelles espèces. Un grand nombre de petites molécules mettant en jeu un atome de bore (plus rarement deux) ont été formées et caractérisées par spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) [1-12]. Les réactions du bore atomique avec de petits hydrocarbures ont produit plusieurs nouveaux organoboranes simples présentant des liaisons BC de force et de nature diverses [2,8-12]. Cependant, l'utilisation d'atomes de bore ayant un excès d'énergie cinétique (ablation laser) fait que plusieurs espèces sont formées en même temps. Leur identification est donc un véritable challenge pour le spectroscopiste. La détermination par les outils de la chimie théorique des stabilités et des spectres vibrationnels se révèle très utile pour aider à l'identification des espèces formées.

Ce travail a été mené en collaboration avec le groupe du Pr. Andrews (University of Virginia, U.S.A.) qui a étudié expérimentalement les réactions $B + C_2H_4$ et $B + C_2H_6$ en matrice d'argon [13,14]. Le principe de ce type d'étude est le suivant: un laser YAG pulsé est focalisé sur la surface d'un barreau de bore, les atomes évaporés sont alors mis en présence d'une atmosphère d'argon faiblement concentrée en espèces réactives (éthylène ou éthane). Le mélange est condensé sur une fenêtre d'iodure de césium refroidie à très basse température (10 K). Au bout de quelques heures de dépôt, on enregistre le spectre d'absorption IR de l'ensemble des espèces piégées dans la matrice. L'attribution des bandes observées, permettant l'identification des produits de la réaction, se base sur plusieurs critères. La première étape consiste à repérer dans le spectre les bandes d'absorption appartenant à la même espèce. En effet, le rapport d'intensité de ces bandes doit rester constant quelles que soient les conditions expérimentales (effet de recuit, d'irradiation, de concentration des réactifs ...). Des expériences supplémentaires sont ensuite effectuées avec des espèces isotopiquement marquées (^{10}B , ^{13}C , D). Les déplacements isotopiques des bandes d'absorption permettent d'avoir des renseignements sur le caractère dominant du mode de vibration et sur d'éventuels couplages avec des mouvements faisant intervenir des atomes voisins. En principe, on est ainsi capable de "reconstruire" l'espèce observée à partir de toutes ces informations. Malheureusement, seuls quelques modes de vibration sont observés en général, ce qui rend l'apport des méthodes de chimie théorique indispensable pour identifier d'une manière certaine les espèces formées.

Dans le cas de la réaction du bore avec l'acétylène, trois espèces de stoechiométrie BC_2H_2 (le radical borirène, le radical borirène réarrangé et HBCCH) et deux produits secondaires correspondant à un échange B/H (HBCC et HCCB) ont ainsi été caractérisés [11,12]. On peut penser que des espèces de stoechiométries BC_2H_4 et BC_2H_3 soient présentes dans la matrice après réaction du bore avec la molécule d'éthylène. D'autre part, les espèces de stoechiométries BC_2H_5 peuvent également être envisagées comme produits de la réaction $B + C_2H_6$.

Dans ce premier chapitre, nous présentons les résultats de l'étude théorique de la stabilité et des structures d'un ensemble d'espèces BC_2H_n ($n = 3-5$). Les nombres d'onde de vibration et les intensités IR calculés sont également présentés et commentés. Ces travaux auront permis d'aider à la caractérisation expérimentale de nouveaux organoboranes formés au cours des réactions citées plus haut. En premier nous aborderons les espèces singulets BC_2H_3 et BC_2H_5 , puis les isomères doublets BC_2H_4 dont le traitement théorique est plus délicat (systèmes à nombre impair d'électrons).

Méthodes de calcul

Pour mener l'étude théorique des espèces BC_2H_3 , BC_2H_4 et BC_2H_5 , plusieurs méthodes de calcul ont été utilisées. Les minima des surfaces d'énergie potentielle ont été localisés dans un premier temps au niveau Hartree-Fock avec la base de fonctions de Dunning cc-pVDZ [15]. Cette base dite "correlation consistent" (adaptée aux calculs de corrélation électronique) est de qualité double zeta de valence avec un jeu de fonctions de polarisation sur tous les atomes. Les structures, énergies et spectres vibrationnels ont été recalculés avec des méthodes plus sophistiquées qui permettent de traiter la corrélation électronique. Nous avons fait le choix d'utiliser d'une part, une méthode *ab initio*: la méthode d'interaction de configurations quadratique QCISD [16] qui génère toutes les simples et doubles excitations et qui a la propriété d'être "size consistent"¹, et d'autre part, une fonctionnelle DFT: la fonctionnelle hybride non locale avec correction du gradient de la densité B3LYP [17]. Cette dernière méthode, par ailleurs peu coûteuse en temps de calcul, est réputée pour donner des nombres d'onde de vibration proches des valeurs expérimentales [18]. Les stabilités des espèces ont également été estimées au niveau "coupled cluster" (CC) par des calculs d'énergie CCSD/cc-pVTZ et CCSD(T)/cc-pVTZ [19,15], soit sur les géométries QCISD/cc-pVDZ pour les isomères singulets BC_2H_3 , soit sur les géométries B3LYP/cc-pVDZ pour les isomères singulets BC_2H_5 . Pour traiter les isomères doublets BC_2H_4 , nous avons réalisé les calculs dans le formalisme non restreint et les énergies CC sont estimées sur les deux types de géométrie (B3LYP et QCISD). Plus généralement, les méthodes QCI et CC ont été utilisées dans

¹ Une méthode pour laquelle l'énergie calculée et donc l'erreur sur l'énergie exacte croît de façon proportionnelle à la taille du système est dite "size consistent". Cette propriété est importante lorsque des énergies calculées sur des molécules de tailles différentes doivent être comparées, par exemple pour estimer l'énergie de dissociation $A \rightarrow B + C$.

l'approximation dite de "coeur gelé" (les électrons de coeur ne participent pas aux excitations) et toutes les énergies présentées sont corrigées de la valeur des demi-quanta vibrationnels. Les calculs d'intensités IR et de nombres d'onde ont été menés dans le cadre de la double approximation harmonique. L'ensemble de ce travail a été réalisé avec le logiciel Gaussian 94 [20].

1 – ETUDE DES ISOMERES SINGULETS BC₂H₃

L'utilisation d'atomes de bore présentant un excès d'énergie (ablation laser) et l'importante exothermicité des premières étapes de la réaction B + C₂H₄ [21] peut engendrer des processus de relaxation tel que des réarrangements et des dissociations. Un nombre important de produits secondaires sont alors formés, en particulier des espèces de stoechiométrie BC₂H₃ correspondant à un échange B/H [13,14].

Neuf isomères BC₂H₃ ont été localisés sur la surface d'énergie potentielle singulet. A notre connaissance, seule la molécule borirène a fait l'objet de précédentes études théoriques [11,12,22-25].

Tableau I: Stabilités relatives (kcal/mol) à différents niveaux de calcul ^a.

	HF cc-pVDZ	B3LYP cc-pVDZ	QCISD cc-pVDZ	CCSD cc-pVTZ	CCSD(T) cc-pVTZ
Borirène	0	0	0	0	0
Ethynylborane	6,8	7,9	5,6	6,6	6,2
Borallène	28,8	22,7	23,9	25,4	24,1
H ₂ BCHC	37,3	40,6	38,7	41,5	40,7
Vinylborine	44,7	50,5	42,1	45,8	46,3
H ₂ CBCH	61,7	50,2	51,3	53,8	49,0
c-H ₂ CCBH	61,6	56,1	55,7	57,2	55,5
CH ₃ BC	91,6	101,1	94,6	97,8	99,1
CH ₃ CB	141,5	131,6	125,9	128,4	125,6

^a Les énergies incluent la correction des demi-quanta vibrationnels ; les énergies CC sont corrigées en utilisant les nombres d'onde QCISD/cc-pVDZ.

La nature aromatique de cette molécule a été prévue dès 1962 par Volpin *et al.* (1962) [23], puis longuement discutée et quantifiée par Schleyer *et al.* [24,25]. Les stabilités calculées des espèces sont commentées dans la partie 1.1, tandis que les structures optimisées, les nombres d'onde de vibration et les intensités IR sont présentés dans la partie 1.2 pour les isomères les plus stables.

1.1 – Stabilité des espèces

Dans le tableau I sont reportées les stabilités relatives déterminées à différents niveaux de calcul ; des structures schématiques des isomères sont données sur la figure 1. L'espèce la plus stable est le borirène (*c*-HBC₂H₂). Suivent l'éthynylborane (H₂BCCH) et le borallène (H₂CCBH), moins stables respectivement de 6,2 et 24,1 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ. H₂BCHC, le vinylborine (C₂H₃B) et H₂CBCH sont calculés plus hauts en énergie que le borallène de 16,6, 22,2 et 24,9 kcal/mol. A plus de 50 kcal/mol au-dessus du borirène, on trouve les espèces les moins stables: dans l'ordre, l'isomère cyclique H₂CCBH (+55,5 kcal/mol), CH₃BC (+99,1 kcal/mol) et CH₃CB (+125,6 kcal/mol).

On notera un accord étonnamment bon entre les stabilités relatives Hartree-Fock calculées pour les cinq espèces les plus stables et les valeurs CCSD(T). En revanche la prise en compte de la corrélation électronique est essentielle pour traiter la molécule H₂CBCH.

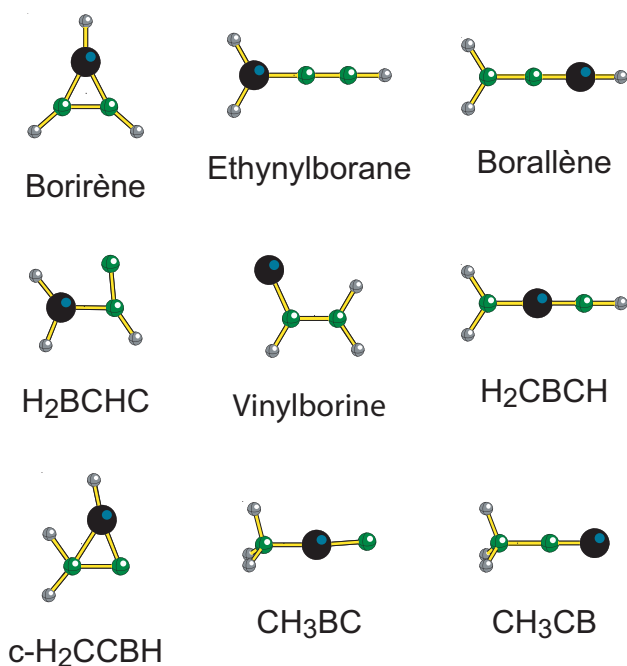


Figure 1: Structures schématiques des isomères BC_2H_3 .

Quand des méthodes *ab initio* traditionnelles sont utilisées, la différence d'énergie avec le vinylborine se réduit régulièrement du niveau HF au niveau CCSD(T) où elle n'est plus que de 2,7 kcal/mol. H₂CBCH est par ailleurs la seule espèce pour laquelle le diagnostic T_1^2 de la fonction d'onde CC (0,040) est plus grand que la valeur de 0,02 recommandée par Lee et Taylor [26]. Ceci tendrait à indiquer qu'une approche multiconfigurationnelle est nécessaire pour décrire correctement cette espèce. Les calculs B3LYP prédisent quant à eux les deux isomères H₂CBCH et vinylborine quasi isoénergétiques.

On peut se faire une idée des espèces qui sont produites expérimentalement en déterminant les énergies liées à la réaction (1):



Celle-ci est exothermique pour le borirène, l'éthynylborane et le borallène de 33,4, 27,2 et 9,3 kcal/mol respectivement, tandis qu'elle est endothermique pour H₂BCHC, le vinylborine et H₂CBCH de 7,2, 12,9 et 15,5 kcal/mol au niveau CCSD(T). Trois isomères sont calculés moins stables que les réactifs de plus de 20 kcal/mol et ont peu de chances d'être formés par la réaction (1): *c*-H₂CCBH, CH₃BC et CH₃CB.

1.2 – Structures et propriétés vibrationnelles

Dans cette partie nous ne présentons que les résultats obtenus pour les six premiers isomères, qui sont classés par ordre de stabilité décroissante. Les structures calculées de l'acétylène et de l'éthylène comparées aux données expérimentales [27] sont reportées sur la figure 2. Elles seront utilisées pour commenter les structures des espèces BC₂H₃.

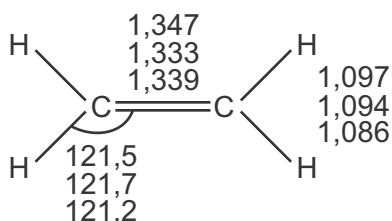
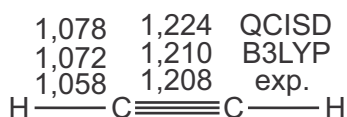


Figure 2: Comparaison des géométries optimisées de l'acétylène et de l'éthylène avec l'expérience [27]. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

² Le diagnostic T_1 est défini comme le rapport de l'amplitude du vecteur des simples excitations sur la racine carrée du nombre d'électrons corrélés. De précédentes études menées sur un grand nombre de molécules ont montré qu'il s'agissait d'un indice fiable du caractère multiconfigurationnel de la fonction d'onde. Une valeur de T_1 supérieure à 0,02 indique que la fonction d'onde peut être multiconfigurationnelle [26].

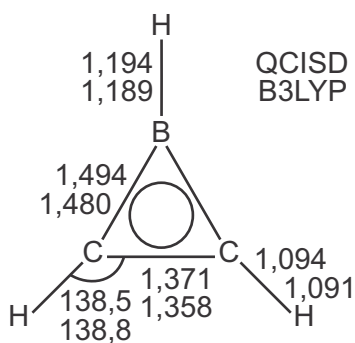
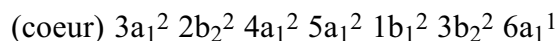


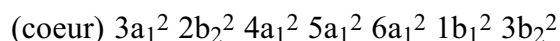
Figure 3: Structures calculées de la molécule de borirène. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Le borirène

Des études précédentes ont montré que le radical borirène ($c\text{-BC}_2\text{H}_2$, C_{2v}) est formé en matrice par la réaction du bore avec l'acétylène [11,12]. La configuration électronique de cette espèce est:



L'orbitale moléculaire (OM) simplement occupée $6a_1$ est localisée sur l'atome de bore [28]. L'addition d'un hydrogène sur celui-ci conduit à former la molécule borirène ($c\text{-HBC}_2\text{H}_2$) dont la configuration électronique est:



L'OM $6a_1$ est maintenant plus stable que les OM $1b_1$ et $3b_2$.

La géométrie optimisée en symétrie C_{2v} du borirène est présentée sur la figure 3. Les paramètres structuraux déterminés sont très proches de précédents résultats MP2/DZP et ils sont également très similaires à ceux du radical borirène [11,12]. Les longueurs des liaisons CC et BC du cycle sont en bon accord avec les valeurs déterminées par rayon X, respectivement 1,38 Å et 1,45 - 1,47 Å pour des molécules de borirène substituées [29]. D'autre part, la liaison CC est légèrement allongée par rapport à l'éthylène (fig. 2) et les liaisons BC sont plus courtes que de simples liaisons bore - carbone (1,558 Å) [30,31]. Ceci met en évidence la délocalisation des deux électrons π sur l'ensemble du cycle BC_2 , et par là même le caractère aromatique au sens de Hückel du borirène.

Dans le tableau II sont reportés les nombres d'onde et les intensités IR calculés aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ, ainsi que les fondamentales observées en matrice d'argon [13,14]. Le mode de vibration le plus bas est prédit au dessus de 600 cm^{-1} , confirmant que le borirène est un minimum stable sur la surface d'énergie potentielle. Les nombres d'onde calculés aux deux niveaux de calcul sont proches: la différence est inférieure à 1,4%, excepté pour trois modes parmi les plus bas, ν_8 (2,4%), ν_5 (2,0%) et ν_{12} (1,8%).

Tableau II: Nombres d'onde de vibration (ν_i et ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) de la molécule de borirène.

	B3LYP		QCISD		Matrice ^a ν_i	Attribution ^b
	ω_i	I_i	ω_i	I_i		
ν_1 (A ₁)	3219	3	3261	1		élongation s. CH ₂
ν_2	2747	76	2757	79	2640	élongation BH
ν_3	1547	~0	1533	~0		respiration du cycle ^c
ν_4	1210	47	1205	47	1175	déformation du cycle ^d
ν_5	886	8	904	6		déformation s. HCC
ν_6 (A ₂)	1023	0	1010	0		torsion CC
ν_7 (B ₁)	874	40	864	48	833	déformation h.p. HBC
ν_8	673	10	657	14	653	balancement h.p.
ν_9 (B ₂)	3193	10	3237	6		élongation as. CH ₂
ν_{10}	1182	18	1198	15	1170	élongation as. BC ₂
ν_{11}	908	19	919	21		déformation as. HCC
ν_{12}	796	5	810	4		déformation p. HBC

^a Observations expérimentales [13,14]. ^b Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique, p. = dans le plan, h.p. = hors du plan. ^c Elongation symétrique BC₂ couplée symétriquement à l'élongation CC. ^d Elongation symétrique BC₂ couplée antisymétriquement à l'élongation CC.

L'accord entre les intensités IR calculées par les méthodes B3LYP et QCISD est également remarquable.

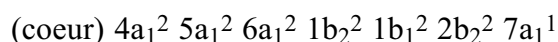
La molécule borirène présente plusieurs bandes IR intenses. La bande calculée la plus intense est observée à 2640 cm^{-1} et correspond au mode d'élongation de la liaison BH. L'existence d'une résonance de Fermi³ entre la fondamentale ν_2 et la combinaison ($\nu_3 + \nu_4$) montre que l'élongation BH non perturbée devrait avoir un nombre d'onde plus grand [13,14]. Cette bande est prédite au niveau B3LYP à 2747 cm^{-1} avec une intensité IR de 76 km/mol et au niveau QCISD à 2757 cm^{-1} avec une intensité IR de 79 km/mol . Les modes les plus intenses qui suivent sont ν_4 , correspondant à la déformation du cycle BC₂ calculée aux environs de 1200 cm^{-1} et avec une intensité IR de 47 km/mol , et la déformation hors du plan moléculaire de l'angle HBC ν_7 , prédite autour de 870 cm^{-1} avec une intensité supérieure à 40 km/mol . Ces deux fondamentales sont observées en matrice à 1175 cm^{-1} et 833 cm^{-1} respectivement. Trois bandes supplémentaires sont estimées relativement intenses: ν_8 , ν_{10} et ν_{11} calculées à 657, 1198 et 919 cm^{-1} (QCISD/cc-pVDZ) avec des intensités IR respectives de 14, 15 et 21 km/mol . Les deux premières sont observées à 653 et 1170 cm^{-1} tandis que la

³ L'existence d'une résonance de Fermi entre deux bandes IR, telles que $\nu_1 < \nu_2$, provoque l'éclatement des bandes en repoussant ν_1 vers les petits nombres d'onde et ν_2 vers les grands nombres d'onde.

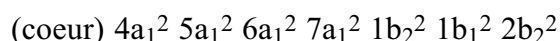
bande ν_{11} (déformation antisymétrique des angles HCC) n'est pas détectée, certainement en raison du recouvrement probable par une bande intense de C_2H_4 [32].

L'éthynylborane

Le second isomère candidat à l'identification de par sa stabilité est l'éthynylborane (H_2BCCH , C_{2v}). Cette espèce peut être considérée comme le produit de l'hydrogénation du radical H_2BCC (C_{2v}). Ce radical a été étudié par Flores et Largo [28] et la configuration électronique est:



L'OM simplement occupée $7a_1$ est localisée sur le carbone terminal. Additionner un atome d'hydrogène afin de former l'éthynylborane conduit à l'occupation orbitale suivante:



L'OM $7a_1$ est maintenant plus stable que les OM $1b_2$, $1b_1$ et $2b_2$.

Les géométries optimisées aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ de l'éthynylborane sont reproduites sur la figure 4. Les longueurs de liaison calculées sont cohérentes avec une liaison CC triple et une liaison BC simple. Notons néanmoins que la liaison CC est légèrement allongée par rapport à celle de C_2H_2 (fig. 2) et que la liaison BC est sensiblement plus courte que la liaison simple typique du trivinyborane [31]. Ceci peut s'expliquer par une petite délocalisation des électrons de la liaison π CC, perpendiculaire au plan moléculaire, sur la liaison BC.

Les nombres d'onde de vibration et les intensités IR calculés sont présentés dans le tableau III conjointement aux fondamentales observées [14]. L'éthynylborane a six modes de vibration intenses en infrarouge. Deux ont une intensité IR estimée supérieure à 100 km/mol, il s'agit des modes d'élongation symétrique (ν_2) et antisymétrique des liaisons BH (ν_9). Au niveau QCISD, ils sont prédits à 2622 et 2703 cm^{-1} et au niveau B3LYP, à 2594 et 2672 cm^{-1} respectivement. Les bandes intenses restantes sont associées à l'élongation CC (ν_3), au cisaillement de l'angle BH_2 (ν_4), au balancement hors du plan moléculaire du groupe BH_2 (ν_6) et à la déformation dans le plan de HCC (ν_{11}). Au niveau QCISD elles sont calculées à 2116, 1253, 1019 et 610 cm^{-1} avec des intensités IR respectives de 85, 73, 70 et 46 km/mol.

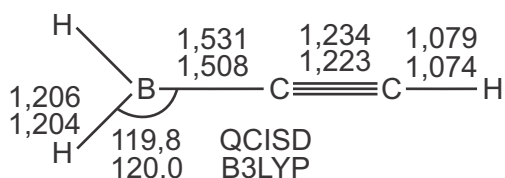


Figure 4: Structures calculées de la molécule d'éthynylborane. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Tableau III: Nombres d'onde de vibration (ν_i et ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) de la molécule d'éthynylborane.

	B3LYP		QCISD		Matrice ^a ν_i	Attribution ^b
	ω_i	I_i	ω_i	I_i		
ν_1 (A ₁)	3464	43	3459	35		élongation CH
ν_2	2594	116	2622	124		élongation s. BH ₂
ν_3	2147	76	2116	85	2058	élongation CC
ν_4	1214	48	1253	73		cisaillement BH ₂
ν_5	920	27	904	39		élongation BC
ν_6 (B ₁)	996	53	1019	70		balancement h.p. BH ₂
ν_7	792	23	747	22		déformation h.p. HCC
ν_8	269	3	250	4		déformation h.p. CCB
ν_9 (B ₂)	2672	105	2703	115	2593	élongation as. BH ₂
ν_{10}	868	15	888	23		balancement p. BH ₂
ν_{11}	620	53	610	46		déformation p. HCC
ν_{12}	301	2	277	2		déformation p. CCB

^a Observations expérimentales [14]. ^b Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique, p. = dans le plan, h.p. = hors du plan.

Les valeurs B3LYP correspondantes sont 2147, 1214, 996, 620 cm^{-1} et 76, 48, 53 et 53 km/mol . Quatre autres modes de vibration sont estimés relativement intenses. L'accord entre les deux méthodes est très satisfaisant mais toutefois pas aussi bon que dans le cas du borirène.

Seulement deux fondamentales ont été observées en matrice d'argon, à 2593 et 2058 cm^{-1} [14]. Elles sont attribuées aux modes d'élongation antisymétrique des liaisons BH et d'élongation de la liaison CC. En raison du grand nombre de bandes d'absorption présentes dans la région spectrale des élongations BH, la bande ν_2 associée à l'élongation symétrique BH₂ n'a pu être observée (sans doute est-elle masquée par d'autres bandes).

Le borallène

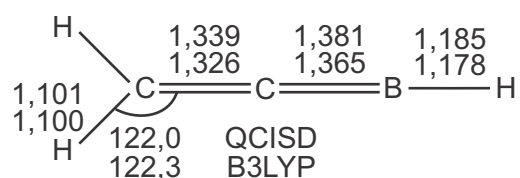
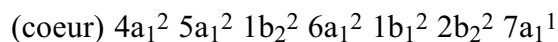
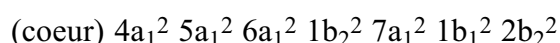


Figure 5: Structures calculées de la molécule de borallène. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

La molécule de borallène (H₂CCBH, C_{2v}) est la dernière espèce BC₂H₃ pour laquelle la réaction du bore avec l'éthylène soit exothermique. Flores et Largo ont étudié le radical H₂CCB (²A₁) dont la configuration électronique est:



L'OM simplement occupée 7a₁ est localisée sur l'atome de bore [28]. L'addition d'un hydrogène sur cet atome conduit à former la molécule borallène, dont la configuration électronique dominante est:



où l'ordre de certaines OM a été modifié.

Les géométries optimisées du borallène sont présentées sur la figure 5. La longueur de la liaison CC correspond à une liaison double et celle de la liaison BC est typique d'une liaison double bore-carbone [33]. De tous les isomères BC₂H₃ étudiés, le borallène possède la liaison BH la plus courte. La longueur des liaisons BH varie de manière identique aux liaisons CH qui s'allongent selon que le carbone est triplement, doublement ou simplement lié à un tiers atome.

Dans le tableau IV sont reportés les spectres IR calculés comme les fondamentales observées en matrice [14].

Tableau IV: Nombres d'onde de vibration (ν_i et ω_i en cm⁻¹) et intensités IR (I_i en km/mol) de la molécule de borallène.

	B3LYP		QCISD		Matrice ^a ν_i	Attribution ^b
	ω_i	I_i	ω_i	I_i		
ν_1 (A ₁)	3062	37	3118	28		élongation s. CH ₂
ν_2	2861	34	2851	36	2758	élongation BH
ν_3	1952	122	1925	96	1860	élongation CC
ν_4	1461	1	1486	1		cisaillement CH ₂
ν_5	1112	4	1091	6		élongation BC
ν_6 (B ₁)	1005	23	994	25		balancement h.p. CH ₂
ν_7	795	28	784	32		déformation h.p. HBC
ν_8	282	6	263	7		déformation h.p. CCB
ν_9 (B ₂)	3132	11	3198	9		élongation as. CH ₂
ν_{10}	1045	~0	1056	1		balancement p. CH ₂
ν_{11}	576	8	543	8		déformation p. HBC
ν_{12}	272	10	245	9		déformation p. CCB

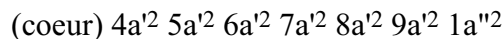
^a Observations expérimentales [14]. ^b Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique, p. = dans le plan, h.p. = hors du plan.

Le borallène a cinq bandes d'absorption IR prédites intenses à modérément intenses. La première correspond à l'élongation de la liaison CC (ν_3) qui est calculée au niveau QCISD à 1925 cm⁻¹ avec une intensité IR de 96 km/mol. Au niveau B3LYP, les valeurs sont de 1952 cm⁻¹ et 122 km/mol. Les bandes intenses suivantes sont l'élongation symétrique des CH (ν_1), l'élongation BH (ν_2), le balancement hors du plan de CH₂ (ν_6) et la déformation hors du plan de l'angle HBC (ν_7). Elles sont calculées à 3118 (3062), 2851 (2861), 994 (1005) et 784 (795) cm⁻¹ avec des intensités IR respectives de 28 (37), 36 (34), 25 (23) et 32 (28) km/mol au niveau QCISD (B3LYP). Les modes de vibration restants ont des intensités IR faibles (10 km/mol ou moins).

Deux bandes du spectre expérimental à 2758 et 1860 cm⁻¹ ont été attribuées aux modes ν_2 et ν_3 [14]. Le nombre d'onde élevé pour l'élongation BH traduit la force particulière de cette liaison dans le borallène.

H₂BCHC

Un autre isomère possible est la molécule H₂BCHC. Cette espèce est de symétrie plane (C_s), les géométries optimisées sont présentées sur la figure 6. La configuration électronique dominante est:



La plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) 1a'' est perpendiculaire au plan moléculaire et correspond à une liaison π CC. La distance carbone-carbone est cohérente avec une liaison CC double, bien qu'estimée plus petite que celle de l'éthylène. Remarquons enfin que pour certains paramètres géométriques, des différences notables apparaissent entre les deux niveaux de calcul. La longueur de la liaison BC est celle d'une liaison simple typique. On s'attendrait donc à ce que l'atome de carbone central soit trivalent (sp²), or les calculs montrent que l'angle HCC est supérieur à 150° et que les liaisons CC et BC forment un angle inférieur à 90°. L'hybridation de l'atome de bore n'est pas non plus exactement sp²: les liaisons BH sont perturbées par la présence proche du carbone terminal.

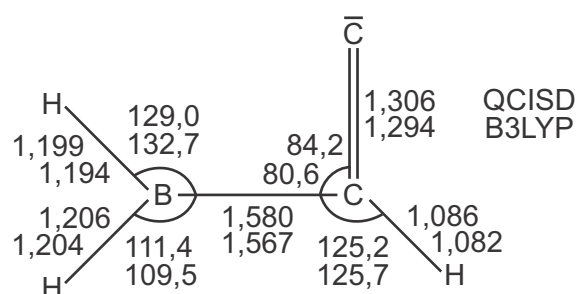


Figure 6: Structures calculées de la molécule H₂BCHC. Les distances sont en Ångström, les angles en degré.

Tableau V: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) de la molécule H₂BCHC.

	B3LYP		QCISD		Attribution ^a
	ω_i	I_i	ω_i	I_i	
ν_1 (A')	3333	33	3353	33	élongation CH
ν_2	2707	14	2736	27	élongation as. BH ₂
ν_3	2602	38	2633	50	élongation s. BH ₂
ν_4	1735	38	1717	55	élongation CC
ν_5	1139	5	1200	27	cisaillement BH ₂
ν_6	957	27	988	42	déformation p. HCC
ν_7	893	~0	905	1	élongation BC
ν_8	571	4	573	12	balancement p. BH ₂
ν_9	317	16	299	15	déformation p. CCB
ν_{10} (A'')	928	21	963	30	balancement h.p. BH ₂
ν_{11}	770	31	751	41	déformation h.p. HCC
ν_{12}	423	1	386	2	déformation h.p. CCB

^a Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique, p. = dans le plan, h.p. = hors du plan.

La distance bore-carbone calculée aux niveaux QCISD et B3LYP (1,946 et 1,862 Å respectivement) atteste cependant que l'on n'a pas de liaison covalente.

Cette espèce n'ayant pas été caractérisée expérimentalement à la suite des travaux du Pr. Andrews [14], seuls sont reportés dans le tableau V les spectres IR calculés. Deux modes vibrationnels sont intenses en infrarouge: l'élongation symétrique des BH (ν_3) et l'élongation de la CC (ν_4). Ils sont calculés au niveau B3LYP à 2602 cm^{-1} (38 km/mol) et 1735 cm^{-1} (38 km/mol), et au niveau QCISD à 2633 cm^{-1} (50 km/mol) et 1717 cm^{-1} (55 km/mol) respectivement. Quatre bandes ont des intensités moyennes, ν_1 , ν_6 , ν_{10} et ν_{11} . Elles sont respectivement prédites à 3333 (3353), 957 (988), 928 (963) et 770 (751) cm^{-1} avec des intensités IR de 33 (33), 27 (42), 21 (30) et 31 (41) km/mol au niveau B3LYP (QCISD). Dans l'hypothèse où cette espèce est formée par la réaction bore-éthylène, la très large bande d'absorption de C₂H₄ centrée à 949 cm^{-1} [32] risquerait de masquer les absorptions ν_6 (déformation plane de HCC) et ν_{10} (balancement hors du plan BH₂).

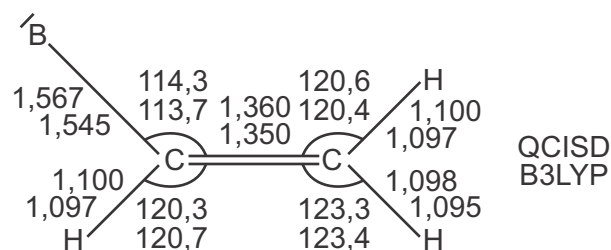


Figure 7: Structures calculées de la molécule de vinylborine. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

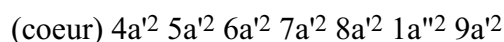
Tableau VI: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) de la molécule de vinylborine.

	B3LYP		QCISD		Attribution ^a
	ω_i	I_i	ω_i	I_i	
ν_1 (A')	3203	3	3240	5	élongation as. CH ₂
ν_2	3144	2	3183	3	élongation CH
ν_3	3109	6	3145	7	élongation s. CH ₂
ν_4	1617	54	1633	39	élongation CC
ν_5	1421	61	1438	52	cisaillement CH ₂
ν_6	1285	22	1291	19	balancement p. CH ₂
ν_7	962	48	969	25	déformation p. HCC
ν_8	930	51	926	88	élongation BC
ν_9	224	15	246	12	déformation CCB
ν_{10} (A'')	1023	11	1021	24	torsion CC
ν_{11}	1019	23	1003	15	balancement h.p. CH ₂
ν_{12}	432	~0	440	~0	déformation h.p. HCC

^a Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique, p. = dans le plan, h.p. = hors du plan.

Le vinylborine

La molécule de vinylborine (C₂H₃B, C_s) peut être considérée comme une molécule d'éthylène pour laquelle un hydrogène est remplacé par l'atome de bore. La configuration électronique de l'état fondamental est:



La HOMO 9a' correspond au doublet non liant de l'atome de bore.

Les géométries optimisées du vinylborine sont présentées sur la figure 7. Les longueurs des liaisons BC et CC calculées sont celles d'une liaison BC simple et d'une CC double.

Notons toutefois une petite élongation de la liaison CC par rapport à celle de l'éthylène. Toutes les liaisons CH sont prédites plus longues que pour C₂H₄ (fig. 2).

Les nombres d'onde et les intensités IR calculés aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ sont reportés dans le tableau VI. La fonctionnelle B3LYP prédit le mode correspondant au cisaillement CH₂ comme le plus intense (à 1421 cm⁻¹ avec une intensité IR de 61 km/mol). En revanche la méthode QCISD prévoit que ce soit celui de l'élongation BC (à 926 cm⁻¹ avec une intensité IR de 88 km/mol). Mais les deux méthodes s'accordent à prévoir en plus de celles-ci deux autres bandes intenses en infrarouge: ν_4 et ν_7 . Ces quatre bandes sont calculées au niveau B3LYP à 1617, 1421, 962 et 930 cm⁻¹ avec des intensités IR respectives de 54, 61, 48 et 51 km/mol. Notons que le spectre de l'éthylène présente quelques modes de vibrations communs avec celui du vinylborane, ce qui rendrait difficile la caractérisation de cette espèce dans le cas où elle serait formée.

H₂CBCH

Le dernier isomère BC₂H₃ considéré est la molécule H₂CBCH. Ainsi que nous l'avons précédemment mentionné, le diagnostic T_1 signale que la fonction d'onde de l'état fondamental de cette espèce est multiconfigurationnelle. Nous pensons cependant qu'à titre comparatif, les résultats des calculs B3LYP et QCISD doivent être reportés aux côtés de ceux obtenus pour les autres isomères BC₂H₃.

Sur la figure 8 sont reproduites les géométries optimisées de la molécule H₂CBCH. Nous avons tout d'abord tenté l'optimisation de géométrie en symétrie C_s (avec un angle HCB de l'ordre de 120°) et finalement constaté que la structure convergée est de symétrie C_{2v}. La plus courte liaison BC correspond à une double liaison [33] tandis que l'autre est intermédiaire entre simple et double.

Les spectres IR calculés de la molécule H₂CBCH sont reportés dans le tableau VII. Deux modes vibrationnels sont prévus intenses en infrarouge, l'élongation symétrique des BC (ν_3) et la déformation dans le plan HCB (ν_{11}). Ils sont calculés respectivement à 1806 cm⁻¹ (108 km/mol) et 358 cm⁻¹ (70 km/mol) au niveau B3LYP, et à 1773 cm⁻¹ (82 km/mol) et 370 cm⁻¹ (68 km/mol) au niveau QCISD. Les autres modes de vibration ont des intensités IR faibles.

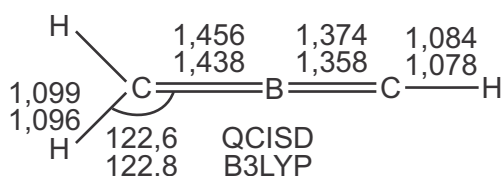


Figure 8: Structures calculées de la molécule H₂CBCH. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Tableau VII: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) de la molécule H₂CBCH.

	B3LYP		QCISD		Attribution ^a
	ω_i	I_i	ω_i	I_i	
ν_1 (A ₁)	3394	10	3395	9	élongation CH
ν_2	3132	3	3158	4	élongation s. CH ₂
ν_3	1806	108	1773	82	élongation s. BC ₂
ν_4	1401	10	1436	11	cisaillement CH ₂
ν_5	976	1	956	~0	élongation as. BC ₂
ν_6 (B ₁)	934	15	917	15	balancement h.p. CH ₂
ν_7	888	5	845	5	déformation h.p. HCB
ν_8	230	5	234	5	déformation h.p. CBC
ν_9 (B ₂)	3213	~0	3244	1	élongation as. CH ₂
ν_{10}	858	1	878	~0	balancement p. CH ₂
ν_{11}	358	70	370	68	déformation p. HCB
ν_{12}	211	18	199	12	déformation p. CBC

^a Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique, p. = dans le plan, h.p. = hors du plan.

1.3 – Discussion

L'étude expérimentale de la réaction B + C₂H₄ en matrice d'argon a permis d'identifier trois nouvelles espèces BC₂H₃, le borirène, l'éthynylborane et le borallène [13,14,34]. Cette identification s'est accomplie par l'attribution des bandes IR du spectre d'absorption. Si l'étude théorique de ces espèces a mis en évidence un bon accord entre les résultats B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ, les nombres d'onde calculés sont en général supérieurs à ceux des fondamentales observées en matrice d'argon. Ces écarts résultent en fait de l'omission des termes d'anharmonicité dans les calculs (les nombres d'onde seraient calculés moins grands). L'effet de la matrice n'est également pas inclus dans nos calculs. En revanche, le très bon accord entre les déplacements isotopiques (¹¹B/¹⁰B, ¹²C/¹³C et H/D) observés pour le borirène, l'éthynylborane, le borallène et ceux calculés (non présentés dans ce mémoire) a confirmé l'identification des trois isomères.

Les trois espèces identifiées sont les plus stables des neuf isomères BC₂H₃ considérés. L'éthynylborane et le borallène sont calculés respectivement 6,2 et 24,1 kcal/mol moins stables que le borirène. Les autres isomères sont prédits à plus de 40 kcal/mol au-dessus du borirène. Ceci contraste avec les résultats obtenus sur les espèces équivalentes formées

avec l'aluminium [35]. Le vinylalane (C_2H_3Al) est l'isomère AlC_2H_3 le plus stable. Xie et Schaefer prévoient l'aluminirène ($c-HAlC_2H_2$) et l'éthynylalane (H_2AlCCH) moins stables respectivement de 20,6 et 6,6 kcal/mol. La situation est semblable avec celle des radicaux borirane ($c-BC_2H_4$) et aluminirane ($c-AlC_2H_4$): la réaction du bore avec l'éthylène est exothermique dans le premier cas de plus de 40 kcal/mol [21,32], alors que la réaction de l'aluminium avec l'éthylène est endothermique dans le second [36]. Cette comparaison montre l'aptitude du bore à former des espèces cycliques BC_2 stables.

Nous signalons enfin que des calculs supplémentaires ont montré que les énergies électroniques calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ à partir des géométries B3LYP/cc-pVDZ, sont dans la majorité des cas plus basses que celles obtenues pour les géométries QCISD/cc-pVDZ. Dans le cadre de l'étude des isomères singulets BC_2H_5 , nous avons donc fait le choix d'effectuer les calculs d'énergie CCSD et CCSD(T) sur les géométries B3LYP.

2 – ETUDE DES ISOMERES SINGULETS BC_2H_5

L'étude des réactions d'atomes de bore produits par ablation laser avec l'éthylène a montré que plusieurs produits secondaires de stoechiométrie BC_2H_3 sont formés [13,14]. On peut donc supposer que des espèces correspondant elles aussi à un échange B/H puissent être produites par la réaction du bore avec l'éthane. Deux espèces BC_2H_5 ont récemment été isolées par le groupe du Pr. Andrews [14] et identifiées grâce à nos calculs théoriques.

Plusieurs groupes de théoriciens se sont également intéressés aux isomères BC_2H_5 [24,25,32,37-44]. Taylor *et al.* ont étudié les stabilités de structures cycliques et aliphatiques de l'hypersurface singulet. La comparaison avec les espèces isoélectroniques, cation cyclopropyle et cation allyle, a montré que le borirane ($c-HBC_2H_4$) est un minimum stable de l'hypersurface singulet BC_2H_5 [38]. Budzelaar *et al.* se sont intéressés aux effets des substituants du bore sur le borirane [25] et Krogh-Jespersen *et al.* ont étudié l'aromaticité des petits cycles bore-carbone [24]. La molécule vinylborane (H_2BCHCH_2) a été examinée au cours de travaux traitant des effets de la substitution de l'éthylène [39-41] ou comme intermédiaire de la réaction $BH_3 + C_2H_2$ [42-44].

Dans le cadre de l'étude des isomères singulets BC_2H_5 , nous avons localisé cinq minima sur l'hypersurface d'énergie potentielle. Les stabilités estimées pour les différents arrangements nucléaires sont commentées dans la partie 2.1, tandis que les structures déterminées, les nombres d'onde et les intensités IR sont présentés dans la partie 2.2.

Tableau VIII: Stabilités relatives (kcal/mol) à différents niveaux de calcul ^a.

	B3LYP cc-pVDZ	QCISD cc-pVDZ	CCSD cc-pVTZ	CCSD(T) cc-pVTZ
Vinylborane	0	0	0	0
H ₂ CBCH ₃	1,9	4,6	2,2	2,2
Borirane	13,7	15,6	13,0	13,5
HBCHCH ₃	18,1	19,2	18,5	18,5
Ethylborine	49,4	42,6	43,9	45,0

^a Les énergies incluent la correction des demi-quanta vibrationnels ; les énergies CC sont corrigées en utilisant les nombres d'onde B3LYP/cc-pVDZ.

2.1 – Stabilité des espèces

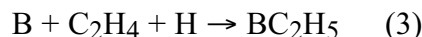
Dans le tableau VIII sont reportées les stabilités relatives déterminées pour les cinq isomères BC₂H₅ étudiés. A tous les niveaux de calcul, le vinylborane (H₂BCHCH₂) est l'isomère le plus stable. La molécule H₂CBCH₃ est prédite très proche en énergie du vinylborane, elle est moins stable de seulement 2,2 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ. Le borirane (c-HBC₂H₄) et HBCHCH₃ sont estimés respectivement 13,5 et 18,5 kcal/mol moins stables que le vinylborane au même niveau. Parmi les isomères considérés, le plus haut en énergie est l'éthylborine (C₂H₅B): il est calculé plus de 45 kcal/mol au-dessus du minimum absolu. Fau et Frenking ont récemment étudié le complexe BH₃:C₂H₂ qui intervient dans la réaction du borane avec l'acétylène [44]. Cette espèce est calculée plus stable que la molécule d'éthylborine de 3,6 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ.

Tous les isomères étudiés ici sont relativement stables sur l'hypersurface d'énergie potentielle. La réaction (2):



est exothermique pour le vinylborane, H₂CBCH₃, le borirane et HBCHCH₃ de 29,5, 27,3, 16,0 et 11,0 kcal/mol respectivement, tandis qu'elle est endothermique pour l'éthylborine de 15,6 kcal/mol au niveau CCSD(T). Les expériences en matrice d'argon ont montré que les molécules vinylborane et H₂CBCH₃ sont produites par cette réaction [14]. Elles ont également montré que ces deux espèces sont formées au cours de la réaction du bore avec

l'éthylène et en plus grande quantité s'agissant du vinylborane. Le mécanisme probable doit impliquer la rencontre d'atomes d'hydrogène diffusés dans la matrice avec des produits BC_2H_4 de la réaction. Cela correspond à l'équation bilan suivante:



Cette réaction est bien entendu exothermique pour le vinylborane et H_2CBCH_3 , elle l'est aussi pour tous les autres isomères BC_2H_5 (la molécule d'éthylborane est plus stable que les réactifs de plus de 130 kcal/mol au niveau CCSD(T) !).

Les stabilités relatives calculées au niveau B3LYP sont extrêmement proches de celles estimées au niveau CCSD(T), excepté pour l'éthylborane où la différence entre les deux calculs est d'environ 4 kcal/mol. Les résultats QCISD ne sont pas aussi proches bien qu'en bon accord également. Si on prend pour référence les valeurs CCSD(T), on constate que la méthode B3LYP surestime les énergies de réaction alors que la méthode QCISD les sous-estime. L'effet mineur des triples excitations sur les stabilités relatives "coupled cluster" est en accord avec les faibles valeurs ($<0,02$) du diagnostic T , pour les cinq isomères.

2.2 – Structures et propriétés vibrationnelles

Les cinq isomères BC_2H_5 sont présentés par ordre de stabilité décroissante. Sur la figure 9 sont reportées les structures calculées de l'éthylène et de l'éthane comparées aux données expérimentales [27]. Elles seront utilisées pour commenter les structures BC_2H_5 .

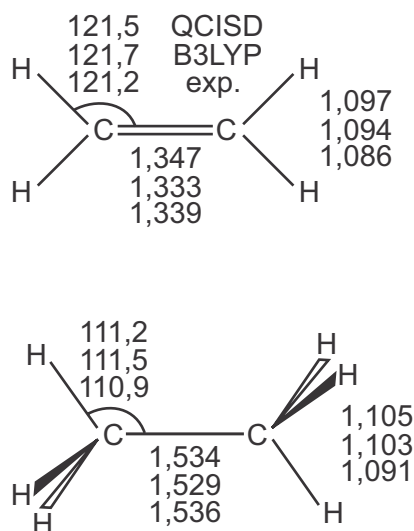


Figure 9: Comparaison des géométries optimisées de l'éthylène et de l'éthane avec l'expérience [27]. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

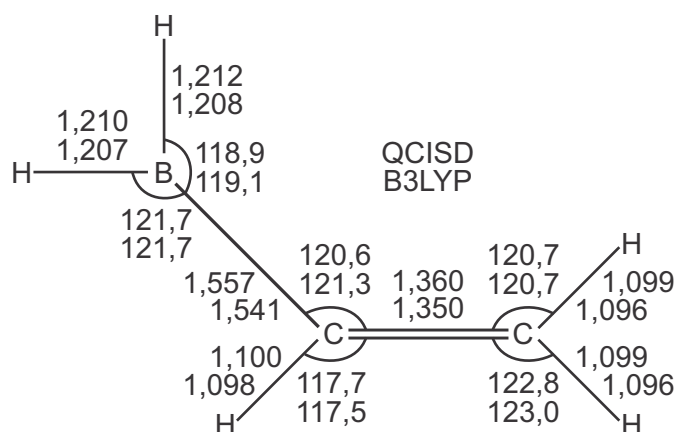


Figure 10: Structures calculées de la molécule de vinylborane. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Le vinylborane

Les géométries optimisées aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ de la molécule de vinylborane sont représentées sur la figure 10. Cet isomère plan (C_s) peut être considéré comme une molécule d'éthylène pour laquelle un hydrogène est remplacé par le groupement borane ($-BH_2$). La structure où le groupement borane est perpendiculaire au groupe vinyle (également C_s) est un point selle du premier ordre. La fréquence imaginaire correspond au mode de torsion de la liaison BC menant à la structure plane. En accord avec les résultats d'études précédentes [39], on trouve une barrière d'énergie potentielle pour la rotation du groupement borane de 6,2 kcal/mol au niveau QCISD, et de 6,3 kcal/mol au niveau B3LYP. Les paramètres géométriques calculés pour le vinylborane sont proches de ceux obtenus au niveau MP2/6-31G(d) par Mc Kee [42]. Les longueurs des liaisons CC et BC sont celles de liaisons double et simple respectivement [27,30,31]. On note cependant que la liaison CC est légèrement allongée comparée à celle de l'éthylène (fig. 9).

La configuration électronique dominante du vinylborane est:

$$(\text{coeur}) 4a'^2 5a'^2 6a'^2 7a'^2 8a'^2 9a'^2 10a'^2 1a''^2$$

où la HOMO, $1a''$, correspond à l'OM π de la liaison CC avec une légère délocalisation sur la liaison BC.

Les nombres d'onde de vibration et les intensités IR calculés sont présentés dans le tableau IX, ainsi que les fondamentales observées en matrice d'argon [14]. Les nombres d'onde calculés aux niveaux B3LYP et QCISD sont très proches. L'écart maximum constaté est de 2,3% pour le mode ν_9 , pour les autres modes de vibration l'écart reste inférieur à 1,4%.

Les absorptions IR prédites les plus intenses correspondent aux modes d'élongation antisymétrique et symétrique des liaisons BH (ν_4 et ν_5 respectivement).

Tableau IX: Nombres d'onde de vibration (ν_i et ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) de la molécule de vinylborane.

	B3LYP		QCISD		Matrice ^a ν_i	Attribution ^b
	ω_i	I_i	ω_i	I_i		
ν_1 (A')	3209	13	3244	14		élongation as. CH ₂
ν_2	3130	13	3173	11		élongation CH
ν_3	3114	18	3148	16		élongation s. CH ₂
ν_4	2642	148	2668	149	2570	élongation as. BH ₂
ν_5	2567	131	2592	129		élongation s. BH ₂
ν_6	1651	58	1662	42	1537	élongation CC
ν_7	1432	47	1452	46	1414	cisaillement CH ₂
ν_8	1310	2	1319	8		déformation p. HCC
ν_9	1232	40	1261	47	1214	cisaillement BH ₂
ν_{10}	1101	5	1109	6		balancement p. CH ₂
ν_{11}	936	19	935	21		élongation BC
ν_{12}	832	9	840	12		balancement p. BH ₂
ν_{13}	367	~0	365	1		déformation p. CCB
ν_{14} (A'')	1054	12	1045	28	1031	déformation h.p. HCC
ν_{15}	1030	29	1034	64		balancement h.p. CH ₂
ν_{16}	1018	44	1014	10		balancement h.p. BH ₂
ν_{17}	550	1	546	1		déformation h.p. CCB
ν_{18}	217	~0	222	~0		torsion BC

^a Observations expérimentales [14]. ^b Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique, p. = dans le plan, h.p. = hors du plan.

Elles sont calculées à 2642 cm^{-1} (148 km/mol) et 2567 cm^{-1} (131 km/mol) au niveau B3LYP, et à 2668 cm^{-1} (149 km/mol) et 2592 cm^{-1} (129 km/mol) au niveau QCISD. La bande observée en matrice à 2570 cm^{-1} est attribuée au mode antisymétrique [14]. Le mode d'élongation symétrique n'a pu être attribué bien qu'il soit estimé très intense. Cela est probablement dû au nombre important de bandes d'absorption présentes dans la région spectrale des élongations BH. La situation est similaire à celle de l'éthylborane (H_2BCCH): seul le mode antisymétrique est observé alors que les élongations symétrique et antisymétrique BH₂ sont toutes deux données intenses par les calculs [14,34]. Les bandes ν_6 (élongation CC), ν_7 (cisaillement CH₂) et ν_9 (cisaillement BH₂) sont également prédites intenses aux deux niveaux de calcul. La méthode B3LYP (QCISD) les donne respectivement à 1651 (1662), 1432 (1452) et 1232 (1261) cm^{-1} . Les trois fondamentales observées en matrice d'argon à 1537, 1414 et 1214 cm^{-1} ont été attribuées respectivement aux modes ν_6 , ν_7 et ν_9 [14]. Au niveau B3LYP, le mode ν_{16}

de balancement BH₂ est aussi calculé intense tandis qu'au niveau QCISD c'est le mode ν_{15} de balancement CH₂ qui est intense. L'ordre des intensités IR des bandes ν_{14} , ν_{15} et ν_{16} varie avec le niveau de calcul. Ceci suggère que les deux méthodes attribuent aux trois modes des couplages différents entre les vibrations de déformation HCC et de balancement BH₂ ou CH₂. La fondamentale à 1031 cm⁻¹ a été attribuée au mode ν_{14} pour lequel le nombre d'onde calculé est très légèrement supérieur [14].

A l'exception du mode ν_6 , l'accord entre les nombres d'onde calculés et les valeurs expérimentales est très bon, si l'on considère que l'on compare des calculs dans l'approximation harmonique pour la molécule isolée à des fondamentales observées en matrice d'argon. Quant à la bande d'absorption à 1537 cm⁻¹, elle n'est certainement pas due au vinylborane. On ne peut s'attendre à ce que les effets d'anharmonicité et de la matrice déplacent cette bande de plus de 110 cm⁻¹. Il est sûr au vu des déplacements isotopiques expérimentaux que cette bande correspond à une élongation CC, mais elle doit provenir d'une autre espèce. Les déplacements isotopiques ¹¹B/¹⁰B, ¹²C/¹³C et H/D calculés (non présentés dans ce mémoire) sont en excellent accord avec ceux observés, excepté pour le mode ν_{14} . La raison tient à la difficulté de décrire précisément par le calcul les couplages importants entre la déformation HCC et les balancements BH₂ et CH₂.

H₂CBCH₃

Sur la figure 11 sont reproduites les géométries optimisées de la molécule H₂CBCH₃. Cette espèce présente une structure éclipsée de symétrie C_s (une des liaisons CH du groupe méthyle est dans le plan défini par les atomes H₂CBC). La structure où une des liaisons CH du groupe CH₃ est perpendiculaire au plan H₂CBC (également C_s) est un point selle. La fréquence imaginaire correspond au mode de torsion autour de l'axe CBC qui mène au minimum. La barrière de potentiel calculée est très petite, ce qui montre que H₂CBCH₃ est une molécule relativement flexible. La structure du minimum montre que le squelette CBC de l'isomère est presque linéaire avec à une extrémité un carbone trivalent (sp²) et à l'autre un carbone tétravalent (sp³).

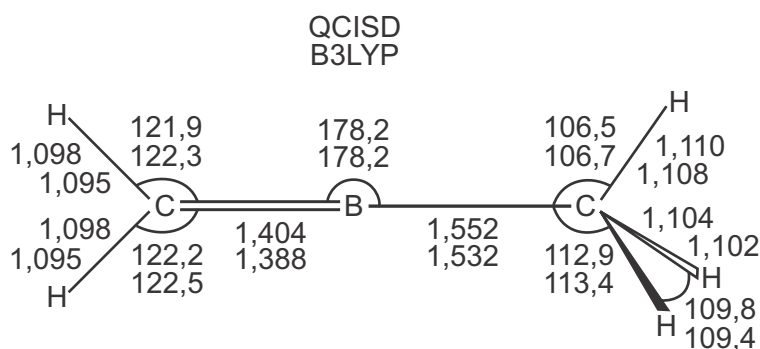


Figure 11: Structures calculées de la molécule H₂CBCH₃. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

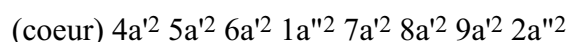
Tableau X: Nombres d'onde de vibration (ν_i et ω_i en cm⁻¹) et intensités IR (I_i en km/mol) de la molécule H₂CBCH₃.

	B3LYP		QCISD		Matrice ^a ν_i	Attribution ^b
	ω_i	I_i	ω_i	I_i		
ν_1 (A')	3215	~0	3256	~0		élongation as. CH ₂
ν_2	3144	9	3172	5		élongation s. CH ₂
ν_3	3080	8	3131	7		élongation s. CH ₃
ν_4	3016	~0	3051	1		élongation as. CH ₃
ν_5	1677	180	1657	137	1631	élongation as. BC ₂
ν_6	1430	6	1463	5		déformation as. CH ₃
ν_7	1312	1	1340	1		déformation s. CH ₃
ν_8	1279	9	1305	6		cisaillement CH ₂
ν_9	897	36	909	33		balancement CH ₃
ν_{10}	794	4	783	4		élongation s. BC ₂
ν_{11}	575	2	587	2		balancement p. CH ₂
ν_{12}	259	~0	254	~0		déformation p. CBC
ν_{13} (A'')	3108	3	3162	4		élongation as. CH ₃
ν_{14}	1403	7	1435	6		déformation as. CH ₃
ν_{15}	905	3	917	1		balancement CH ₃
ν_{16}	664	68	667	66		balancement h.p. CH ₂
ν_{17}	310	1	292	~0		déformation h.p. CBC
ν_{18}	101	1	104	1		torsion

^a Observations expérimentales [14]. ^b Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique, p. = dans le plan, h.p. = hors du plan.

Les longueurs des deux liaisons BC, 1,404 et 1,552 Å au niveau QCISD, sont cohérentes avec des liaisons double et simple respectivement [30,31,33].

La configuration électronique dominante de H₂CBCH₃ est:



La HOMO correspond à la liaison π BC.

Dans le tableau X sont reportés les spectres IR calculés aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ avec la fondamentale observée en matrice [14]. Comme pour le vinylborane, les valeurs des nombres d'onde B3LYP et QCISD sont très proches. Le petit nombre d'onde calculé pour le mode de torsion CC (≈ 100 cm⁻¹) traduit le caractère flexible de la molécule H₂CBCH₃.

L'isomère H₂CBCH₃ a une bande IR très intense, ν_5 , prédite à 1657 cm⁻¹ (137 km/mol) au niveau QCISD et à 1677 cm⁻¹ (180 km/mol) au niveau B3LYP. Elle correspond à l'élongation antisymétrique des liaisons BC. Deux autres absorptions sont estimées intenses, ν_9 (balancement du groupe méthyle, A') et ν_{16} (balancement hors du plan du groupe CH₂). Elles sont calculées respectivement à 909 (897) et 667 (664) cm⁻¹ avec des intensités IR de 33 (36) et 66 (68) km/mol au niveau QCISD (B3LYP). Les modes de vibration restants ont des intensités IR faibles (inférieure à 10 km/mol).

On observe en matrice d'argon qu'une seule fondamentale, ν_5 à 1631 cm⁻¹ [14]. L'accord avec le nombre d'onde calculé est excellent. De plus, les déplacements isotopiques expérimentaux, +46 (¹¹B/¹⁰B), -21 (¹²C/¹³C) et -37 cm⁻¹ (H/D), sont eux aussi en excellent accord avec ceux calculés, respectivement +50, -22 et -35 cm⁻¹ au niveau QCISD (les valeurs B3LYP correspondantes sont +52, -22 et -35 cm⁻¹). La bande d'absorption ν_{16} n'a pas été observée bien qu'elle soit prévue intense. Elle est calculée très proche d'une fondamentale de CO₂ qui est toujours présent en matrice.

Le borirane

La géométrie optimisée en symétrie C_{2v} de la molécule de borirane est présentée sur la figure 12. Cet isomère ainsi que le radical borirane (c-BC₂H₄, C_{2v}) ont récemment été étudiés [32]. Il a été montré que les structures des deux espèces sont très similaires. Les paramètres géométriques déterminés aux niveaux B3LYP et QCISD pour le borirane sont très proches des résultats CCSD/DZP précédents [32]. Les longueurs des liaisons CC et BC sont celles de liaisons simples [27,30,31]. Notons toutefois que pour le borirane la liaison CC est plus grande que celle calculée pour l'éthane de plus de 0,02 Å (fig. 9).

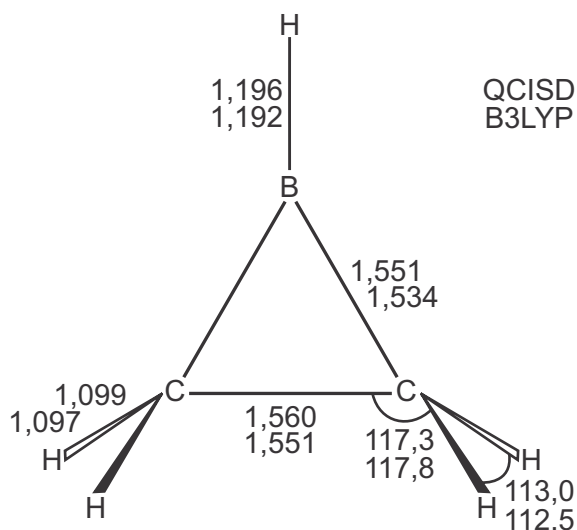


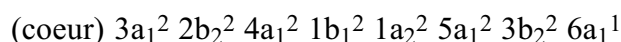
Figure 12: Structures calculées de la molécule de borirane. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Tableau XI: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) de la molécule de borirane.

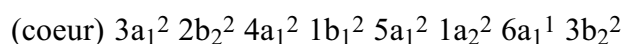
	B3LYP		QCISD		Attribution ^a
	ω_i	I_i	ω_i	I_i	
ν_1 (A ₁)	3096	~0	3138	~0	élongation s. CH ₂
ν_2	2716	84	2734	81	élongation BH
ν_3	1402	18	1437	13	cisaillement CH ₂
ν_4	1188	14	1183	13	respiration du cycle ^b
ν_5	943	31	969	26	balancement CH ₂
ν_6	834	1	845	1	déformation du cycle ^c
ν_7 (A ₂)	3158	0	3208	0	élongation as. CH ₂
ν_8	1175	0	1191	0	balancement CH ₂
ν_9	457	0	475	0	torsion CC
ν_{10} (B ₁)	3174	6	3222	7	élongation as. CH ₂
ν_{11}	1003	26	1018	28	torsion CC
ν_{12}	678	1	683	~0	balancement CH ₂
ν_{13}	431	8	424	10	déformation h.p. HBC
ν_{14} (B ₂)	3093	7	3132	7	élongation s. CH ₂
ν_{15}	1367	3	1399	3	cisaillement CH ₂
ν_{16}	1025	23	1047	21	élongation as. BC ₂
ν_{17}	923	33	940	40	balancement CH ₂
ν_{18}	738	15	750	13	déformation p. HBC

^a Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique, p. = dans le plan, h.p. = hors du plan. ^b Elongation symétrique BC₂ couplée symétriquement à l'élongation CC. ^c Elongation symétrique BC₂ couplée antisymétriquement à l'élongation CC.

La configuration électronique du radical borirane est [32]:



où l'OM simplement occupée $6a_1$ est localisée sur l'atome de bore. La structure électronique de la molécule de borirane (addition d'un hydrogène sur l'atome de bore) est proche:



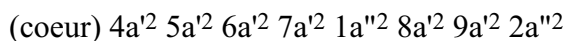
Ne sont reportés dans le tableau XI que les spectres IR calculés, l'isomère borirane n'ayant pu être caractérisé à l'issue des travaux expérimentaux [14]. A nouveau les résultats B3LYP et QCISD sont très proches. Le plus bas mode de vibration (ν_{13}) est situé au-dessus des 400 cm^{-1} , ce qui confirme les conclusions de Taylor *et al.* [38]: le borirane est un minimum stable sur la surface d'énergie potentielle.

Cet isomère ne présente qu'une seule bande intense en infrarouge. Elle correspond à l'élongation BH et est calculée au niveau B3LYP (QCISD) à 2716 (2734) cm⁻¹ avec une intensité IR de 84 (81) km/mol. Quatre modes de vibration ont des intensités IR moyennes, ν_5 (balancement CH₂, A₁), ν_{11} (torsion CC, B₁), ν_{16} (élongation antisymétrique BC₂) et ν_{17} (balancement CH₂, B₂). Ils sont respectivement prédits à 943 (31 km/mol), 1003 (26 km/mol), 1025 (23 km/mol) et 923 cm⁻¹ (33 km/mol) au niveau B3LYP. Les valeurs QCISD correspondantes sont: 969 (26 km/mol), 1018 (28 km/mol), 1047 (21 km/mol) et 940 cm⁻¹ (40 km/mol).

HBCHCH₃

Les géométries optimisées de la molécule HBCHCH₃ (C_s) sont reproduites sur la figure 13. La structure avec le groupe méthyle tourné de 60° par rapport à la liaison CC est un point selle. La fréquence imaginaire correspond au mouvement de rotation du groupe CH₃ menant au minimum. La barrière de potentiel associée est de 1,4 kcal/mol aux deux niveaux de calcul, ce qui est cohérent avec une barrière de rotation autour d'une liaison CC simple. Les longueurs de liaisons calculées confirment que la liaison CC est simple, bien que légèrement plus courte que pour l'éthane (fig. 9). La liaison BC est double et la valeur de l'angle HBC d'environ 180° montre que l'atome de bore est hybridé sp.

La configuration électronique dominante est:



La HOMO 2a'' correspond à l'OM π de la liaison BC.

Les nombres d'onde et les intensités IR calculés aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ sont présentés dans le tableau XII. Le mode ν_3 d'élongation symétrique CH₃ est prédit le plus intense. Il est localisé à 3013 (3050) cm⁻¹ au niveau B3LYP (QCISD) avec une intensité IR de 52 (48) km/mol. Malheureusement, les molécules parentes (C₂H₄ et C₂H₆) ont des bandes d'absorption importantes dans la région spectrale des élongations CH.

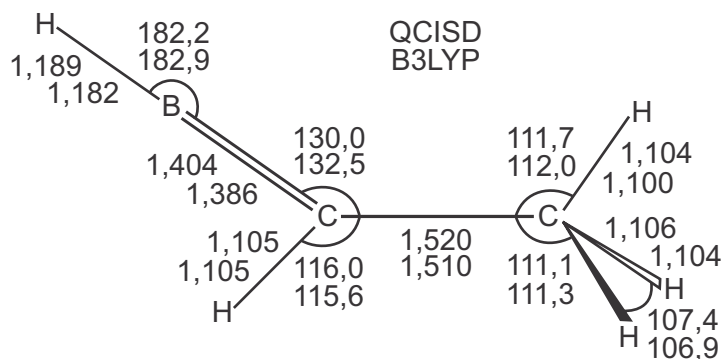


Figure 13: Structures calculées de la molécule HBCHCH₃. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Tableau XIII: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) de la molécule HBCHCH₃.

	B3LYP		QCISD		Attribution ^a
	ω_i	I_i	ω_i	I_i	
ν_1 (A')	3109	22	3144	24	élongation as. CH ₃
ν_2	3063	6	3125	6	élongation CH
ν_3	3013	52	3050	48	élongation s. CH ₃
ν_4	2828	19	2822	21	élongation BH
ν_5	1591	16	1572	13	élongation BC
ν_6	1461	4	1488	3	déformation as. CH ₃
ν_7	1394	10	1418	10	déformation s. CH ₃
ν_8	1167	2	1177	1	déformation p. HCC
ν_9	1000	19	1020	19	élongation CC
ν_{10}	929	6	937	4	balancement CH ₃
ν_{11}	778	11	775	12	déformation p. HBC
ν_{12}	202	2	207	1	déformation CCB
ν_{13} (A'')	3063	24	3118	25	élongation as. CH ₃
ν_{14}	1458	4	1487	3	déformation as. CH ₃
ν_{15}	1040	~0	1053	~0	balancement CH ₃
ν_{16}	607	13	610	41	déformation h.p. HBC
ν_{17}	600	29	566	~0	déformation h.p. HCC
ν_{18}	201	1	202	1	torsion CC

^a Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique, p. = dans le plan, h.p. = hors du plan.

La méthode B3LYP prévoit que le mode le plus intense suivant soit la déformation hors du plan HBC (à 600 cm^{-1} avec une intensité IR de 29 km/mol). En revanche, c'est au niveau QCISD le mode de déformation hors du plan HCC (à 610 cm^{-1} avec une intensité IR de 41 km/mol). L'inversion des intensités IR entre ces deux modes traduit les différents couplages obtenus entre les vibrations de déformation hors du plan HBC et HCC. A l'inverse des autres isomères BC₂H₅, la bande associée à l'élongation BH n'est pas très intense en infrarouge, les modes de vibration restants ont des intensités IR relativement faibles. Ainsi que pour le borirane, aucune signature spectrale de la molécule HBCHCH₃ n'a été observée [14].

L'éthylborine

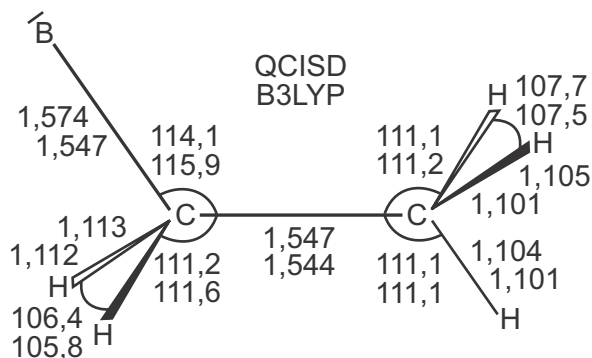


Figure 14: Structures calculées de la molécule d'éthylborine. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

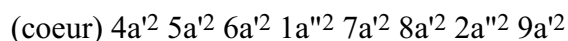
Tableau XIII: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) de la molécule d'éthylborine.

	B3LYP		QCISD		Attribution ^a
	ω_i	I_i	ω_i	I_i	
ν_1 (A')	3115	14	3149	18	élongation as. CH ₃
ν_2	3040	25	3064	25	élongation s. CH ₃
ν_3	2962	14	3014	14	élongation s. CH ₂
ν_4	1475	11	1500	8	déformation as. CH ₃
ν_5	1394	~0	1417	1	déformation s. CH ₃
ν_6	1369	16	1405	14	cisaillement CH ₂
ν_7	1288	71	1300	54	balancement CH ₂
ν_8	1014	36	1031	26	élongation CC
ν_9	928	21	934	16	balancement CH ₃
ν_{10}	850	22	858	40	élongation BC
ν_{11}	229	19	247	14	déformation p. CCB
ν_{12} (A'')	3115	18	3145	23	élongation as. CH ₃
ν_{13}	3003	1	3065	3	élongation as. CH ₂
ν_{14}	1477	7	1505	6	déformation as. CH ₃
ν_{15}	1212	1	1235	1	balancement CH ₃
ν_{16}	888	14	896	12	balancement CH ₂
ν_{17}	520	6	552	7	déformation h.p. CCB
ν_{18}	161	7	183	5	torsion CC

^a Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique, p. = dans le plan, h.p. = hors du plan.

Sur la figure 14 sont représentées les géométries optimisées de la molécule d'éthylborine (C_2H_5B). Cet isomère peut être considéré comme une molécule d'éthane pour laquelle un hydrogène est remplacé par l'atome de bore. De même que pour le vinylborane (C_2H_3B), la réaction de substitution par l'atome de bore d'un hydrogène du réactif (ici C_2H_6) est endothermique. La structure éclipsée est un point selle du premier ordre comme avec l'éthane. La barrière de potentiel pour la rotation autour de la liaison CC est 1,3 kcal/mol au niveau B3LYP et de 1,7 kcal/mol au niveau QCISD. La longueur de la liaison BC est typique d'une liaison simple [30,31]. Quant au fragment éthyle, il présente une structure très proche de celle de l'éthane (fig. 9).

La configuration électronique de l'éthylborane est:



où la HOMO $9a'$ correspond à la paire libre de l'atome de bore.

Les nombres d'onde de vibration et les intensités IR calculés sont présentés dans le tableau XIII. Quatre modes de vibration sont estimés intenses à modérément intenses. L'absorption IR la plus importante correspond au balancement symétrique du groupe CH_2 (ν_7) localisée à 1288 cm^{-1} (71 km/mol) au niveau B3LYP et à 1300 cm^{-1} (54 km/mol) au niveau QCISD. Les trois autres bandes, ν_2 , ν_8 et ν_{10} , sont calculées respectivement à 3040, 1014 et 850 cm^{-1} au niveau B3LYP. Les nombres d'onde QCISD correspondants sont: 3064, 1031 et 858 cm^{-1} . L'éthylborane ne semble pas avoir été formé [14].

2.3 – Discussion

Parmi les cinq isomères BC_2H_5 étudiés, les deux plus stables ont été isolés en matrice d'argon [14,45]. Ces nouvelles espèces, le vinylborane et la molécule H_2CBCH_3 ainsi que leurs contreparties isotopiquement substituées, présentent quelques fondamentales IR intenses qui constituent leur signature spectrale. L'attribution des bandes d'absorption n'a pu se faire que grâce aux prédictions théoriques. Le produit H_2CBCH_3 a ainsi été identifié sans ambiguïté bien qu'une seule fondamentale soit observée pour l'espèce non substituée. Il apparaît clairement dans ce cas que l'attribution de la bande d'absorption IR et donc l'identification de H_2CBCH_3 n'aurait pu se faire sans le concours des calculs théoriques.

Comme pour les isomères BC_2H_3 [34], l'étude des espèces BC_2H_5 a permis de dégager des résultats qualitativement différents de ceux obtenus pour les espèces équivalentes formées avec l'aluminium (AlC_2H_5) [35]. Dans le cas des espèces borées, le minimum absolu est le vinylborane avec la molécule H_2CBCH_3 très proche en énergie. Le borirane et l'éthylborane sont calculés moins stables de 13,5 et 45 kcal/mol respectivement. En revanche, Xie et

Schaefer prévoient que l'isomère le plus stable AlC_2H_5 soit l'éthylalane (C_2H_5Al). Le vinylalane ($H_2AlCHCH_2$) et l'aluminirane ($c-HAlC_2H_4$) sont respectivement moins stables de 5,6 et 26,3 kcal/mol. On observe que le minimum absolu a une liaison carbone-aluminium simple alors que les espèces BC_2H_5 les plus stables présentent des liaisons carbone-bore à caractère multiple.

3 – ETUDE DES ISOMERES DOUBLETES BC_2H_4

L'étude expérimentale effectuée en matrice d'argon des réactions $B + C_2H_4$ et $B + C_2H_6$ a montré que deux espèces doublets de stoechiométrie BC_2H_4 sont formées [14]. Celles-ci ont été caractérisées par quelques bandes d'absorption de leur spectre IR. De précédentes études théoriques ont montré la grande diversité d'espèces BC_2H_4 possibles [21,32,41,46]. Les travaux les plus anciens datent de 1973 [46] et s'intéressaient aux effets de la substitution d'un hydrogène du radical vinyle (plusieurs structures H_2CCBH_2 ont été déterminées). Plus récemment Wiberg *et al.* [41] ont étudié le radical vinylborane ($HBCHCH_2$). Largo *et al.* [21] ont quant à eux considéré pas moins de dix isomères doublets BC_2H_4 . Mais dans l'ensemble, ces recherches demeurent incomplètes et l'identification des produits de réaction requerrait (1) une exploration exhaustive de la surface d'énergie potentielle BC_2H_4 et (2) la détermination des spectres de vibration et des décalages isotopiques.

Cette étude s'est révélée plus complexe que celle des espèces singulets BC_2H_3 et BC_2H_5 . 19 minima ont été localisés sur la surface d'énergie potentielle au niveau QCISD/cc-pVDZ et "seulement" 18 au niveau de calcul B3LYP/cc-pVDZ. Cette disparité nous a contraints à effectuer les calculs d'énergie "coupled cluster" sur les deux types de géométrie (QCISD et B3LYP). Les stabilités et les structures des isomères BC_2H_4 sont discutées respectivement dans les parties 3.1 et 3.2 tandis que les spectres infrarouges de quelques-uns sont présentés dans la partie 3.3.

3.1 – Stabilité des espèces

Ainsi que l'on vient de le mentionner, le nombre de minima localisés diffère selon la méthode utilisée. Certaines structures correspondant à un minimum avec une méthode peuvent ne pas avoir été localisées avec une autre méthode ou alors correspondre à un point selle. D'autre part, l'ordre des espèces établi selon leur stabilité varie également avec le niveau de calcul.

Tableau XIV: Stabilités relatives (kcal/mol) à différents niveaux de calcul ^a.

	B3LYP cc-pVDZ	CCSD(T) ^b cc-pVTZ	QCISD cc-pVDZ	CCSD(T) ^c cc-pVTZ	T_i ^d
H ₂ CBCH ₂ (² B ₂)	0	0	0	0	0,033
H ₂ BCCH ₂ n.p. (² B ₂)	•	•	1,3	3,0	0,036
(² B)	2,7	2,7	•	•	0,035
H ₂ BCCH ₂ p. (² B ₁)	31,7	35,9	35,2	35,8	0,030
CH ₃ BCH (² A')	12,3	9,2	9,3	9,5	0,017
HBCHCH ₂ (² A)	12,5	12,0	10,3	12,2	0,036
CH ₃ CBH (² A')	16,7	15,5	14,4	15,8	0,020
<i>trans</i> -H ₂ BCHCH (² A')	18,6	15,9	13,5	16,4	0,043
<i>cis</i> -H ₂ BCHCH (² A')	19,5	17,0	14,5	17,5	0,043
c-H ₂ BCHCH (² B)	25,8	23,2	•	•	0,019
c-HBC ₂ H ₃ (² A)	17,8	16,1	16,5	16,5	0,025
c-BC ₂ H ₄ (² A ₁)	30,1	25,9	26,2	26,4	0,015
B:C ₂ H ₄ (² B ₂)	•	•	64,1	70,7	0,014
B:C ₂ H ₄ (² B ₁)	80,5	71,4	64,3	71,4	0,012
H ₃ BCCH (² A'')	33,7	32,4	34,4	32,4	0,038
BCHCH ₃ (² A')	40,4	35,8	34,0	36,2	0,043
BCHCH ₃ (² A'')	50,0	44,3	41,8	46,6	0,014
C ₂ H ₄ B (² A')	56,6	50,5	46,5	50,9	0,054
CH ₃ BHC (² A'')	60,1	57,8	•	•	0,022
CH ₃ BHC (² A)	90,5	85,4	80,1	85,8	0,012

^a Les énergies incluent la correction des demi-quanta vibrationnels. Les abréviations p. et n.p. précisent si l'isomère est plan ou non. ^b Ces énergies sont calculées à partir des géométries et des nombres d'onde B3LYP/cc-pVDZ. ^c Ces énergies sont calculées à partir des géométries et des nombres d'onde QCISD/cc-pVDZ. ^d Valeur du diagnostic T_i des fonctions d'onde CCSD(T)/cc-pVTZ calculées sur les structures des minima QCISD/cc-pVDZ quand elles existent, sinon sur les structures B3LYP/cc-pVDZ.

C'est pourquoi nous avons préféré classer les isomères par familles ; les espèces au sein d'une famille présentant des structures parentes. Les stabilités relatives déterminées pour chaque isomère doublet BC₂H₄ sont reportées dans le tableau XIV.

Le radical H₂CBCH₂ est le minimum absolu et ceci à tous les niveaux de calcul. L'isomère non plan H₂BCCH₂ est prédit très proche en énergie, il est moins stable de seulement 3,0 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. A ce même niveau, la structure plane est calculée 32,8 kcal/mol au dessus de la précédente. L'isomère CH₃BCH est moins stable que H₂CBCH₂ de 9,5 kcal/mol, le radical vinylborane HBCHCH₂ de 12,2 kcal/mol et les espèces CH₃CBH et *trans*-H₂BCHCH de 15,8 et 16,4 kcal/mol respectivement. Les calculs CCSD(T) indiquent que la stabilité du conformère *cis*-H₂BCHCH est moins grande que celle du *trans* de 1,1 kcal/mol. Un troisième isomère cyclique a été localisé avec la fonctionnelle B3LYP, toutefois cette structure correspond à un point selle d'après les calculs QCISD. L'espèce est moins stable que le conformère *cis* de 6,2 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ. Le radical borirane réarrangé (c-HBC₂H₃) est moins stable que H₂CBCH₂ de 16,5 kcal/mol et le radical borirane (c-BC₂H₄) de 26,4 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. Deux complexes faiblement liés B:C₂H₄ ont été localisés (un seul au niveau B3LYP/cc-pVDZ), l'état ²B₂ étant plus stable que l'état ²B₁ de moins d'une kilocalorie par mole. Le calcul des énergies CCSD(T) révèle une différence d'énergie entre le minimum absolu et la curieuse espèce H₃BCCH de seulement 32,4 kcal/mol. Dans son état fondamental et au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ, le bore-méthylcarbène (BCHCH₃ (²A')) est 36,2 kcal/mol moins stable que le radical H₂CBCH₂ tandis que l'état excité ²A" est plus haut de 10,4 kcal/mol⁴. Au même niveau de calcul, l'espèce C₂H₄B est moins stable que H₂CBCH₂ de 50,9 kcal/mol. Deux conformères CH₃BCH ont été localisés (un seul avec la méthode QCISD). Celui qui est sans symétrie correspond au minimum de plus haute énergie: il est calculé au dessus du minimum absolu de plus de 80 kcal/mol quelque soit la méthode utilisée. L'isomère ²A" est nettement plus stable, de 27,6 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ.

Dans le tableau XIV sont également reportées les valeurs du diagnostic *T*, des fonctions d'onde "coupled cluster" de chacun des isomères BC₂H₄. Or, pour presque la moitié d'entre eux, ces valeurs sont supérieures à la limite de 0,03 conseillée pour des calculs non restreints sur un système à couche ouverte [47]. Elles sont d'autant plus grandes que la fonction d'onde Hartree-Fock présente une importante contamination de spin. Cependant, on ne décèle dans tous ces cas qu'un seul contaminant de spin et les méthodes QCI et CC ont montré leur robustesse pour traiter de tels systèmes [48]. Néanmoins l'utilisation de méthodes multiconfigurationnelles ainsi qu'il est recommandé, pourrait modifier quelque peu ces

⁴ Cette valeur peut être minorée car on a constaté que le demi quanta vibrationnel QCISD/cc-pVDZ est surestimé. La raison tient à des problèmes de convergence de la fonction d'onde lors du calcul numérique des constantes de force.

résultats. En particulier les espèces proches en énergies telles que CH_3CBH et *trans*- H_2BCHCH pourraient voir leur stabilité relative s'inverser.

Il est toutefois notable que les stabilités CCSD(T) déterminées à partir des structures B3LYP et QCISD sont quasi identiques, l'écart moyen constaté est inférieur à 0,3 kcal/mol (exception faite pour l'espèce bore-méthylcarbène ($^2A'$) dont le calcul de la stabilité CCSD(T)//QCISD est faussé⁴). Ceci signifie que l'on peut utiliser indifféremment les géométries optimisées avec l'une ou l'autre méthode pour le calcul des énergies "coupled cluster". On note par ailleurs que les stabilités CCSD(T) sont très généralement comprises entre les valeurs B3LYP qui jouent le rôle de borne supérieure et les valeurs QCISD qui jouent celui de borne inférieure. Les énergies "coupled cluster" des isomères les plus stables sont mieux reproduites par les calculs DFT que par les calculs QCISD. En revanche, la tendance est inverse pour les isomères de plus hautes énergies. Les stabilités relatives reportées pour les espèces $B:C_2H_4$ (2B_2) et (2B_1) ne seront pas discutées, les niveaux de calcul utilisés n'étant pas les plus adaptés pour une étude fine de complexes de van der Waals.

Dans l'ensemble, les isomères doublets BC_2H_4 sont des minima stables de la surface d'énergie potentielle associée à la réaction:



Celle-ci est très exothermique pour H_2CBCH_2 , l'isomère non plan H_2BCCH_2 , CH_3BCH et le radical vinylborane (2A), respectivement de 72,5 (74,4), 69,5 (69,8), 63,0 (63,2) et 60,3 (60,4) kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ (/B3LYP/cc-pVDZ). La réaction présente une exothermicité quasi identique pour les isomères CH_3CBH , *trans*- H_2BCHCH et le radical borirane réarrangé, respectivement 56,7 (56,9), 56,1 (56,5) et 56,1 (56,3) kcal/mol au(x) niveau(x) de calcul précédent(s). La formation du radical borirane, des espèces H_3BCCH , B-méthylcarbène ($^2A'$) et C_2H_4B dégagent de façon respective 46,1 (46,5), 40,1 (40,0), 36,3 (36,6) et 21,7 (21,9) kcal/mol. Toujours au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ (/B3LYP/cc-pVDZ), les complexes $B:C_2H_4$ 2B_2 et 2B_1 ne sont liés que de 1,8 et 1,1 (1,0) kcal/mol. L'isomère CH_3BHC (2A) est la seule espèce pour laquelle la réaction (4) est endothermique, de 13,3 (13,0) kcal/mol.

3.2 – Structures des espèces

Dans cette partie sont présentées et commentées les structures calculées aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ des isomères BC_2H_4 . Les différentes espèces sont abordées par familles structurelles et en suivant un ordre de stabilité décroissant établi précédemment pour l'étude énergétique.

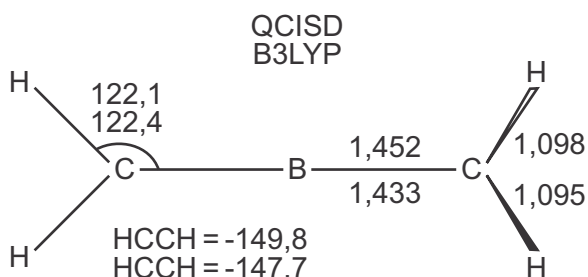
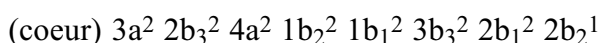


Figure 15: Structures calculées de l'espèce H₂CBCH₂ aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

H₂CBCH₂ (²B₂)

Le minimum global présente une structure de symétrie D₂ avec l'atome de bore en position centrale. Les géométries optimisées pour cet isomère sont reproduites sur la figure 15. La structure plane (D_{2h}) et celle avec les groupes CH₂ perpendiculaires (C_{2v}) correspondent à des points selles du premier ordre. Les fréquences imaginaires sont associées à la rotation autour des liaisons BC qui conduit au minimum. Au niveau B3LYP/cc-pVDZ (QCISD/cc-pVDZ), la première barrière rotationnelle est très petite alors que la seconde est de 9,2 (6,4) kcal/mol. Concernant le minima, on observe que les liaisons BC équivalentes sont intermédiaires entre simple et double liaisons [30,31,33]. La configuration électronique dominante est:



avec une densité de spin partagée essentiellement entre les deux atomes de carbone.

Famille H₂BCCH₂

L'espèce H₂BCCH₂ la plus stable possède une structure non plane de symétrie C_{2v} au niveau QCISD/cc-pVDZ ou de symétrie C₂ au niveau B3LYP/cc-pVDZ (à ce niveau la structure C_{2v} est celle d'un point selle qui devient plus stable que le minimum C₂ lorsque l'on tient compte de la correction des demi-quanta vibrationnels). Les états électroniques fondamentaux correspondant sont ²B₂ et ²B respectivement. Pittman *et al.* [46] ont également localisés en semi-empirique une structure coudée et plane, mais elle correspond en fait à un point selle du premier ordre. Au niveau B3LYP/cc-pVDZ (QCISD/cc-pVDZ), elle est moins stable de 11,4 (9,3) kcal/mol que le minimum. Les structures calculées de H₂BCCH₂ non plan sont reportées sur la figure 16. Les paramètres géométriques déterminés avec la méthode QCISD sont en bon accord avec les résultats précédents MP2/6-31G** [21]. De même, les résultats B3LYP sont en bon accord avec ceux BP86/6-311G* [14]. La liaison BC est plus courte qu'une liaison simple (1,558 Å [30,31]) ce qui témoigne d'un caractère de liaison multiple. La liaison double CC est légèrement plus courte que celle de l'éthylène. La configuration électronique fondamentale du minimum C_{2v} est [21]:

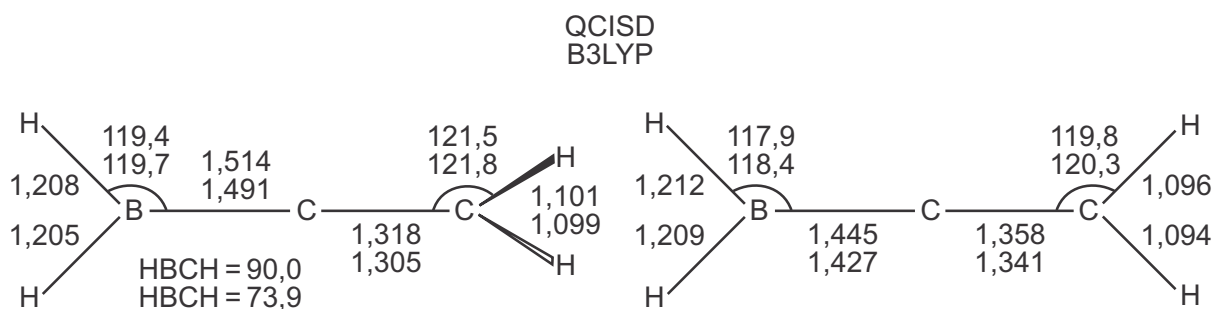
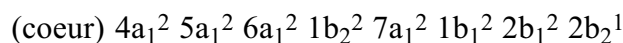


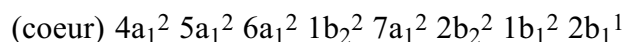
Figure 16: Structures calculées des espèces H_2BCCH_2 non plane (à gauche) et plane (à droite) aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.



où l'OM simplement occupée $2b_2$ s'identifie principalement à l'orbitale $2p_y$ du carbone central. En symétrie C_2 , les OM a_1 deviennent a et les OM b_1 et b_2 deviennent b . Largo et Barrientos expliquent que la structure décalée favorise le transfert d'électron du carbone central vers l'atome de bore [21].

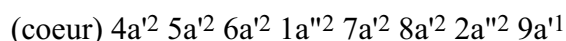
Il existe un second isomère, H_2BCCH_2 (2B_1), dont la structure plane C_{2v} est également représentée sur la figure 16. La liaison BC est plus courte que précédemment, elle est maintenant intermédiaire entre une liaison simple et double. La liaison CC s'est en revanche nettement allongée: elle est devenue plus longue que celle de l'éthylène. En conséquence H_2BCCH_2 (2B_1) est bien moins stable que l'isomère non plan.

La configuration électronique dominante est:



CH₃BCH (${}^2A'$)

Les géométries optimisées de l'espèce CH_3BCH (${}^2A'$) sont reproduites sur la figure 17. Une structure rotamère ${}^2A''$ a été localisée qui s'est révélée être un point selle du premier ordre. La très faible différence d'énergie avec le minimum montre que la rotation du groupe méthyle est quasi libre. La structure de CH_3BCH (${}^2A'$) révèle deux liaisons bore-carbone non équivalentes. La longueur de la première est typique d'une liaison simple et celle de la seconde d'une liaison double. L'atome de carbone simplement lié au bore présente une hybridation de type tétraédrique tandis que l'atome de bore et le carbone restant sont hybridés sp . La configuration électronique dominante est:



L'OM simplement occupée $9a'$ est localisée sur l'atome de carbone sp .

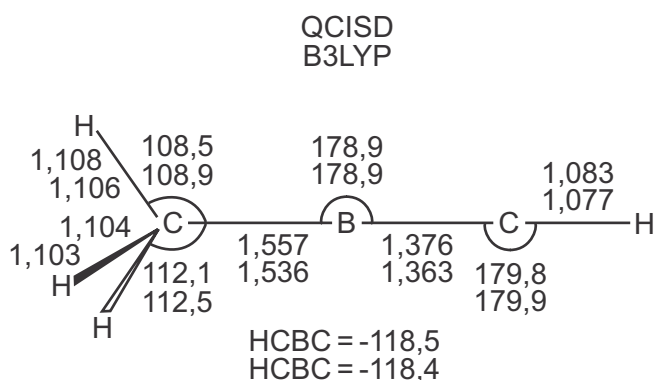


Figure 17: Structures calculées de l'espèce CH_3BCH aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Famille du radical vinylborane

Le nombre d'isomères $HBCHCH_2$ éventuels varient suivant les méthodes utilisées mais le plus stable, le radical vinylborane (2A), a pu être localisé aux deux niveaux de calculs, QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les géométries optimisées correspondantes sont présentées sur la figure 18.

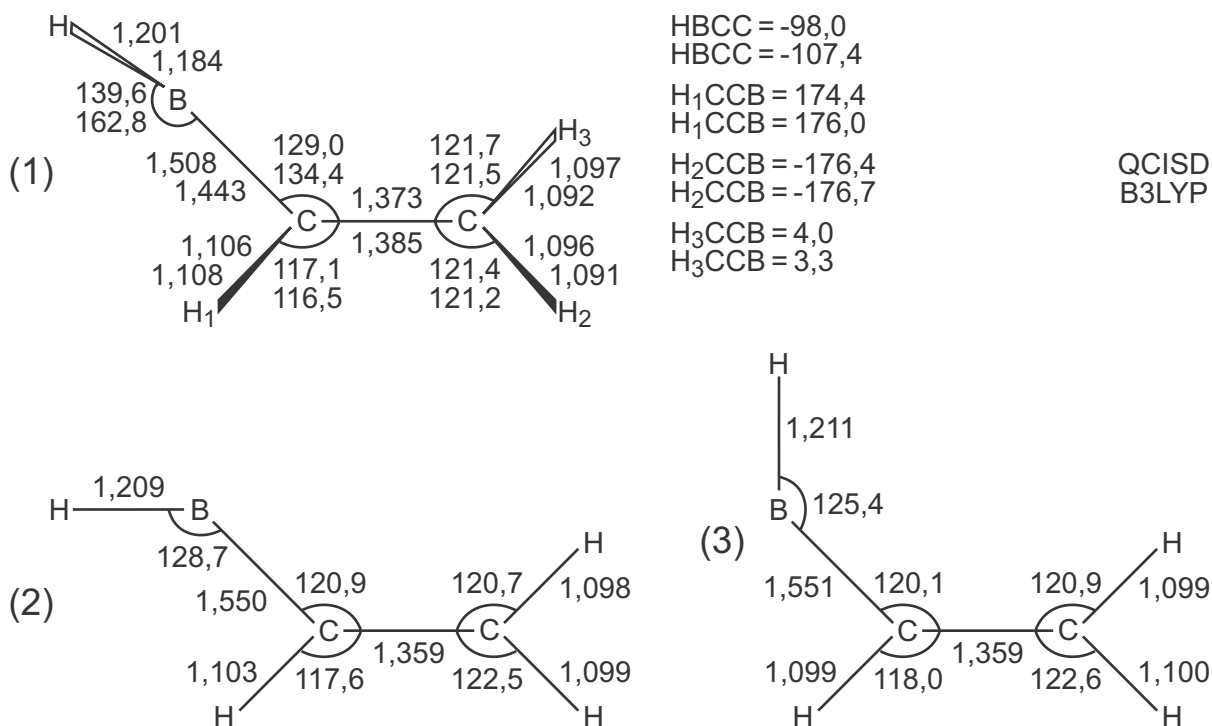
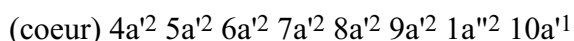


Figure 18: Structures calculées des espèces $HBCHCH_2$ (2A) (1), $anti-HBCHCH_2$ (2) et $syn-HBCHCH_2$ (3). En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, puis ceux B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

La liaison BC est sensiblement plus courte qu'une liaison simple et la longueur de la liaison CC est celle d'une liaison double allongée. Remarquons que l'angle HBC est intermédiaire entre 120° (hybridation sp^2) et 180° (hybridation sp). Ceci peut s'interpréter comme la conséquence de la délocalisation du nuage π de la liaison CC sur la liaison BC. La comparaison des résultats QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ montre qu'avec la fonctionnelle DFT (1) la liaison CC est plus faible (fait exceptionnel, une liaison CC est prédite plus allongée par la fonctionnelle), (2) le caractère multiple de la liaison BC est nettement plus fort et (3) l'hybridation de l'atome de bore est plus proche d'être sp . La délocalisation π se fait au détriment de la liaison CC et pourrait s'apparenter à celle d'un allyle asymétrique incluant un hétéroatome.

Deux minima plan, *anti* et *syn*-HBCCH₂, ont été localisés au niveau QCISD/cc-pVDZ. Ils sont prédits par les calculs CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ moins stables que le radical vinylborane (²A) de 0,4 et 0,6 kcal/mol respectivement. Largo et Barrientos signalent ces structures comme des points selles au niveau MP2/6-31G** [21], c'est aussi le cas au niveau B3LYP/cc-pVDZ (elles sont alors moins stables que le minimum asymétrique de 2,7 et 3,2 kcal/mol respectivement). Les géométries que nous avons optimisées sont reproduites sur la figure 18. Pour ces deux isomères, les longueurs des liaisons BC sont cohérentes avec des liaisons simples et les liaisons CC restent des liaisons doubles allongées. La configuration électronique dominante des deux espèces est:



où l'OM simplement occupée $10a'$ est localisée sur l'atome de bore.

Au niveau QCISD/cc-pVDZ, deux points selles du premier ordre ont été localisés qui relient les isomères *anti* et *syn* au minimum asymétrique. Les barrières de potentielle sont très petites et ceci vérifie que la surface d'énergie potentielle est très plate dans cette région [21]. L'isomérisation *anti-syn* présente en revanche une barrière d'énergie de 11,9 kcal/mol.

CH₃CBH (²A')

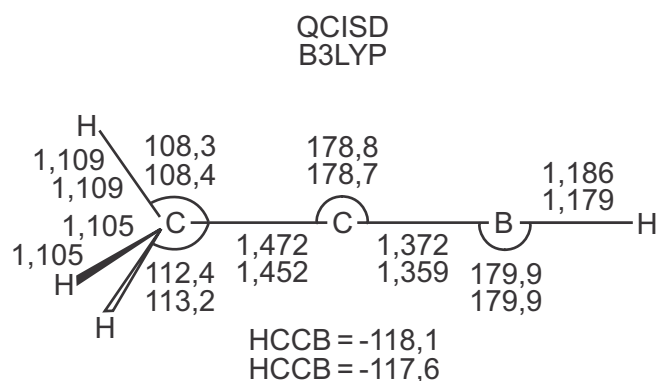
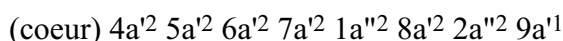


Figure 19: Structures calculées de l'espèce CH₃CBH aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Sur la figure 19 sont reportées les géométries optimisées au niveau QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ de l'espèce CH₃CBH (²A'). Comme pour l'isomère CH₃BCH (²A'), une structure rotamère ²A'' a été localisée qui est un point selle d'énergie très proche ; indiquant que la rotation du groupe méthyle est là aussi quasi libre. La liaison CC calculée pour le minimum est intermédiaire entre liaisons simple et double, la longueur de la liaison BC est celle d'une double liaison forte [33]. L'atome de bore et le carbone central sont hybridés sp, le second atome de carbone présente une hybridation de type tétraédrique. La configuration électronique fondamentale est:



L'OM simplement occupée 9a' est principalement localisée sur le carbone sp.

Famille H₂BCHCH

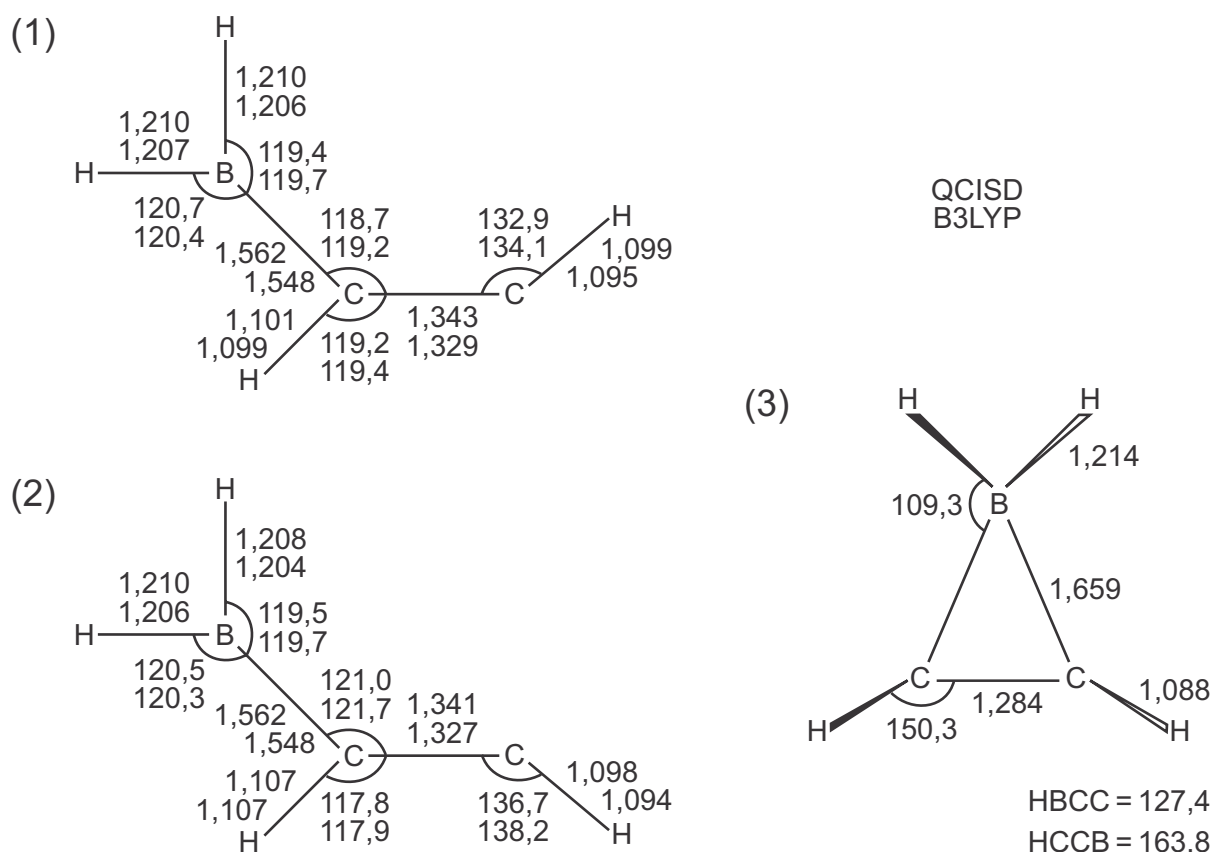
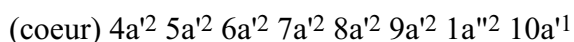


Figure 20: Structures calculées des espèces *trans*-H₂BCHCH (1) et *cis*-H₂BCHCH (2) aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Structure calculée de l'espèce *c*-H₂BCHCH (3) au niveau B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

Largo *et al.* avaient établi la structure d'une espèce plane et aliphatique H_2BCHCH pour une conformation *cis* [21]. Nos calculs ont montré qu'il existe un arrangement nucléaire plus stable qui est celui de la conformation *trans*. Les géométries optimisées des deux isomères sont présentées sur la figure 20. Les structures également C_s où le groupement BH_2 est perpendiculaire au plan de symétrie sont des points selles ; la fréquence imaginaire correspond au mode de torsion de la liaison BC qui conduit aux minima plans respectifs. Au niveau QCISD/cc-pVDZ (B3LYP/cc-pVDZ), les barrières rotationnelles sont de 6,3 (6,5) kcal/mol pour l'isomère *trans* et de 5,9 (6,2) kcal/mol pour le *cis*. Par ailleurs, la barrière de potentiel pour l'isomérisation *cis-trans* est de 5,3 (4,1) kcal/mol au(x) même(s) niveau(x) de calcul. Les paramètres géométriques déterminés pour les deux minima sont proches. Les longueurs des liaisons BC sont celles de liaisons simples et les liaisons doubles CC sont virtuellement identiques à celle de l'éthylène [30,31,27]. La configuration électronique dominante de ces isomères est:



L'OM simplement occupée $10a'$ se situe pour l'essentiel sur le carbone terminal.

Un isomère cyclique H_2BCHCH de symétrie C_2 a également été localisé au niveau B3LYP/cc-pVDZ. La structure calculée est reproduite sur la figure 20. Les distances BC sont nettement plus longues que celles de liaisons BC simples et la liaison CC est intermédiaire entre celles de l'acétylène et de l'éthylène. Cette structure inhabituelle avec un atome de bore tétravalent est moins stable que les isomères plan de plus de 5 kcal/mol. Notons enfin que cette structure correspond au niveau QCISD/cc-pVDZ à un point selle lié au minimum *cis*- H_2BCHCH .

Radical borirane réarrangé (2A)

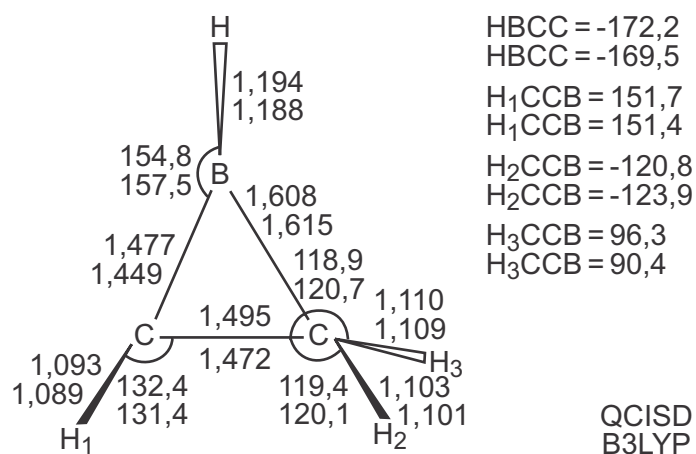


Figure 21: Structures calculées du radical borirane réarrangé aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Nous avons localisé avec les méthodes QCISD et B3LYP un minimum cyclique HBC_2H_3 sans symétrie appelé radical borirane réarrangé. La structure obtenue par Largo et Barrientos au niveau MP2/6-31G** est en revanche de symétrie C_s [21]. Si les calculs de stabilité QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ sont corrigés de la valeur des demi-quanta vibrationnels (ZPE), la structure symétrique correspondant à un point selle devient la plus stable. Des calculs plus sophistiqués semblent donc requis pour conclure si cette espèce possède ou non un plan de symétrie. Les géométries optimisées du minimum C_1 sont présentées sur la figure 21. Une liaison BC est prédite plus longue qu'une liaison simple typique et l'autre est en revanche plus courte. La liaison CC est calculée plus courte que celle de l'éthane. La discussion est semblable pour la structure C_s .

Radical borirane et complexes $B:C_2H_4$

Plusieurs produits BC_2H_4 de symétrie C_{2v} ont été étudiés au cours de récents travaux sur la réaction du bore avec l'éthylène [21,32]. En particulier, le spectre de vibrations et la structure calculée au niveau CCSD(T)/DZP du radical borirane ($c\text{-}BC_2H_4$ (2A_1)) ont été reportés.

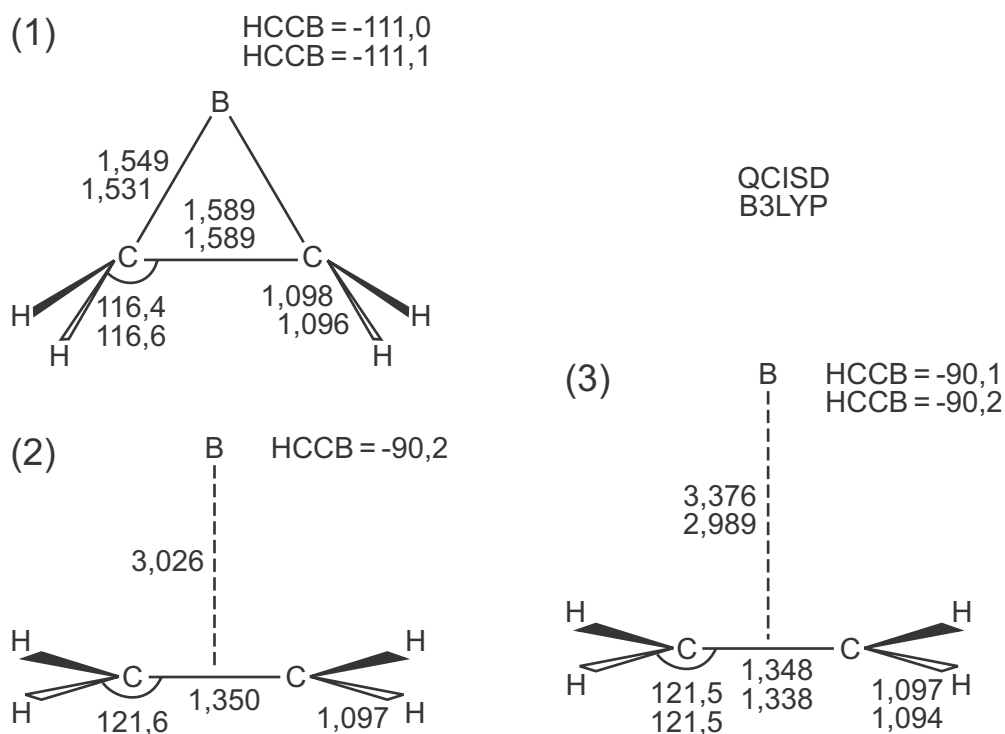
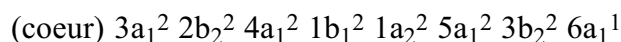


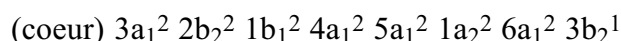
Figure 22: Structures calculées du radical borirane (1) et des complexes $B:C_2H_4$ 2B_2 (2) et 2B_1 (3). En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, puis ceux B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

Sur la figure 22 sont reproduites les géométries optimisées aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. L'accord entre les résultats obtenus par ces deux méthodes (en particulier QCISD) et ceux donnés au niveau CCSD(T)/DZP est excellent. Les liaisons BC sont simples et la liaison CC est légèrement plus longue que celle de l'éthane. La configuration électronique du radical borirane est [32]:

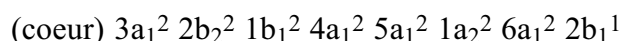


L'OM simplement occupée $6a_1$ est localisée essentiellement sur l'atome de bore.

L'existence d'un complexe de van der Waals $B:C_2H_4$ (2B_1) était déjà connue [21,32]. Les calculs QCISD ont permis d'en localiser un second pour l'état électronique 2B_2 . Les structures calculées sont reproduites sur la figure 22. La distance entre le bore et l'éthylène est de l'ordre de 3 Å. Le fragment éthylène est très peu perturbé par rapport à la molécule isolée. On note cependant la présence de faibles charges partielles sur les fragments (négative pour le bore) qui attestent donc d'un léger transfert de charge de l'éthylène vers l'atome de bore. Ce transfert est facilité par la disposition présente où l'orbitale $2p_z$ vide du bore pointe sur l'OM π de la liaison CC. Ce transfert est sensiblement plus fort pour le complexe le plus stable (2B_2). Signalons enfin que ce dernier n'a pu être localisé avec la fonctionnelle B3LYP, mais l'on sait les méthodes DFT inadaptées à l'étude des complexes présentant un transfert de charge [49]. Les configurations électroniques respectives des complexes $B:C_2H_4$ (2B_2) et (2B_1) sont:



et



Ces structures électroniques corrélerent avec celles de l'éthylène et du bore dans leurs états fondamentaux.

H_3BCCH (${}^2A''$)

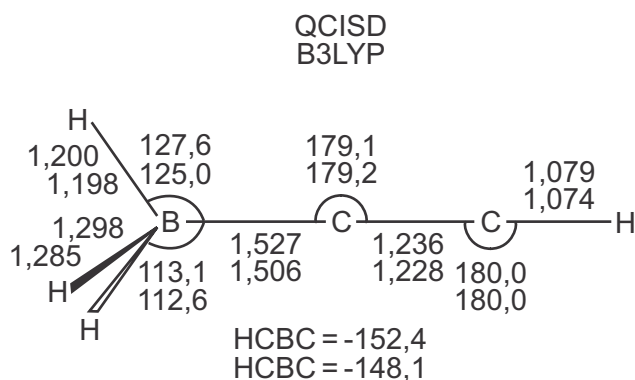
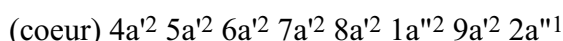


Figure 23: Structures calculées de l'espèce H_3BCCH aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Sur la figure 23 sont présentées les géométries optimisées de l'espèce H₃BCCH (²A''). La structure de symétrie C_s est très surprenante: d'une part l'atome de bore est tétravalent et d'autre part l'hybridation qu'il adopte n'est pas sp³. Le fragment HCC révèle une structure proche de celle de l'acétylène avec une liaison CC triple et des atomes de carbone hybridés sp. La longueur de la liaison BC indique que l'on a une liaison simple forte, mais cela ne permet pas de juger de la nature dative ou non de cette liaison. Deux des liaisons BH sont calculées nettement plus longues que la normale et la distance entre les deux hydrogènes concernés varie de 1,107 Å au niveau QCISD/cc-pVDZ à 1,255 Å au niveau B3LYP/cc-pVDZ. La configuration électronique dominante est:



L'analyse des fonctions d'onde montre que la densité de spin est largement délocalisée et les valeurs du diagnostic T , pour les géométries B3LYP et QCISD sont respectivement 0,035 et 0,038. Ceci se comprend aisément puisque aucune forme mésomère intuitive ne permet de décrire cette espèce. Un état excité ²A' a été localisé au niveau B3LYP/cc-pVDZ qui est 2,2 kcal/mol plus haut que le minimum ²A''.

Famille bore-méthylcarbène

Les géométries optimisées aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ des deux isomères bore-méthylcarbène (²A', ²A'') sont reportées sur la figure 24.

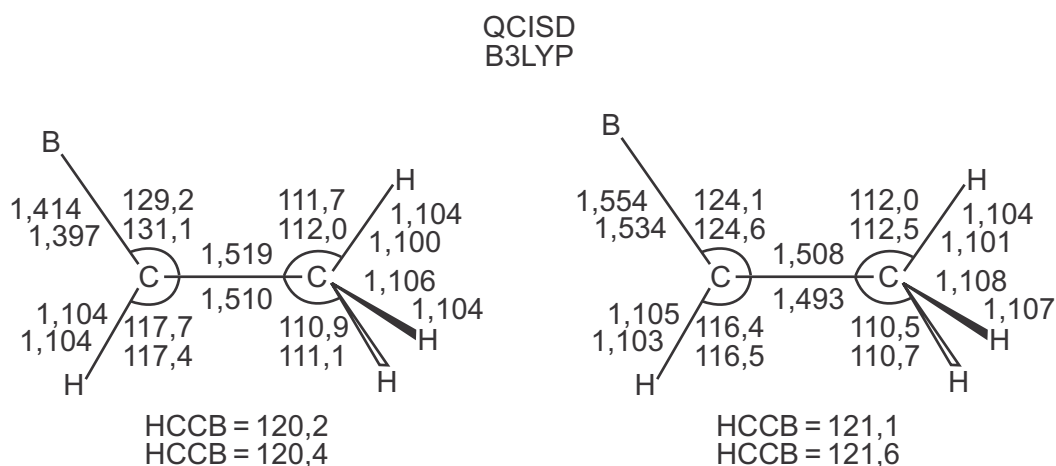
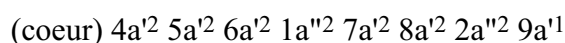
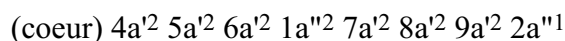


Figure 24: Structures calculées des espèces bore-méthylcarbène ²A' (à gauche) et ²A'' (à droite) aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Les structures $BCHCH_3$ (${}^2A'$, ${}^2A''$) avec le groupe méthyle tourné approximativement de 60° par rapport à la liaison CC sont des points selles du premier ordre⁵. Les barrières rotationnelles respectives des états ${}^2A'$ et ${}^2A''$ ne sont que de 1,3 (1,4) et 1,0 kcal/mol au niveau B3LYP/cc-pVDZ (QCISD/cc-pVDZ). Les paramètres géométriques calculés pour les deux minima sont en accord avec les résultats précédents [21]. Les distances CC sont cohérentes avec des liaisons CC simples et les structures des fragments méthyles sont proches de celles de l'éthane. C'est la longueur de la liaison BC qui distingue les deux isomères, le bore-méthylcarbène (${}^2A''$) possède une liaison BC simple alors que la liaison est double pour l'autre espèce. Ceci est sans doute à l'origine de la plus grande stabilité de l'isomère ${}^2A'$. Les configurations électroniques des isomères B-méthylcarbène (${}^2A'$, ${}^2A''$) sont [21]:



avec l'OM $9a'$ localisée sur l'atome de bore et:



où l'OM $2a''$ est dans ce cas localisée sur l'atome de carbone lié au bore.

C_2H_4B (${}^2A'$)

Les géométries déterminées en symétrie C_s du minimum C_2H_4B (${}^2A'$) sont reproduites sur la figure 25. Une structure également C_s a été établie pour l'état ${}^2A''$, le groupe méthylène ($-CH_2$) devenant coplanaire avec l'atome de bore. Cependant, il s'agit d'un point selle pour lequel la fréquence imaginaire correspond au mode de torsion de la liaison CC . La barrière de potentielle associée est de 2,1 (3,8) kcal/mol au niveau QCISD/cc-pVDZ (B3LYP/cc-pVDZ). Concernant le minimum, les paramètres géométriques calculés par les deux méthodes sont en bon accord. En revanche, des différences sont observées avec les résultats MP2/6-31G** antérieurs [21].

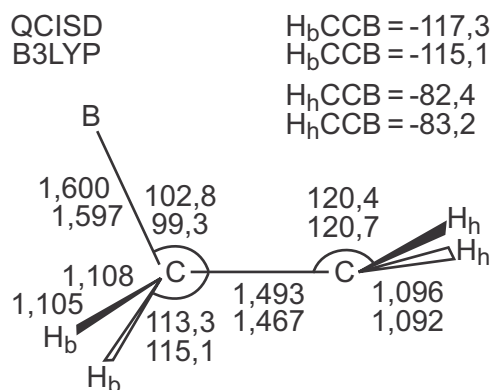
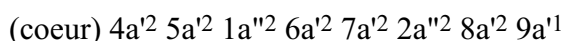


Figure 25: Structures calculées de l'espèce C_2H_4B aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

⁵ au niveau QCISD/cc-pVDZ, la structure ${}^2A''$ présente anormalement une deuxième fréquence imaginaire du fait de problèmes de convergence de la fonction d'onde lors du calcul numérique des constantes de force.

Nos résultats doivent être considérés avec précautions au vu des valeurs très importantes du diagnostic T , obtenues pour les géométries QCISD et B3LYP, 0,051 et 0,054 respectivement. La liaison BC semble être une liaison simple très allongée et la liaison CC est plus courte que celle de l'éthane. La configuration électronique fondamentale est [21]:



où l'OM $9a'$ qui porte l'électron célibataire est située sur le carbone terminal.

Famille CH_3BHC

Sur la figure 26 sont représentées les géométries optimisées de l'isomère doublet BC_2H_4 le moins stable, CH_3BHC (2A). La structure ne révèle aucun élément de symétrie, en revanche les structures C_s déterminées pour l'état électronique ${}^2A'$ (deux conformères dont le plan de symétrie est défini par les atomes de carbone et de bore) sont des points selles du premier ordre. Les barrières rotationnelles associées sont très faibles. Pour CH_3BHC (2A), les calculs B3LYP et QCISD s'accordent à prédire l'atome de bore simplement lié au fragment méthyle. La seconde liaison BC est nettement plus grande qu'une liaison simple. Le groupe CH_3 présente une hybridation sp^3 perturbée et l'atome de bore est quasi sp^2 . L'OM simplement occupée (SOMO) est située sur le carbone uniquement lié au bore.

Un second isomère CH_3BHC plus stable a été localisé aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et HF/cc-pVDZ. La géométrie optimisée de CH_3BHC (${}^2A''$) est reportée sur la figure 26.

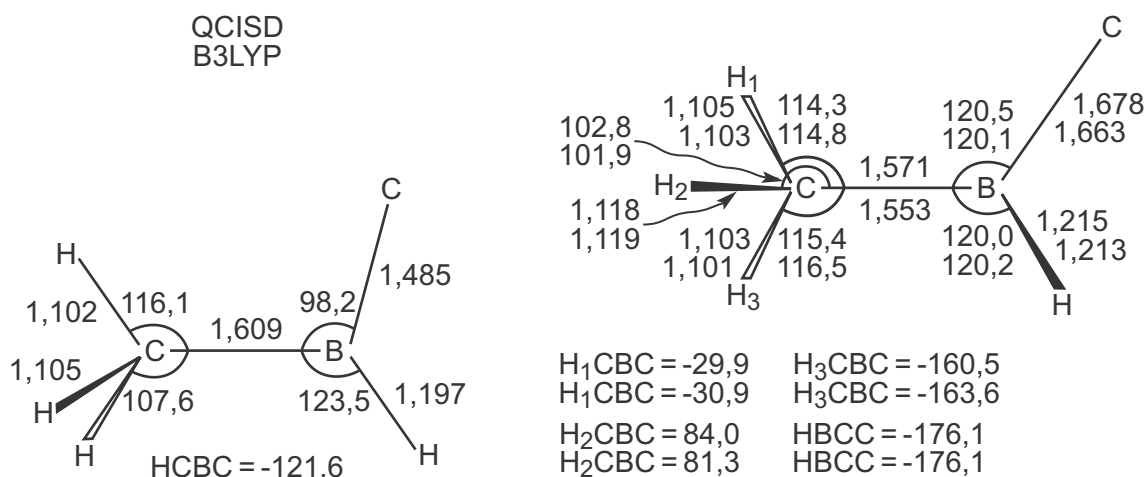


Figure 26: Structures calculées de l'espèce CH_3BHC (${}^2A''$) (à gauche) au niveau B3LYP/cc-pVDZ et de l'espèce CH_3BHC (2A) (à droite) aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

La distance entre l'atome de bore et le fragment méthyle est plus grande que précédemment et la seconde liaison BC présente maintenant un caractère de liaison multiple. L'hybridation de l'atome de bore n'est plus sp² et celle du carbone tétraédrique semble rectifiée. La configuration électronique dominante est:

$$(\text{coeur}) 4a'^2 5a'^2 6a'^2 1a''^2 7a'^2 8a'^2 9a'^2 2a''^1$$

avec une densité de spin distribuée sur la liaison BC à caractère multiple.

3.3 – Propriétés vibrationnelles de quelques espèces

Il existe un nombre très important d'isomères doublets BC₂H₄ qui peuvent être des produits stables de la réaction du bore avec l'éthylène. Il serait fastidieux de discuter le spectre vibrationnel de chacun d'eux.

Tableau XV: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm⁻¹) et intensités IR (I_i en km/mol) de l'espèce H₂CBCH₂ (²B₂).

	B3LYP		QCISD		Attribution ^a
	ω_i	I_i	ω_i	I_i	
ν_1 (A)	3143	0	3171	0	élongation s. CH ₂
ν_2	1361	0	1395	0	cisaillement CH ₂
ν_3	895	0	876	0	élongation s. BC ₂
ν_4	399	0	369	0	torsion BC
ν_5 (B ₁)	3223	~0	3261	~0	élongation as. CH ₂
ν_6	688	63	675	47	balancement CH ₂
ν_7	598	20	602	32	balancement CH ₂
ν_8	329	2	309	2	déformation CBC
ν_9 (B ₂)	3222	1	3261	~0	élongation as. CH ₂
ν_{10}	870	21	888	19	balancement CH ₂
ν_{11}	677	14	668	12	balancement CH ₂
ν_{12}	271	~0	264	~0	déformation CBC
ν_{13} (B ₃)	3141	~0	3169	2	élongation s. CH ₂
ν_{14}	1479	39	1424	43	cisaillement CH ₂
ν_{15}	1297	75	1263	263	élongation as. BC ₂

^a Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique.

Nous en avons retenus cinq comprenant bien entendu les espèces isolées en matrice d'argon, H₂BCCH₂ et le radical borirane réarrangé [14], mais aussi l'isomère le plus stable, H₂CBCH₂. Deux autres espèces non observées ont été considérées car elles peuvent être des produits primaires de la réaction: les radicaux borirane et vinylborane ²A issus respectivement de l'addition du bore sur la liaison π de l'éthylène et de l'insertion dans l'une des liaisons CH.

H₂CBCH₂ (²B₂)

Bien qu'étant l'isomère BC₂H₄ le plus stable, cette espèce n'a pas été observée. Dans le tableau XV sont reportés les spectres IR calculés aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ. Les nombres d'onde estimés par les deux méthodes sont proches. Neufs modes de vibration sont inactifs ou ont une intensité IR très faible. L'absorption IR la plus importante correspond à l'élongation antisymétrique des liaisons BC (ν_{15}). Elle est prédite à 1297 (1263) cm⁻¹ au niveau B3LYP/cc-pVDZ (QCISD/cc-pVDZ) avec une intensité de 75 (263) km/mol. Les trois bandes qui suivent par leur intensité, ν_6 , ν_7 (balancement des groupes CH₂, B₁) et ν_{14} (cisaillement CH₂, B₃), sont calculées au(x) même(s) niveau(x) à 688 (675), 598 (602) et 1479 (1424) cm⁻¹ respectivement. Les modes ν_{10} et ν_{11} (balancements CH₂) présentent une intensité IR moyenne.

H₂BCCH₂ (²B, ²B₂)

L'espèce non plane H₂BCCH₂ est le produit le plus stable isolé en matrice d'argon [14]. Les nombres d'onde de vibration et les intensités IR calculés sont reportés conjointement aux fondamentales observées dans le tableau XVI. Précédemment on a noté que les méthodes B3LYP et QCISD prédisent avec une symétrie différente la structure de cet isomère (C₂ ou C_{2v}). En conséquence, l'accord entre les nombres d'onde calculés aux deux niveaux est moins bon.

Les modes les plus intenses correspondent aux élongations symétrique et antisymétrique des liaisons BH (ν_2 et ν_8 respectivement). Les nombres d'onde sont calculés de 2576 (86 km/mol) et 2652 cm⁻¹ (99 km/mol) au niveau B3LYP/cc-pVDZ, et de 2608 (105 km/mol) et 2690 cm⁻¹ (116 km/mol) au niveau QCISD/cc-pVDZ. Comme pour d'autres espèces BC₂H_n, seule est observée l'élongation antisymétrique. L'écart entre la valeur expérimentale de 2569 cm⁻¹ et celles calculées peut être justifié par l'existence d'une résonance de Fermi entre les bandes ν_8 et ($\nu_3 + \nu_{13}$). Celle-ci est mise en évidence expérimentalement par un déplacement isotopique ¹²C/¹³C vers le bleu. Les modes de vibration ν_3 (élongation de la liaison CC), ν_4 (cisaillement CH₂) et ν_{10} (balancement du groupe CH₂) sont prédits respectivement à 1843 (1856), 1360 (1399) et 846 (858) cm⁻¹ par la méthode B3LYP (QCISD). Les déplacements isotopiques calculés pour ces bandes correspondent à ceux des fondamentales observées à 1771, 1347 et 827 cm⁻¹.

Tableau XVI: Nombres d'onde de vibration (ν_i et ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) de l'espèce H_2BCCH_2 (2B , 2B_2).

	B3LYP		QCISD		Matrice ^a ν_i	Attribution ^b
	ω_i	I_i	ω_i	I_i		
ν_1 ($A_{(1)}$)	3076	~0	3125	~0		élongation s. CH_2
ν_2	2576	86	2608	105		élongation s. BH_2
ν_3	1843	8	1856	1	1771	élongation CC
ν_4	1360	13	1399	11	1347	cisaillement CH_2
ν_5	1185	20	1232	42		cisaillement BH_2
ν_6	899	5	888	14		élongation BC
ν_7 ($A_{(2)}$)	261	2	257	0		torsion BC
ν_8 ($B_{(1)}$)	2652	99	2690	116	2569	élongation as. BH_2
ν_9	815	21	879	27		balancement BH_2
ν_{10}	846	39	858	44	827	balancement CH_2
ν_{11}	272	1	298	1		déformation CCB
ν_{12} ($B_{(2)}$)	3147	~0	3207	~0		élongation as. CH_2
ν_{13}	914	13	948	29	848	balancement BH_2
ν_{14}	891	16	897	6		balancement CH_2
ν_{15}	312	1	255	1		déformation CCB

^a Observations expérimentales [14]. ^b Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique.

La bande à 848 cm^{-1} est attribuée au balancement du groupe BH_2 (ν_{13}) prévu à 914 cm^{-1} au niveau B3LYP/cc-pVDZ et à 948 cm^{-1} au niveau QCISD/cc-pVDZ. Les modes ν_5 et ν_9 prédits relativement intenses n'ont pas été observés en matrice.

Radical vinylborane (2A)

Les spectres IR calculés pour le radical vinylborane (2A) sont présentés dans le tableau XVII. Les petits nombres d'onde calculés pour le mode de vibration ν_{15} attestent du caractère flexible de cette espèce. Les écarts remarquables entre les géométries optimisées QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ se reflètent sur les propriétés vibrationnelles. La fonctionnelle B3LYP prédit le mode de déformation de l'angle HBC (ν_{15} à 114 cm^{-1}) comme le plus intense mais avec la méthode QCISD c'est le mode d'élongation de la liaison BH (ν_4 à 2713 cm^{-1}). Le mode ν_{12} (torsion autour de la liaison BC à 625 cm^{-1}) est relativement intense au niveau QCISD/cc-pVDZ et seule la bande ν_{11} associée au balancement du groupe CH_2 (entre 750 et 850 cm^{-1}) révèle une intensité IR intéressante aux deux niveaux de calcul.

Tableau XVII: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) du radical vinylborane (2A).

	B3LYP		QCISD		Attribution ^a
	ω_i	I_i	ω_i	I_i	
ν_1	3249	9	3264	9	élongation as. CH ₂
ν_2	3148	6	3168	6	élongation s. CH ₂
ν_3	3031	7	3115	5	élongation CH
ν_4	2804	15	2713	69	élongation BH
ν_5	1496	3	1557	2	cisaillement CH ₂
ν_6	1406	1	1408	1	élongation CC
ν_7	1216	8	1267	3	déformation HCC
ν_8	978	4	985	2	balancement CH ₂
ν_9	1033	4	960	2	élongation BC
ν_{10}	854	13	946	14	déformation HCC
ν_{11}	752	32	852	30	balancement CH ₂
ν_{12}	702	11	625	38	torsion BC
ν_{13}	481	9	467	15	torsion CC
ν_{14}	247	4	329	19	déformation CCB
ν_{15}	114	72	210	1	déformation HBC

^a Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique.

Radical borirane réarrangé (2A)

Les expériences réalisées en matrice d'argon montrent que le radical borirane réarrangé est le produit majoritaire de la réaction du bore avec l'éthylène [14]. Dans le tableau XVIII sont reportés les nombres d'onde de vibration et les intensités IR calculés aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ, ainsi que les fondamentales observées. Les nombres d'onde sont prédits avec un bon accord par les deux méthodes, si l'on fait exception du mode ν_{15} .

Cette espèce présente quelques fondamentales intenses. La bande observée à 2622 cm^{-1} correspond au mode de vibration prévu le plus intense, soit l'élongation de la liaison BH (ν_4). Les nombres d'onde sont calculés de 2751 cm^{-1} (56 km/mol) au niveau B3LYP/cc-pVDZ et de 2753 cm^{-1} (67 km/mol) au niveau QCISD/cc-pVDZ. Le mode ν_{15} est également prédit intense en infrarouge mais il est trop bas ($<400 \text{ cm}^{-1}$) pour être observable. Les bandes du spectre expérimental à 864 et 638 cm^{-1} sont attribuées aux déformations des angles HBC (ν_{10}) et HCC (ν_{13}).

Tableau XVIII: Nombres d'onde de vibration (ν_i et ω_i en cm⁻¹) et intensités IR (I_i en km/mol) du radical borirane réarrangé (²A).

	B3LYP		QCISD		Matrice ^a ν_i	Attribution ^b
	ω_i	I_i	ω_i	I_i		
ν_1	3225	2	3256	2		élongation CH
ν_2	3073	12	3135	9		élongation as. CH ₂
ν_3	2965	3	3025	3		élongation s. CH ₂
ν_4	2751	56	2753	67	2622	élongation BH
ν_5	1395	9	1411	6		cisaillement CH ₂
ν_6	1307	11	1281	16		respiration du cycle ^c
ν_7	1128	3	1133	4		déformation du cycle ^d
ν_8	965	14	975	28		balancement CH ₂
ν_9	917	20	924	13		déformation HCC
ν_{10}	873	23	906	25	864	déformation HBC
ν_{11}	809	5	832	7		balancement CH ₂
ν_{12}	709	15	715	14		élongation as. BC ₂
ν_{13}	672	32	687	23	638	déformation HCC
ν_{14}	545	6	530	5		déformation HBC
ν_{15}	342	41	287	40		torsion CC

^a Observations expérimentales [14]. ^b Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique. ^c Elongation symétrique BC₂ couplée symétriquement à l'élongation CC. ^d Elongation symétrique BC₂ couplée antisymétriquement à l'élongation CC.

Les nombres d'onde respectifs sont estimés de 873 (906) et 672 (687) cm⁻¹ par la méthode B3LYP (QCISD) pour une intensité IR intermédiaire entre 20 et 30 km/mol. Comme pour ν_4 , les déplacements isotopiques calculés sont en très bon accord avec ceux observés.

Radical borirane (²A₁)

Le radical borirane est le produit primaire issu de l'approche perpendiculaire du bore sur la liaison CC de l'éthylène. Le spectre vibrationnel de cette espèce a été déterminé antérieurement avec diverses méthodes et notamment au niveau CCSD(T)/DZP [32]. Ces résultats sont en bon accord avec les nôtres. Dans le tableau XIX sont présentés les spectres IR calculés. Les deux niveaux de calcul, B3LYP et QCISD, conduisent à des valeurs proches avec un écart moyen de 1,9% sur les nombres d'onde (l'écart le plus important est de 3,7% pour le mode ν_5). Seuls deux modes de vibration sont prédits intenses, ν_4 (balancement des groupes CH₂, A₁) et ν_{15} (élongation antisymétrique des liaisons BC).

Tableau XIX: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm⁻¹) et intensités IR (I_i en km/mol) du radical borirane (²A₁).

	B3LYP		QCISD		Attribution ^a
	ω_i	I_i	ω_i	I_i	
ν_1 (A ₁)	3106	~0	3145	~0	élongation s. CH ₂
ν_2	1401	16	1434	11	cisaillement CH ₂
ν_3	1185	12	1179	12	respiration du cycle ^b
ν_4	918	66	947	60	balancement CH ₂
ν_5	760	12	789	7	déformation du cycle ^c
ν_6 (A ₂)	3175	0	3219	0	élongation as. CH ₂
ν_7	1140	0	1162	0	balancement CH ₂
ν_8	436	0	451	0	balancement CH ₂
ν_9 (B ₁)	3189	3	3233	4	élongation as. CH ₂
ν_{10}	744	~0	765	1	balancement CH ₂
ν_{11}	601	10	614	8	balancement CH ₂
ν_{12} (B ₂)	3103	3	3138	3	élongation s. CH ₂
ν_{13}	1364	5	1397	4	cisaillement CH ₂
ν_{14}	994	18	1008	10	balancement CH ₂
ν_{15}	867	50	874	55	élongation as. BC ₂

^a Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique. ^b Elongation symétrique BC₂ couplée symétriquement à l'élongation CC. ^c Elongation symétrique BC₂ couplée antisymétriquement à l'élongation CC.

La fonctionnelle B3LYP les prévoit à 918 et 867 cm⁻¹ pour une intensité IR respective de 66 et 50 km/mol. Les valeurs QCISD correspondantes sont 947, 874 cm⁻¹ et 60, 55 km/mol.

3.4 – Discussion

Parmi la vingtaine d'isomères doublets BC₂H₄ localisés par les calculs, deux ont été isolés et caractérisés expérimentalement [14]. Ces espèces, H₂BCCH₂ et le radical borirane réarrangé, ne correspondent pas aux structures les plus stables. Le minimum absolu est le radical H₂CBCH₂ (²B₂) et plus de cinq espèces sont prévues plus stables que le radical borirane réarrangé. Cette étude a dévoilé le potentiel réactif considérable du bore atomique. Bien plus que le nombre élevé d'espèces prédites, c'est l'hétérogénéité de ces espèces qui frappe. On observe aussi bien des structures aliphatiques que cycliques, l'atome de bore engendre une grande variété de liaisons, simples ou doubles avec le carbone. Il forme des

complexes de van der Waals et exceptionnellement il peut être tétravalent. Enfin, ces espèces peuvent être produites favorablement par la réaction avec la molécule d'éthylène.

Avec cette étude des isomères doublets BC_2H_4 , des différences sont apparues entre les résultats B3LYP et QCISD qui n'avaient pas été constatées pour les espèces singulets BC_2H_3 et BC_2H_5 . Il semble que ce soit lié au caractère multiconfigurationnel de la fonction d'onde qui est constaté pour presque la moitié des isomères. Toutefois le calcul des spectres de vibration à l'aide des deux méthodes a permis d'identifier deux nouvelles espèces.

CONCLUSION

Neuf isomères ont été localisés sur l'hypersurface singulet d'énergie potentielle BC_2H_3 , cinq sur l'hypersurface singulet BC_2H_5 et une vingtaine sur l'hypersurface doublet BC_2H_4 . Les espèces les plus stables ont la particularité de posséder des liaisons BC à caractère multiple. Trois des espèces BC_2H_3 et deux pour chacune des stoechiométries BC_2H_4 et BC_2H_5 ont été isolées en matrice d'argon [13,14,34,45]. Elles correspondent toutes à des structures stables vis à vis des réactifs bore, éthylène et éthane.

Ces produits possèdent quelques bandes IR intenses et des déplacement isotopiques associés qui sont caractéristiques. Ces observables sont "l'empreinte digitale" de ces molécules. L'identification des sept espèces a donc été réalisée par la comparaison des spectres d'absorption et plus particulièrement des déplacements isotopiques observés, à ceux prédits par les calculs. Dans le cas présent, l'outil théorique a montré son importance primordiale pour l'identification de nouvelles espèces. Les nombres d'onde de vibration, les intensité IR et les déplacements isotopiques calculés avec les méthodes B3LYP, QCISD et la base de fonctions cc-pVDZ sont en bon accord avec ceux observés en matrice [13,14]. Cette étude a confirmé l'identification du borirène, de l'éthynylborane, du borallène, du vinylborane, de la molécule H_2CBCH_3 , du radical non plane H_2BCCH_2 et du radical borirane réarrangé.

La technique d'isolation en matrice inerte utilisée par le groupe du Pr. Andrews couplée à la détection par spectroscopie d'absorption IR a prouvé son efficacité pour produire et caractériser de nouvelles espèces. Une grande variété d'espèces simples a été isolée à l'issue des réactions bore-éthylène et bore-éthane (12 espèces pour les stoechiométries BC_2H_n , $n = 1-5$ [13,14,34,45]), mais aucun produit primaire n'a été caractérisé. L'absence d'indices directs sur les voies d'entrée des réactions permet difficilement de présager des mécanismes réactionnels. Par ailleurs, on note que pour les stoechiométries BC_2H_3 et BC_2H_5 , ne sont observées que les espèces les plus stables. En revanche, le radical H_2CBCH_2 n'est pas observé bien qu'il soit l'isomère BC_2H_4 le plus stable et le minimum absolu de la surface d'énergie potentielle de la

réaction bore-éthylène. D'autres exemples existent qui montrent que la seule étude des minima ne permet pas d'expliquer la réactivité du bore atomique.

La détermination par le calcul des mécanismes réactionnels devrait nous renseigner davantage sur les réactions du bore atomique. Cette perspective a motivé la seconde partie du travail de recherche entrepris.

Bibliographie

- [1] T.R. Burkholder, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 8697.
- [2] G.H. Jeong, R. Boucher, K.J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3332.
- [3] L. Andrews, T.R. Burkholder, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 8554.
- [4] T.R. Burkholder, L. Andrews, R.J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 3500.
- [5] C.A. Thompson, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 10125.
- [6] C.A. Thompson, L. Andrews, J.M.L. Martin, J. El-Yazel, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 13839.
- [7] D.V. Lanzisera, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 1482.
- [8] P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 9239.
- [9] P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 6418.
- [10] Y. Hannachi, P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 6950.
- [11] J.M.L. Martin, P.R. Taylor, P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 2511.
- [12] L. Andrews, P. Hassanzadeh, J.M.L. Martin, P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **97** (1993) 5839.
- [13] D.V. Lanzisera, P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 12402.
- [14] L. Andrews, D.V. Lanzisera, P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 3259.
- [15] T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007.
- [16] J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 5968.
- [17] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098 ; C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785 ; A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [18] P.J. Stevens, F.J. Delvin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 11623 ; J.M.L. Martin, J. El-Yazal, J.P. François, *Mol. Phys.* **86** (1995) 1437 ; F.J. Delvin, J.W. Finley, P.J. Stevens, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16883 ; G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 3093 ; M.W. Wong, *Chem. Phys. Lett.* **256** (1996) 391.
- [19] G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 1910 ; K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 479.
- [20] Gaussian94 (Revision D. 4) M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L.

Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

- [21] A. Largo, C. Barrientos, *Appl. Organomet. Chem.* **10** (1996) 283.
- [22] C.U. Pittman Jr., A. Kress, T.B. Patterson, P. Walton, L.D. Kispert, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 373 ; Y.G. Byun, S. Saebo, C.U. Pittman Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3689 ; C. Liang, L. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 1878 ; I. Cernusak, P.W. Fowler, E. Steiner, *Mol. Phys.* **91** (1997) 401.
- [23] M.E. Volpin, Y.D. Koreshkov, V.G. Dulova, D.N. Kursanov, *Tetrahedron* **18** (1962) 107.
- [24] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J.D. Dill, J.A. Pople, P.V.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2589.
- [25] P.H.M. Budzelaar, A.J. Kos, T. Clark, P.V.R. Schleyer, *Organomet.* **4** (1985) 429 ; P.H.M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, P.V.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2773.
- [26] T.J. Lee, P.R. Taylor, *Int. J. Quantum. Chem. Symp.* **23** (1989) 199.
- [27] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. III, D. Van Nostrand Company, New York (1957).
- [28] J.R. Flores, A. Largo, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3015.
- [29] J.J. Eisch, B. Shafii, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2526 ; J.J. Eisch, B. Shafii, J.D. Odom, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1847.
- [30] T. Onak, *Organoborane Chemistry*, Academic Press, New York (1975) p 3-4.
- [31] L.V. Vilkov, V.S. Mastruyukov, N.D. Sadova, *Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules*, Mir, Moscou (1983).
- [32] Y. Hannachi, P. Hassanzadeh, L. Andrews, *Chem. Phys. Lett.* **250** (1996) 421.
- [33] G. Frenking, H.F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **109** (1984) 521 ; C.M. Cook, L.C. Allen, *Organomet.* **1** (1982) 246.
- [34] N. Galland, Y. Hannachi, D.V. Lanzisera, L. Andrews, *Chem. Phys.* **230** (1998) 143.
- [35] Y. Xie, H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5393.
- [36] Y. Xie, B.F. Yates, Y. Yamaguchi, H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6163.
- [37] P.H.M. Budzelaar, S.M. van der Kerk, K. Krogh-Jespersen, P.V.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3960.
- [38] C.A. Taylor, M.C. Zerner, B. Ramsey, *J. Organomet. Chem.* **317** (1986) 1.
- [39] N. Heinrich, W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 593 ; A.A. Korkin, *Int. J. Quant. Chem.* **38** (1990) 245.
- [40] T.S. Slee, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 606.
- [41] K.B. Wiberg, J.R. Cheeseman J.W. Ochterski, M.J. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6535.
- [42] M.L. Mc Kee, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 8001.

- [43] X. Wang, Y. Li, Y.-D. Wu, M.N. Paddon-Row, N.G. Rondan, K.N. Houk, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 2601.
- [44] S. Fau, G. Frenking, *Mol. Phys.* **96** (1999) 519.
- [45] N. Galland, Y. Hannachi, D.V. Lanzisera, L. Andrews, *Chem. Phys.* **255** (2000) 205.
- [46] C.U. Pittman Jr., L.D. Kispert, T.B. Patterson Jr., *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 494.
- [47] Discussion personnelle avec le Pr. P. R. Taylor.
- [48] H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 3075 ; J.M.L. Martin, J.P. François, R. Gijbels, *Chem. Phys. Lett.* **166** (1990) 295.
- [49] E. Ruiz, D.R. Salahub, A. Vela, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12265.

Chapitre Second

Etude de la réaction B (2P_u) + H₂O (1A_1)

INTRODUCTION.....	65
1 – ETUDE DES MINIMA.....	66
1.1 – Les produits observés de la réaction	67
1.2 – Les isomères doublets BOH ₂ et la molécule HOB ($^1A'$).....	70
2 – MECANISME REACTIONNEL	78
2.1 – Présentation générale.....	79
2.2 – Une réaction sans barrière d'activation ?	84
2.3 – Quel mécanisme pour la formation de BO ($A^2\Pi$) ?	88
CONCLUSION	92
Bibliographie.....	95

INTRODUCTION

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes intéressés aux mécanismes mis en jeu dans les réactions du bore atomique avec de petites molécules. Il existe peu de réactions dont le mécanisme ait été examiné théoriquement. Ceci tient en particulier aux difficultés à déterminer les propriétés des structures de transition. Nous avons été conduits à développer notre propre stratégie pour l'étude théorique de mécanisme réactionnel. Les systèmes moléculaires que nous allons étudier pouvant être de natures variées et de tailles croissantes, la procédure méthodologique retenue devra être robuste et raisonnablement exigeante en temps de calcul. Dans ce chapitre, nous allons tester quelques méthodes appliquées au système B (2P_u) + H₂O (1A_1).

La réaction du bore atomique avec la molécule d'eau présente l'avantage non seulement d'être un système de petite taille (peu d'électrons et donc possibilité de tester de nombreuses méthodes) mais aussi d'avoir été largement étudiée expérimentalement. Plusieurs produits ont été caractérisés soit en matrice de gaz rare à basse température [1,2], soit en phase gazeuse [3]. La constante de vitesse de la réaction a également été mesurée [4] et les énergies de formation de certains produits sont connues [5]. Par ailleurs, il existe pour ce système un certain nombre de résultats théoriques. Les travaux les plus anciens traitant du mécanisme réactionnel sont dus à Sakai et Jordan [6]. Ceux réalisés par Alberti *et al.* [7,8] avaient pour finalité l'étude de la dynamique de la réaction [8,9]. Mais ces travaux demeurent largement incomplets et pâtissent du faible niveau de calcul utilisé (HF et MNDO). Certaines étapes du mécanisme réactionnel ont fait l'objet d'études ultérieures [10-13] et quelques groupes de chercheurs ont considéré quelques-uns des produits de la réaction [14-16]. L'ensemble de ces résultats recueillis dans la littérature constitue une base de données à laquelle nous pourrions comparer nos propres résultats et ainsi valider ou non les méthodes de calcul utilisées.

Méthodes de calcul

La stratégie de calcul qui a été retenue pour l'étude de la réaction est la suivante. Dans un premier temps, nous avons localisé les points stationnaires de la surface d'énergie potentielle au niveau Hartree-Fock avec la base de fonctions de Dunning cc-pVDZ (double zeta de valence avec un jeu de fonctions de polarisation sur tous les atomes) [17]. Les structures obtenues servent de point de départ pour des calculs plus sophistiqués. La méthode d'interaction de configurations quadratique QCISD (comprenant tous les termes de simple et double excitations) [18] et la fonctionnelle de la densité B3LYP (fonctionnelle hybride à correction non locale de gradient) [19] ont été utilisées pour réoptimiser les structures et déterminer les spectres de vibration (dans le cadre de la double approximation harmonique).

Les énergies des points stationnaires ont été recalculées aux niveaux CCSD/cc-pVTZ et CCSD(T)/cc-pVTZ [20,17] en se basant sur les géométries optimisées QCISD/cc-pVDZ.

Dans certains cas, la nature multiconfigurationnelle de la fonction d'onde nous a conduit à adapter notre approche. Des calculs de structures et de spectres de vibration ont pu être menés avec la méthode du champ auto-cohérent CASSCF [21], les stabilités des structures ayant été réévaluées au niveau MRCI [22]. La base de fonctions utilisée pour ces calculs est la base triple zeta cc-pVTZ de Dunning. Les énergies MRCI sont corrigées avec les méthodes de Davidson [23] et Pople [24] afin de les rendre "size consistent". D'autre part, toutes les énergies présentées sont corrigées de la valeur des demi-quanta vibrationnels.

Les chemins réactionnels ont été déterminés par le calcul des IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) [25] qui permet de caractériser les minima liés à chacun des points selles localisés. Nous avons réalisé les calculs post-HF dans l'approximation du coeur gelé et pour l'étude des systèmes à couche ouverte, les méthodes mono-référence ont été utilisées dans le formalisme non restreint. L'ensemble du travail a été mené à l'aide du logiciel Gaussian 94 [26] à l'exception des calculs multiconfigurationnels effectués avec le logiciel MOLPRO [27].

1 – ETUDE DES MINIMA

Avant de s'intéresser au mécanisme de la réaction, il est nécessaire de tester préalablement la validité des méthodes concernant la description des minima. Ainsi qu'il a été mentionné, plusieurs espèces ont pu être observées et l'on dispose donc de données expérimentales [1-3,5,28,29]. En ce qui concerne les autres minima de la surface d'énergie potentielle (SEP), certains d'entre eux ont fait l'objet d'études théoriques sophistiquées et les résultats recueillis pourront être utilisés comme références. La molécule d'eau a bien entendu été considérée aux divers niveaux de calculs mis en oeuvre. Les paramètres géométriques et les spectres vibrationnels déterminés sont reportés dans le tableau I, conjointement à des résultats théoriques antérieurs et aux valeurs expérimentales. On note tout d'abord que les calculs de Thomas *et al.* [30] conduisent à un excellent accord avec l'ensemble des données expérimentales. Les structures obtenues aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ sont qualitativement équivalentes et elles présentent un accord satisfaisant. Les modes d'élongation OH sont calculés au niveau QCISD/cc-pVDZ très proches des valeurs CCSD(T,full)/TZ(2df,2pd) et de l'expérience (différence inférieure à 0,3%) tandis que le mode de déformation de l'angle HOH est prédit avec une meilleure précision par la fonctionnelle B3LYP (différence de 0,6%). Les intensités relatives IR sont très bien reproduites.

Tableau I: Structure (d en Å, α en degré) et propriétés vibrationnelles (ω_i en cm^{-1} , I_i en km/mol) de la molécule d'eau.

	B3LYP cc-pVDZ	QCISD cc-pVDZ	CCSD(T,full) TZ(2df,2pd) ^a	Exp. ^b
d_{OH}	0,969	0,965	0,959	0,957
$\alpha(\text{HOH})$	102,7	102,2	104,2	104,5
ω_1 (I_1) élongation as. OH_2	3852 (20)	3948 (22)	3944 (48)	3943 (40)
ω_2 (I_2) élongation s. OH_2	3750 (3)	3843 (4)	3835 (5)	3832 (2)
ω_3 (I_3) déformation HOH	1659 (56)	1696 (56)	1650 (70)	1649 (67)

^a Voir réf. [30]. ^b Paramètres géométriques et nombres d'onde harmoniques tirés de la réf. [31], intensités IR de la réf. [32].

1.1 – Les produits observés de la réaction

De nombreuses espèces sont susceptibles d'être formées par la réaction d'atomes de bore sur des molécules d'eau [6,7]. Parmi les arrangements nucléaires que l'on peut former avec les stoechiométries BOH_2 , BOH et BO , seuls trois ont été observés. Dès 1981, Gole et Pace ont montré que la réaction en phase gaz du bore avec l'eau produit à la fois le radical BO dans son état fondamental $^2\Sigma^+$ mais aussi dans le premier état excité $^2\Pi$ [3]. La présence de BO ($X^2\Sigma^+$) a été confirmée plus tard par les expériences en matrice à basse température réalisées par Andrews et Burkholder [2]. De plus, ces travaux ont permis d'isoler et d'identifier la molécule HBO ($^1\Sigma^+$). Les énergies de réaction déterminées pour les trois processus sont reportées dans le tableau II.

Les calculs indiquent que la formation des espèces HBO , BO ($^2\Sigma^+$) et BO ($^2\Pi$) est favorable. Elle est même particulièrement exothermique pour HBO et BO formés dans leurs états fondamentaux. De récentes études [16] conduites avec la méthode d'extrapolation CBS-Q ainsi qu'au niveau B3PW91/6-311+G(2df,2pd) prévoient ces deux espèces plus stables que les réactifs respectivement de 78,5 et 80,8 kcal/mol et de 71,9 et 74,1 kcal/mol. Des énergies de réaction "expérimentales" (en fait basées sur les énergies de liaison) sont également données pour la formation de BO ($^2\Sigma^+$) et ($^2\Pi$), respectivement -76,3 et -9,0 kcal/mol [4,5]. Nos valeurs CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ révèlent un bon accord avec l'ensemble de ces résultats.

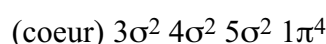
Tableau II: Energies de réaction (kcal/mol) déterminées à différents niveaux de calcul ^a.

	B3LYP cc-pVDZ	QCISD cc-pVDZ	CCSD cc-pVTZ	CCSD(T) cc-pVTZ
B + H ₂ O → H ₂ + BO ($^2\Pi$)	-17,3	-12,7	-10,5	-10,9
B + H ₂ O → H ₂ + BO ($^2\Sigma^+$)	-82,6	-74,5	-71,4	-74,9
B + H ₂ O → H + HBO ($^1\Sigma^+$)	-92,0	-82,5	-77,8	-81,5

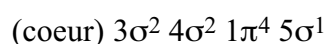
^a Les énergies incluent la correction des demi-quanta vibrationnels ; les énergies CC sont déterminées à partir des géométries et des nombres d'onde QCISD/cc-pVDZ.

La fonctionnelle B3LYP surestime de manière importante l'exothermicité des réactions, en revanche la méthode QCISD conduit à des résultats proches des énergies CCSD(T)/cc-pVTZ du tableau II. La différence d'énergie entre les états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ de BO est de 67,3 kcal/mol [5]. On l'estime au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ à 64,0 kcal/mol en parfait accord avec la valeur CCSD(T)/cc-pVTZ//CCSD(T)/cc-pVTZ.

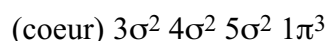
La molécule HBO présente une structure linéaire ($C_{\infty v}$), sa configuration électronique est [11]:



où les OM π sont localisées sur la liaison BO, suggérant que celle-ci présente un caractère de triple liaison [11]. La configuration de l'état fondamental de BO est [33]:



L'OM simplement occupée 5σ est localisée sur l'atome de bore. Pour l'état excité $A^2\Pi$ de BO, la configuration électronique dominante est [33]:



où les OM π s'apparentent à des orbitales 2p de l'oxygène.

Les géométries optimisées ainsi que les spectres IR calculés des trois minima sont présentés dans les tableaux III et IV. On observe que la liaison BO est de l'ordre de 1,20 Å pour HBO et BO ($X^2\Sigma^+$). Cette invariance signifie que la liaison BO est peu affectée par la perte de l'hydrogène. La force de cette liaison se traduit par un nombre d'onde pour l'élongation compris entre 1800 et 1900 cm⁻¹. Pour l'espèce BO ($A^2\Pi$), la liaison est de 1,35 Å montrant qu'il s'agit d'une liaison simple. Ceci est cohérent avec le caractère atomique des orbitales π localisées sur l'atome d'oxygène. Le nombre d'onde pour l'élongation BO est nettement plus petit que pour HBO et BO ($X^2\Sigma^+$), d'environ 600 cm⁻¹.

Tableau III: Structure (d en Å) et propriétés vibrationnelles (ω en cm^{-1} , I en km/mol) de BO ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$).

		B3LYP cc-pVDZ	QCISD cc-pVDZ	CCSD(T) cc-pVTZ	Exp. ^a
état	d_{BO}	1,208	1,218	1,213	1,205
$X^2\Sigma^+$	ω (l) élongation BO	1897 (37)	1851 (20)	1878	1885
état	d_{BO}	1,365	1,375	1,364	1,352
$A^2\Pi$	ω (l) élongation BO	1231 (110)	1218 (120)	1259	1261

^a Paramètres géométriques et nombres d'onde harmoniques tirés de la réf. [5].

Tableau IV: Structure (d en Å) et propriétés vibrationnelles (ω_i en cm^{-1} , I_i en km/mol) de la molécule HBO ($^1\Sigma^+$).

	B3LYP cc-pVDZ	QCISD cc-pVDZ	CCSD(T) TZ2P(f,d) ^a	Exp. ^b
d_{BH}	1,177	1,182	1,169	1,167
d_{BO}	1,203	1,213	1,206	1,201
ω_1 (l_1) élongation BH	2903 (8)	2900 (8)	2888 (6)	2849
ω_2 (l_2) élongation BO	1858 (52)	1820 (36)	1831 (46)	1817
ω_3 (l_3) déformation HBO	810 (9)	797 (10)	766 (25)	754

^a Voir réf. [11]. ^b Paramètres géométriques tirés de la réf. [28] et nombres d'onde de la réf. [29], ω_2 et ω_3 sont en fait les fondamentales observées tandis que ω_1 est estimée (approximation harmonique).

Du point de vue méthodologique, on constate encore une fois un accord remarquable entre les valeurs expérimentales et les résultats donnés par la méthode CCSD(T). Les calculs B3LYP/cc-pVDZ qui sont beaucoup plus rapides, prédisent les structures avec une précision équivalente. A ce niveau, l'écart avec les nombres d'onde "expérimentaux" est respectivement de 0,6% et 2,4% pour BO ($X^2\Sigma^+$) et ($A^2\Pi$). En revanche, les modes de vibrations de HBO

sont prédits avec une plus grande précision au niveau QCISD/cc-pVDZ qu'avec la fonctionnelle B3LYP.

Signalons que dans le cadre de l'étude de la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) de B₂ [34], Graham *et al.* notent la présence d'espèces H₂BO qui apparaissent comme impuretés. Cependant, on tire seulement de ces travaux des indices sur la configuration électronique de H₂BO (celle-ci sera discutée par la suite). Enfin, Klabunde *et al.* [1] disent avoir isolé en matrice d'argon un intermédiaire HBOH de la réaction du bore avec l'eau. Ceci est contredit par de plus récentes observations réalisées dans des conditions similaires par Andrews *et al.* [2]. Nous verrons plus loin que nos prédictions théoriques supportent les conclusions d'Andrews *et al.*

1.2 – Les isomères doublets BOH₂ et la molécule HOB ($^1A'$)

Bien qu'il n'existe pas de données expérimentales sur les structures et les spectres IR de ces espèces, prolonger l'étude des minima de la SEP va permettre de poursuivre l'examen des méthodes de calcul. D'autre part, ces résultats seront utilisés pendant l'étude du mécanisme de la réaction bore-eau. Nous nous sommes intéressés à l'espèce HOB ($^1A'$) qui est un isomère de la molécule HBO et à quatre structures BOH₂ connues ou non qui ont été localisées sur la surface d'énergie potentielle doublet. En premier seront commentées les stabilités de ces espèces, puis nous présenterons leurs structures et les spectres IR calculés.

Stabilité des espèces

Les énergies de réaction déterminées par différents calculs sont données dans le tableau V. Au meilleur niveau de calcul, la formation de la molécule HOB ($^1A'$) par la réaction du bore avec l'eau est exothermique de 37,8 kcal/mol, soit 43,7 kcal/mol de moins que pour la formation de HBO ($^1\Sigma^+$). Ceci correspond parfaitement à la différence d'énergie entre les deux isomères donnée par Richards *et al.*: 44,4 kcal/mol au niveau CCSD(T)/TZ2P(f,d) [11]. G.J. Mains qui s'est aussi intéressé aux espèces triplets HBO et HOB, indique qu'elles sont moins stables que HOB ($^1A'$) de 61,3 et 66,7 kcal/mol respectivement [15].

Le radical H₂BO (2B_2) est l'isomère BOH₂ le plus stable: les calculs CCSD(T)/cc-pVTZ prévoient la réaction exothermique de 92,8 kcal/mol. La formation de l'espèce *trans*-HBOH est exothermique de 91,3 kcal/mol d'après les résultats CBS-Q de Politzer *et al.* [16], ce qui corrobore la valeur CCSD(T) du tableau V (89,7 kcal/mol). Cependant, des calculs B3PW91/6-311+G(2df,2pd) menés par ces mêmes auteurs conduisent à une exothermicité de 98,6 kcal/mol, ce qui est plus proche de la valeur B3LYP/cc-pVDZ.

Tableau V: Energies de réaction (kcal/mol) déterminées à différents niveaux de calcul ^a.

	B3LYP cc-pVDZ	QCISD cc-pVDZ	CCSD cc-pVTZ	CCSD(T) cc-pVTZ
$B + H_2O \rightarrow B:H_2O$ ($^2A''$)	-11,0	-4,9	-2,5	-3,7
$B + H_2O \rightarrow H + HOB$ ($^1A'$)	-43,4	-36,5	-35,5	-37,8
$B + H_2O \rightarrow cis\text{-HBOH}$ ($^2A'$)	-98,5	-85,0	-86,4	-88,1
$B + H_2O \rightarrow trans\text{-HBOH}$ ($^2A'$)	-99,6	-86,4	-87,9	-89,7
$B + H_2O \rightarrow H_2BO$ (2B_2)	-109,0	-93,0	-91,4	-92,8

^a Les énergies incluent la correction des demi-quanta vibrationnels ; les énergies CC sont déterminées à partir des géométries et des nombres d'onde QCISD/cc-pVDZ.

Il existe un conformère *cis*-HBOH qui est prédit légèrement moins stable, de 1,0 à 1,6 kcal/mol suivant la méthode utilisée. Sakai et Jordan reportent une valeur de 1,6 kcal/mol au niveau MP2/6-31G**/HF/3-21G [14].

Parmi les isomères doublets BOH_2 , subsiste une structure correspondant à un complexe d'addition bore-eau. Si certains auteurs [6,13] qui ont étudié la réaction mentionnent ce complexe à transfert de charge, ni la structure ni la stabilité ne sont correctement établies. L'énergie de liaison du complexe $B:H_2O$ ($^2A''$) est prédite de 5,1 kcal/mol par Wang et Huang à leur meilleur niveau de calcul, B3LYP/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,p) [13]. Mais les méthodes de la fonctionnelle de la densité sont connues pour surestimer la stabilité des complexes à transfert de charge [35]. Le complexe est même donné par les calculs B3LYP/cc-pVDZ plus stable que les réactifs de 11 kcal/mol. Les résultats du tableau V montrent également que l'énergie de liaison est très sensible à la qualité des calculs *ab initio*. Afin d'obtenir des informations pertinentes concernant le complexe $B:H_2O$, nous avons effectué de nouvelles optimisations de géométrie avec la méthode QCISD (elle tient compte de la corrélation dynamique). Le choix d'une base de fonctions très étendue s'imposait: nous avons utilisé la base triple zeta de Dunning aug-cc-pVTZ [36] qui inclut des fonctions diffuses sur tous les atomes. A ce niveau et en corrigeant les énergies par les ZPE obtenus au niveau QCISD/cc-pVDZ, le complexe n'est lié que de 1,5 kcal/mol. De plus, si l'on soustrait l'erreur de superposition de base (BSSE), la stabilité du complexe vis-à-vis des réactifs descend à 1,2 kcal/mol. Finalement, le complexe d'addition n'apparaît que très faiblement lié.

D'une manière générale, les calculs B3LYP/cc-pVDZ surestiment les énergies de réaction. Les énergies QCISD/cc-pVDZ sont en revanche toujours proches de celles

CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. Enfin, ces dernières se comparent favorablement aux résultats reportés dans la littérature. Quelques calculs d'énergie "coupled cluster" réalisés sur les géométries optimisées au niveau B3LYP/cc-pVDZ ont montré que les énergies de réaction obtenues sont comparables à celles CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ.

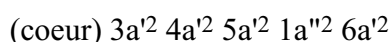
Structures et propriétés vibrationnelles

Tout d'abord, on s'intéressera à la molécule HOB puis nous présenterons par ordre de stabilité décroissante les isomères doublets BOH₂.

HOB ($^1A'$):

Contrairement à HBO, la molécule HOB est coudée (symétrie C_s).

La configuration électronique dominante est [11]:



où la HOMO correspond au doublet non liant situé sur l'atome de bore. Les géométries et les spectres de vibration calculés aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ sont présentés dans le tableau VI, conjointement à des résultats théoriques antérieurs.

La liaison BO (1,30 à 1,31 Å) est calculée plus courte que la simple liaison de BO ($A^2\Pi$). Notons que le caractère π de cette liaison a été évoqué par Richards *et al.* [11] puis par Simons *et al.* [12].

Tableau VI: Structure (d en Å, α en degré) et propriétés vibrationnelles (ω_i en cm^{-1} , I_i en km/mol) de la molécule HOB ($^1A'$).

	B3LYP cc-pVDZ	QCISD cc-pVDZ	QCISD(T) ^a 6-311++G(2df,2pd)	CCSD(T) ^b TZ2P(f,d)
d_{OH}	0,971	0,970	0,963	0,964
d_{BO}	1,305	1,320	1,309	1,307
$\alpha(\text{HOB})$	121,5	116,7	121,1	121,5
ω_1 (I_1) élongation OH	3770 (156)	3850 (169)	3870	3852 (169)
ω_2 (I_2) élongation BO	1404 (138)	1367 (159)	1393	1397 (173)
ω_3 (I_3) déformation HOB	590 (161)	662 (171)	616	607 (175)

^a Voir réf. [12]. ^b Voir réf. [11].

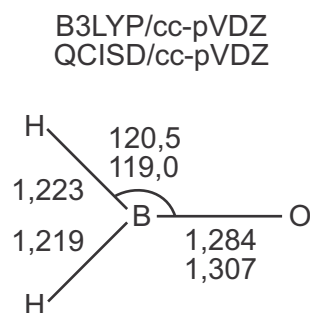
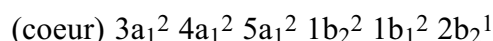


Figure 1: Structures calculées de l'espèce H_2BO (2B_2).
Les distances sont en Angström, les angles en degré.

La molécule HOB semble présenter un spectre IR très intense mais cette espèce n'a pu être caractérisée suite aux différents travaux expérimentaux. L'élongation BO est calculée aux environs de 1400 cm^{-1} confirmant le caractère multiple de la liaison.

H_2BO (2B_2):

Ainsi qu'il a été signalé précédemment, Graham *et al.* ont enregistré le spectre RPE d'une espèce H_2BO [34]. La comparaison de ce spectre à celui du radical isoélectronique H_2CN montre que cette espèce H_2BO est de symétrie C_{2v} et que l'électron célibataire se trouve dans le plan moléculaire. Des analyses précises du spectre indiqueraient que cet électron est porté par l'orbitale $2p_y$ de l'atome d'oxygène (perpendiculaire à l'axe BO) [34]. L'état électronique serait donc 2B_2 ce qui corrobore parfaitement nos résultats. La structure électronique est:



avec l'orbitale plane $2b_2$ essentiellement localisée sur l'atome d'oxygène.

Les géométries optimisées aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ de H_2BO sont reproduites sur la figure 1. La longueur de la liaison BO est proche de celle de HOB ($^1A'$). Le caractère π de la liaison provient de la délocalisation de l'OM $1b_1$ (doublet de l'oxygène) sur l'atome de bore.

Bien que H_2BO soit prédit par toutes les méthodes comme le minimum absolu de la surface d'énergie potentielle, il n'a pas été caractérisé suite aux réactions d'atomes de bore avec l'eau. Ceci peut être dû en partie à l'absence de données concernant cette espèce. Dans le tableau VII sont reportées les spectres IR déterminés aux deux niveaux de calcul. Il semble que le spectre de H_2BO ne soit pas très intense. Seules trois bandes révèlent une intensité IR intéressante, elles sont prévues à 2463 (2564), 958 (1042) et 905 (947) cm^{-1} au niveau B3LYP/cc-pVDZ (QCISD/cc-pVDZ).

Tableau VII: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) de l'espèce H₂BO (2B_2).

	B3LYP/cc-pVDZ		QCISD/cc-pVDZ		Attribution ^a
	ω_i	I_i	ω_i	I_i	
ν_1 (A_1)	2428	7	2499	2	élongation s. BH ₂
ν_2	1404	2	1340	~0	élongation BO
ν_3	958	20	1042	3	cisaillement BH ₂
ν_4 (B_1)	905	16	947	24	balancement h.p. BH ₂
ν_5 (B_2)	2463	12	2564	31	élongation as. BH ₂
ν_6	526	6	596	15	balancement p. BH ₂

^a Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique, p. = dans le plan, h.p. = hors du plan.

trans- et cis-HBOH ($^2A'$):

L'existence des deux conformères *cis*- et *trans*-HBOH ($^2A'$) est connue depuis les premiers travaux théoriques de Sakai et Jordan [6]. Cependant, peu de résultats sont disponibles dans la littérature. Dans un récent article [16], Politzer *et al.* reportent les structures calculées aux niveaux B3PW91/6-311+G(2df,2pd) et CBS-Q de l'espèce *trans*-HBOH tandis que le spectre IR a été déterminé par Wang et Huang au niveau B3LYP/6-31G(d) [13]. Concernant le conformère *cis*, les résultats les plus précis sont donnés au niveau Hartree-Fock [8,14]. Ces informations plutôt limitées justifient par ailleurs l'étude que nous avons engagée.

Les conformères *cis*- et *trans*-HBOH sont de symétrie plane (C_s) et possèdent la même structure électronique:

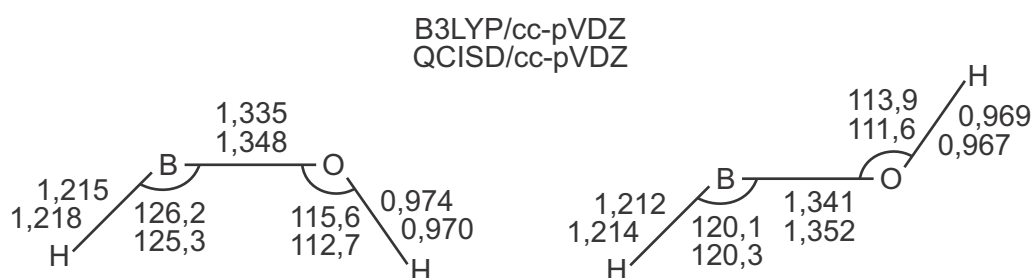
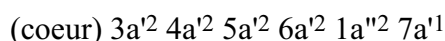


Figure 2: Structures calculées des espèces *cis*- et *trans*-HBOH. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

avec l'OM simplement occupée 7a' localisée sur l'atome de bore. Les géométries optimisées aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ sont représentées sur la figure 2. Pour les deux espèces, la liaison BO est calculée plus longue que celle de la molécule HOB mais elle demeure inférieure à celle de BO ($A^2\Pi$). Les deux méthodes conduisent à des structures très proches qui sont en bon accord avec les précédents résultats théoriques.

Dans le tableau VIII sont reportés les nombres d'onde de vibration et les intensités IR calculés pour les deux espèces. Il est remarquable que tous les modes de vibration sont prédits intenses, voire très intenses. Les deux spectres se révèlent similaires, la vibration la plus perturbée selon les conformations est l'élongation OH: l'écart est d'environ 100 cm^{-1} . Les nombres d'onde et les intensités IR déterminés aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ sont en bon accord. Ces résultats sont également en accord avec ceux reportés dans la littérature [13,14].

Klabunde *et al.* affirment avoir isolé un produit HBOH au cours de l'étude de la réaction en matrice d'argon à basse température [1]. Ils se basent sur l'observation d'une bande d'absorption IR à 1408 cm^{-1} qu'ils attribuent à l'élongation BO pour une structure de type HBOH. Ceci est contesté par Andrews *et al.* qui ont également observé cette bande dans des conditions expérimentales similaires mais l'attribuent à l'espèce OBOB [2].

Tableau VIII: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) des espèces *cis*- et *trans*-HBOH.

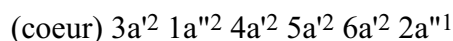
		B3LYP/cc-pVDZ		QCISD/cc-pVDZ		Attribution ^a
		ω_i	I_i	ω_i	I_i	
trans- HBOH	ν_1 (A')	3786	105	3862	111	élongation OH
	ν_2	2552	111	2593	113	élongation BH
	ν_3	1335	121	1326	129	élongation BO
	ν_4	1103	94	1141	87	déformation HBO
	ν_5	879	68	904	64	déformation HOB
	ν_6 (A'')	753	59	777	53	torsion BO
cis- HBOH	ν_1 (A')	3653	29	3783	56	élongation OH
	ν_2	2523	132	2556	132	élongation BH
	ν_3	1351	81	1341	93	élongation BO
	ν_4	1088	107	1127	107	déformation HBO
	ν_5	854	42	885	54	déformation HOB
	ν_6 (A'')	746	73	763	85	torsion BO

^a Caractère dominant du mode de vibration.

Du point de vue théorique, les calculs B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ qui ont prouvé leur robustesse (voir notamment le chapitre premier), prévoient l'élongation BO aux environs de 1330 cm⁻¹ pour l'espèce *trans*-HBOH et aux environs de 1345 cm⁻¹ pour le conformère *cis*. Il serait fort étonnant qu'un calcul dans l'approximation harmonique qui ne prend pas en compte l'effet de matrice, donne un nombre d'onde plus petit que celui de la bande observée de plus de 50 cm⁻¹.

B:H₂O ($^2A''$):

Ainsi qu'il a été mentionné [6,13], l'atome de bore peut se complexer avec une molécule d'eau. La structure stable formée est de symétrie C_s tandis que les structures planes (C_{2v}) correspondent à des points selles. La configuration électronique de B:H₂O est:



On note que l'électron célibataire est porté par l'atome de bore et que cette configuration corrèle avec celle des réactifs dans leurs états fondamentaux.

La stabilisation du complexe résulte d'un transfert de charge entre les doublets de l'oxygène et l'orbitale 2p vide du bore qui pointe précisément sur l'atome d'oxygène. Le mécanisme de ce transfert a précédemment été discuté pour les systèmes isoélectroniques de valence M:H₂O (M = Al, Ga, In) [37]. Au niveau B3LYP/cc-pVDZ, on constate une charge nette négative de 0,24 électron (Mulliken) sur l'atome de bore tandis que les calculs QCISD utilisant la même base de fonctions conduisent à une charge nette deux fois plus petite. Enfin, au niveau QCISD/aug-cc-pVTZ cette charge n'est que de -0,04 électron. Si la qualité des calculs influence fortement le transfert de charge (donc la stabilité), cela est également vrai pour les propriétés vibrationnelles et structurales. A notre connaissance, la structure et le spectre IR de B:H₂O ($^2A''$) n'ont jamais été reportés dans la littérature. Nous les présentons donc, à la fois sur la figure 3 et dans le tableau IX.

La figure 3 permet de visualiser aisément l'interaction particulière que peut avoir l'atome de bore avec les doublets de l'oxygène.

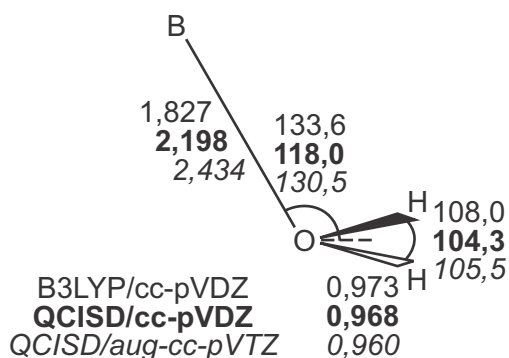


Figure 3: Structures calculées du complexe B:H₂O ($^2A''$). Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Tableau IX: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) du complexe $B:H_2O$ ($^2A''$).

	B3LYP/cc-pVDZ		QCISD/cc-pVDZ		Attribution ^a
	ω_i	I_i	ω_i	I_i	
ν_1 (A')	3670	36	3813	45	élongation s. OH_2
ν_2	1573	70	1662	62	déformation HOH
ν_3	361	59	324	217	balancement OH_2
ν_4	184	207	152	79	élongation BO
ν_5 (A'')	3783	154	3925	78	élongation as. OH_2
ν_6	479	~0	373	1	balancement OH_2

^a Caractère dominant du mode de vibration: s. = symétrique, as. = antisymétrique.

La molécule H_2O paraît faiblement affectée par la présence du bore, l'angle HOH est le paramètre géométrique le plus modifié par rapport à la molécule isolée. Il croît de 5,2, 2,1 et 1,1° aux niveaux respectifs B3LYP/cc-pVDZ, QCISD/cc-pVDZ et QCISD/aug-cc-pVTZ. La variation de la distance BO en fonction du transfert de charge reste l'aspect le plus marquant de cette étude. La différence entre les distances B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/aug-cc-pVTZ est supérieure à 0,6 Å ! Rappelons que les méthodes DFT sont connues pour surestimer les énergies de liaison des complexes à transfert de charge et donc sous-estimer les distances inter fragments [35]. Concernant notre système, des calculs supplémentaires révèlent que la fonctionnelle B3LYP peut conduire à des géométries tout à fait irréalistes: avec la base cc-pVTZ, la distance BO diminue jusqu'à 1,639 Å et la structure devient quasi plane.

La complexation affecte aussi le spectre IR du fragment H_2O . Ainsi qu'il est prévu [37], le mode de vibration le plus perturbé correspond à la déformation de l'angle HOH. Les déplacements vers le rouge prédits au niveau QCISD/cc-pVDZ sont plus que doublés avec les calculs B3LYP/cc-pVDZ (le transfert de charge est plus fort). Toutefois, il est peu probable que cette espèce puisse être observée sachant qu'elle est estimée plus stable que les réactifs d'à peine plus d'une kilocalorie par mole.

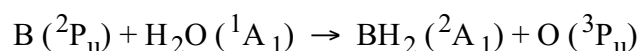
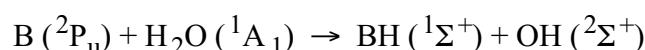
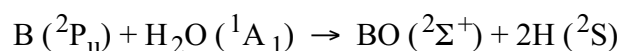
L'étude des minima de la SEP a montré que les structures qui sont calculées avec la méthode CCSD(T) et une base de qualité triple zeta, sont très proches de celles déterminées expérimentalement. Les structures sont prédites avec une moins grande précision aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ, mais l'accord avec les résultats CCSD(T) et l'expérience reste très bon. On constate la même tendance s'agissant des propriétés vibrationnelles. En revanche, il est nécessaire d'utiliser la méthode CCSD(T) et une base de fonctions étendue pour d'obtenir une estimation correcte de la stabilité de ces espèces. On

peut effectuer les calculs d'énergie à partir des géométries QCISD/cc-pVDZ optimisées préalablement sans que les résultats soient quantitativement modifiés.

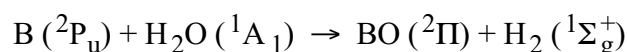
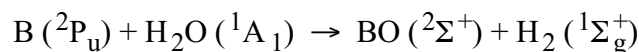
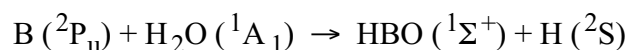
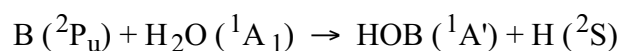
Pour ce qui concerne la réaction bore-eau, on dispose maintenant d'informations essentielles sur les radicaux et molécules BO ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$), HBO ($^1\Sigma^+$), HOB ($^1A'$), H₂BO (2B_2), *cis*-HBOH ($^2A'$), *trans*-HBOH ($^2A'$) et B:H₂O ($^2A''$), telles que les propriétés vibrationnelles, structurelles et énergétiques. La connaissance des structures et des stabilités des minima va en particulier nous aider à établir le mécanisme réactionnel de la réaction qui fait intervenir toutes ces espèces.

2 – MECANISME REACTIONNEL

Nous avons déjà signalé que les réactions d'atomes de bore avec l'eau ont été étudiées expérimentalement, soit en phase gazeuse [3] soit en matrice d'argon à basse température [1,2]. Ces travaux apportent quelques indices précieux concernant la réactivité de ce système. D'autre part, il existe quelques études théoriques traitant du mécanisme réactionnel. Nous rappelons que les plus complètes, bien que non exhaustives, sont celles de Sakai et Jordan [6] et de Alberti *et al.* [7,8]. Quelques étapes du mécanismes ont fait l'objet d'études spécifiques [10-13]. C'est sur la base de ces travaux qu'ont débuté nos recherches, en se limitant toutefois à l'exploration de la surface d'énergie potentielle fondamentale. De plus, parmi les voies de sortie évoquées dans la littérature [4,6-8], celles présentées ci dessous:



n'ont pas été considérées car fortement endothermiques. Les énergies de réaction sont respectivement de 27,0, 34,1 et 54,2 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. Finalement, les chemins réactionnels ont été déterminés pour les seules voies de sorties favorables. Ceci nous limite aux processus:



dont on a vu qu'ils sont exothermiques.

Dans une première partie nous présenterons le mécanisme réactionnel dans son ensemble, puis nous reviendrons sur deux points particuliers (les voies d'entrée et la formation de BO ($A^2\Pi$)).

2.1 – Présentation générale

L'exploration complète de la SEP de la réaction a été menée aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Un schéma du mécanisme réactionnel déterminé à partir des énergies CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ est reproduit sur la figure 4, les géométries optimisées des points selles (du premier ordre) sont reportées sur la figure 5 (voir pages suivantes).

La réaction débute par l'approche de l'atome de bore sur la molécule d'eau pour former spontanément le complexe longue distance B:H₂O ($^2A''$). Deux voies réactionnelles sont alors envisageables, soit la dissociation d'une liaison OH du complexe soit l'insertion de l'atome de bore dans une des liaisons OH.

La dissociation d'une liaison OH conduit à former la molécule HOB ($^1A'$), celle-ci peut par la suite s'isomériser en l'espèce observée HBO ($^1\Sigma^+$) [2]. La barrière d'énergie potentielle pour cette isomérisation est prédite de 26,9 kcal/mol en excellent accord avec la valeur de 26,6 kcal/mol donnée au niveau CCSD(T)/TZ2P(f,d) [11]. Les géométries calculées du point selle sont également proches de celles déterminées par Richards *et al.* [11]. Le mécanisme d'insertion de l'atome de bore conduit quant à lui à former l'espèce *trans*-HBOH ($^2A'$) comme on a pu le vérifier par un calcul d'IRC. La situation est semblable pour les systèmes AlH₂O et AlH₂S isoélectroniques de valences [38].

Si l'on s'intéresse aux barrières d'énergie potentielle pour la dissociation et l'insertion, on note qu'elles sont comparables et qu'il doit donc exister une compétition importante entre les deux mécanismes. On estime la hauteur de ces barrières respectivement à 7,7 et 7,6 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. Il semble donc que la réaction nécessite pour se poursuivre une énergie d'activation au moins supérieure à 4 kcal/mol. On remarque cependant que les fonctions d'onde "coupled cluster" des points selles révèlent une importante contamination de spin (un seul contaminant) et que les diagnostics T_1 déterminés excèdent la valeur référence de 0,03 [39] (ils sont respectivement de 0,072 et 0,042). Il existe donc une incertitude sur la hauteur des barrières d'entrée et il est possible en particulier qu'elles soient plus basses que les réactifs (par exemple, les points selles sont prédits au niveau B3LYP/cc-pVDZ plus stables que les réactifs de 9,9 et 5,7 kcal/mol).

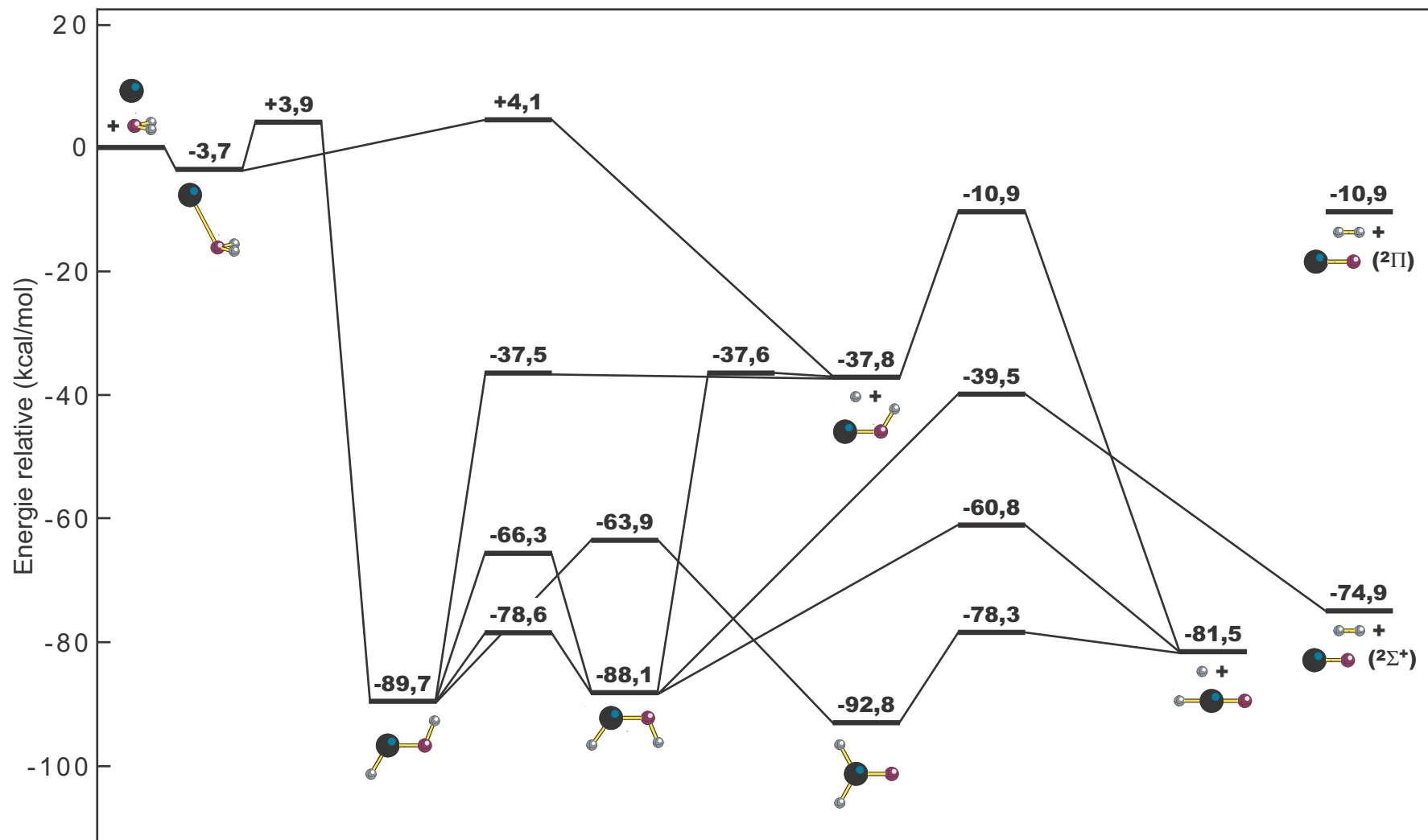


Figure 4: Surface d'énergie potentielle de la réaction $B(^2P_{1/2}) + H_2O(^2A_1)$. Les énergies reportées sont calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ et sont corrigées de la valeur des demi quanta vibrationnels QCISD/cc-pVDZ.

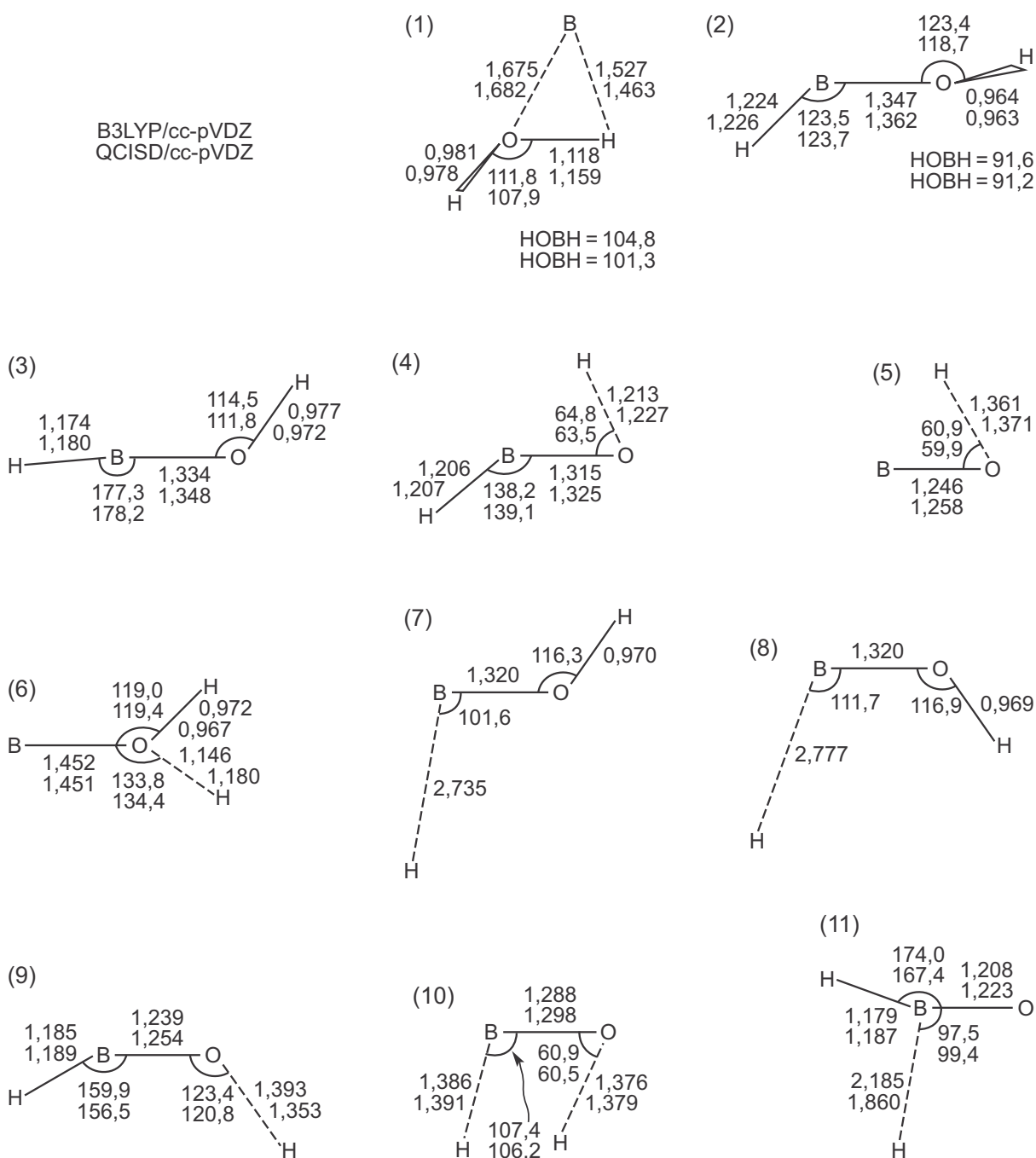


Figure 5: Structures calculées des points selles pour les isomérisations (1): $B:H_2O/trans-HBOH$, (2): $trans-HBOH/cis-HBOH$ (le plus stable), (3): $trans-HBOH/cis-HBOH$ (le moins stable), (4): $trans-HBOH/H_2BO$, (5): HOB/HBO et les dissociations (6): $B:H_2O/H + HOB$, (7): $trans-HBOH/H + HOB$, (8): $cis-HBOH/H + HOB$, (9): $cis-HBOH/H + HBO$, (10): $cis-HBOH/H_2 + BO (X^2\Sigma^+)$, (11): $H_2BO/H + HBO$. En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, puis ceux B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

La formation de l'espèce *trans*-HBOH est très exothermique, on a vu qu'elle dégage près de 90 kcal/mol. L'énergie excédentaire peut se relaxer via différentes voies réactionnelles. Partant de l'espèce *trans*-HBOH, on songe naturellement à la possible formation du conformère *cis*. Deux points selles du premier ordre ont été localisés qui connectent les deux espèces. Le plus stable ne présente pas de symétrie (C_1) tandis que le second est plan (voir figure 5). Le mécanisme le plus favorable fait intervenir une barrière que l'on estime de 11,1 kcal/mol en accord avec les calculs les plus récents [14]. La dissociation des liaisons BH des conformères *trans*- et *cis*-HBOH est une nouvelle source de production de HOB singulet (qui pourra ensuite s'isomériser en HBO, produit observé en matrice [2]). Les points selles associés sont calculés au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ très légèrement au dessus de HOB + H (de quelques calories). D'autre part la fonctionnelle B3LYP prédit ces dissociations BH sans barrière.

La figure 4 montre que la dissociation d'une des liaisons BH du radical H_2BO , formé précédemment par isomérisation de l'espèce *trans*-HBOH, permet également de produire HBO. Au meilleur niveau de calcul le point selle pour l'isomérisation est plus stable que les réactifs de 63,9 kcal/mol et celui correspondant à la dissociation est plus haut que les produits HBO + H de 3,1 kcal/mol. Nos recherches n'ont pas permis de localiser un chemin réactionnel plus direct reliant l'espèce *trans*-HBOH à HBO + H. En revanche la dissociation de la liaison OH du conformère *cis*-HBOH engendre effectivement la molécule HBO ($^1\Sigma^+$). Les calculs CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ indiquent la présence d'une barrière d'énergie potentielle de 27,2 kcal/mol pour ce processus. Signalons que la fonction d'onde présente une importante contamination de spin mais les méthodes QCI et CC y sont peu sensibles quand elle n'est due qu'à un seul contaminant [40], comme c'est ici le cas. Notons enfin que la barrière est de seulement 20,5 kcal/mol au niveau B3LYP/cc-pVDZ et que la fonction d'onde DFT n'est pas contaminée.

Il n'existe qu'un canal réactionnel qui conduise à BO dans son état fondamental $^2\Sigma^+$. Celui-ci nécessite de former simultanément une molécule d'hydrogène. Il est initié par les dissociations couplées des liaisons BH et OH du conformère *cis*-HBOH. On prévoit la barrière d'énergie pour cette étape de 48,6 kcal/mol au niveau de calcul le plus sophistiqué, c'est une valeur nettement inférieure à celles reportées dans la littérature [6-8].

La comparaison des résultats théoriques à l'expérience est très instructive pour l'étude de la réaction mais également pour valider notre méthodologie. Les travaux d'Andrews et Burkholder ont démontré en particulier que la réaction du bore avec l'eau produit préférentiellement HBO ($^1\Sigma^+$) [2]. Ceci peut s'expliquer ainsi: une seule voie de sortie mène à BO ($X^2\Sigma^+$) tandis qu'il en existe trois qui forment la molécule HBO. Par ailleurs, la plupart des canaux réactionnels conduisant à HBO présentent des barrières de potentiel plus basses que celle de la voie de sortie pour BO. Concernant la non-observation d'espèces HBOH au

cours des expériences en matrice [1,2], on peut supposer ceci: l'importante énergie acquise par les espèces *cis*- et *trans*-HBOH pendant l'étape d'insertion (voir figure 4) n'a pas le temps d'être entièrement absorbée par la matrice. En conséquence, la réaction peut se poursuivre via les différentes voies réactionnelles énergétiquement accessibles. Gole et Pace observent que l'espèce BO dans son état excité $A^2\Pi$ est produite par la réaction bore-eau [3]. Cependant, le mécanisme que nous proposons ne permet pas d'expliquer la formation de BO ($A^2\Pi$). Ce point particulier sera discuté ultérieurement.

Quelques observations d'ordre méthodologique

Dans ce paragraphe on étudie spécifiquement la comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes, B3LYP, QCISD et CCSD(T). Les géométries des points selles optimisées aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ sont en bon accord. Toutefois, si on considère les diverses étapes réactionnelles dans le sens où elles sont exothermiques, il apparaît que les structures DFT des points selles sont généralement plus proches de celles des réactifs que ne le sont les structures QCISD. Rappelons que nous n'avons pu localiser avec la fonctionnelle B3LYP les points selles pour les dissociations BH des espèces HBOH.

Précédemment on a vu que les énergies de réaction sont surestimées au niveau B3LYP/cc-pVDZ tandis que les calculs QCISD/cc-pVDZ conduisent à un bon accord avec les valeurs CCSD(T)/cc-pVTZ.

Tableau X: Quelques valeurs de barrières d'énergie potentielle (kcal/mol) ^a.

Processus	B3LYP cc-pVDZ	QCISD cc-pVDZ	CCSD cc-pVTZ	CCSD(T) cc-pVTZ
B:H ₂ O → H + HOB	1,1	14,2	10,6	7,7
B:H ₂ O → <i>trans</i> -HBOH	5,3	12,4	12,2	7,6
<i>trans</i> -HBOH → <i>cis</i> -HBOH	10,6	12,0	10,9	11,1
<i>trans</i> -HBOH → H ₂ BO	24,0	27,8	27,5	25,7
<i>cis</i> -HBOH → H + HBO	20,5	26,8	29,6	27,2
<i>cis</i> -HBOH → H ₂ + BO ($^2\Sigma^+$)	47,0	50,9	52,1	48,6
H ₂ BO → H + HBO	17,9	15,2	17,1	14,5
HOB → HBO	24,7	28,6	30,2	26,9

^a Les énergies incluent la correction des demi-quanta vibrationnels ; les énergies CC sont déterminées à partir des géométries et des nombres d'onde QCISD/cc-pVDZ.

Qu'en est-il pour les hauteurs des barrières d'énergie potentielle ? D'une manière quasi générale les barrières déterminées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ sont intermédiaires entre celles calculées par les méthodes QCISD et B3LYP (voir tableau X), cette dernière prévoyant toujours les barrières les plus petites. Pour les étapes réactionnelles où la fonction d'onde ne risque pas d'être multiconfigurationnelle, l'écart moyen entre les hauteurs de barrières B3LYP/cc-pVDZ ou QCISD/cc-pVDZ avec les valeurs "coupled cluster" reste inférieur à 2 kcal/mol. L'accord peut être nettement moins bon dans les autres cas. On note en particulier que la fonctionnelle B3LYP prévoit toutes les barrières de potentiel plus basses que les réactifs tandis que les calculs CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ suggèrent l'existence d'une barrière d'activation pour la réaction. Ceci témoigne d'un important désaccord quant à la réactivité du bore vis-à-vis des molécules d'eau. Cette constatation, ajoutée à l'incertitude qui subsiste sur les calculs "coupled cluster" (diagnostic T_1 très supérieur à 0,03 pour les points selles impliqués), nous a conduits à étudier plus précisément les voies d'entrée de la réaction (insertion de l'atome de bore et dissociation O–H du complexe d'addition).

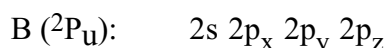
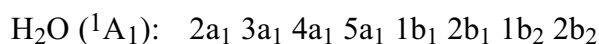
2.2 – Une réaction sans barrière d'activation ?

Peu d'études théoriques ont concerné les mécanismes des réactions du bore atomique. Très récemment les réactions avec le méthane et l'ammoniac ont été examinées en détail [13,41,42]. L'étape initiale de la réaction bore-méthane est l'insertion dans une des liaisons CH. Des calculs QCISD(T)/cc-pVTZ//QCISD/TZP prévoient une barrière d'énergie potentielle d'environ 21 kcal/mol [41]. Utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP, Wang et Huang ont étudié la réactivité comparée de B₂ et B vis-à-vis des molécules d'eau et de méthane [13]. Ces travaux fort intéressants attribuent une valeur proche de 16 kcal/mol à la barrière liée au mécanisme d'insertion du bore dans la liaison CH du méthane, soit 5 kcal/mol de moins que l'estimation de Fang et Peyerimhoff [41]. Le désaccord entre les méthodes B3LYP et *ab initio* est plus important concernant la réaction bore-ammoniac. Le point selle correspondant à l'insertion NH est calculé 2,2 kcal/mol plus stable que le bore et l'ammoniac au niveau B3LYP/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,p) tandis que les calculs G2 et CCSD(T)/6-311++G** le prévoient avec une énergie supérieure à celle des réactifs de 3,6 et 6,3 kcal/mol respectivement [42].

Cette tendance se répète dans le cas de la réaction du bore avec l'eau. Les premiers résultats quantitatifs (MP2/6-31G*//HF/3-21G) dus à Sakai et Jordan positionnent la barrière d'énergie potentielle de l'étape d'insertion du bore plus haute que les réactifs de 11,9 kcal/mol [6]. Les travaux de Wang et Huang évoqués précédemment prévoient le point selle de

l'insertion isoénergétique avec le bore et l'eau [13]. Nos propres calculs B3LYP menés avec une base moins importante le donnent plus stable que les réactifs de 5,7 kcal/mol, allant à nouveau à l'encontre des résultats *ab initio*. Avec les calculs CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ, la barrière d'énergie est supérieure aux réactifs de 3,9 kcal/mol. Toutefois ceux-ci révèlent la nature multiconfigurationnelle de la fonction d'onde du point selle. Dans le cas du mécanisme de la dissociation d'une liaison OH du complexe d'addition, le point selle est au même niveau de calcul plus haut que les réactifs de 4,1 kcal/mol. La fonction d'onde semble aussi de nature multiconfigurationnelle et les calculs B3LYP/cc-pVDZ donnent ce point selle plus stable que les réactifs de 9,9 kcal/mol. La nature pathologique de la fonction d'onde se révèle également par les valeurs irréalistes calculées pour la fréquence imaginaire.

Il existe donc une incertitude importante sur les barrières d'énergie des deux voies d'entrée, or ce sont elles qui conditionnent la réaction. Il apparaît nécessaire d'avoir une idée précise de la hauteur de ces barrières. Pour ce faire, il faut utiliser une approche de type multiconfigurationnelle. La comparaison avec la valeur expérimentale de la constante de vitesse de la réaction [4] permettra de valider les résultats obtenus. Nous avons retenu pour les optimisations de géométrie et le calcul des spectres de vibration la méthode du champ auto-cohérent CASSCF et la base de fonctions triple zeta cc-pVTZ. Considérant le mécanisme d'insertion, nous avons choisi de permettre à tous les électrons de valence de pouvoir se désappairier (pour n électrons il faut au minimum n orbitales). Cela devant être vrai pour chacun des systèmes traités, l'espace actif inclut finalement 12 orbitales pour 11 électrons (ceux de valence) et il est défini sur la base des réactifs comme suit:



Dans un second temps, les énergies des différents points stationnaires ont été réévaluées au niveau multiréférence CI (MRCI) à partir des géométries CASSCF(11/12)/cc-pVTZ. Des considérations fondées sur les temps de calculs nous ont conduits à réduire l'espace de référence nécessaire au calcul MRCI à 10 orbitales pour les 11 électrons. D'autre part, les énergies MRCI/cc-pVTZ présentées sont corrigées avec la méthode de Davidson (la méthode de Pople conduit à des corrections virtuellement identiques).

Les géométries optimisées des points stationnaires sont reproduites sur la figure 6 tandis que dans le tableau XI sont reportés les spectres IR calculés pour les minima. De ce point de vue les résultats CASSCF(11/12)/cc-pVTZ sont proches de ceux obtenus antérieurement aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ.

La méthode CASSCF prédit les points selles associés au mécanisme d'insertion du bore et de dissociation O–H isoénergétiques. Ceux-ci ont une énergie supérieure à celle des réactifs de 17,6 kcal/mol.

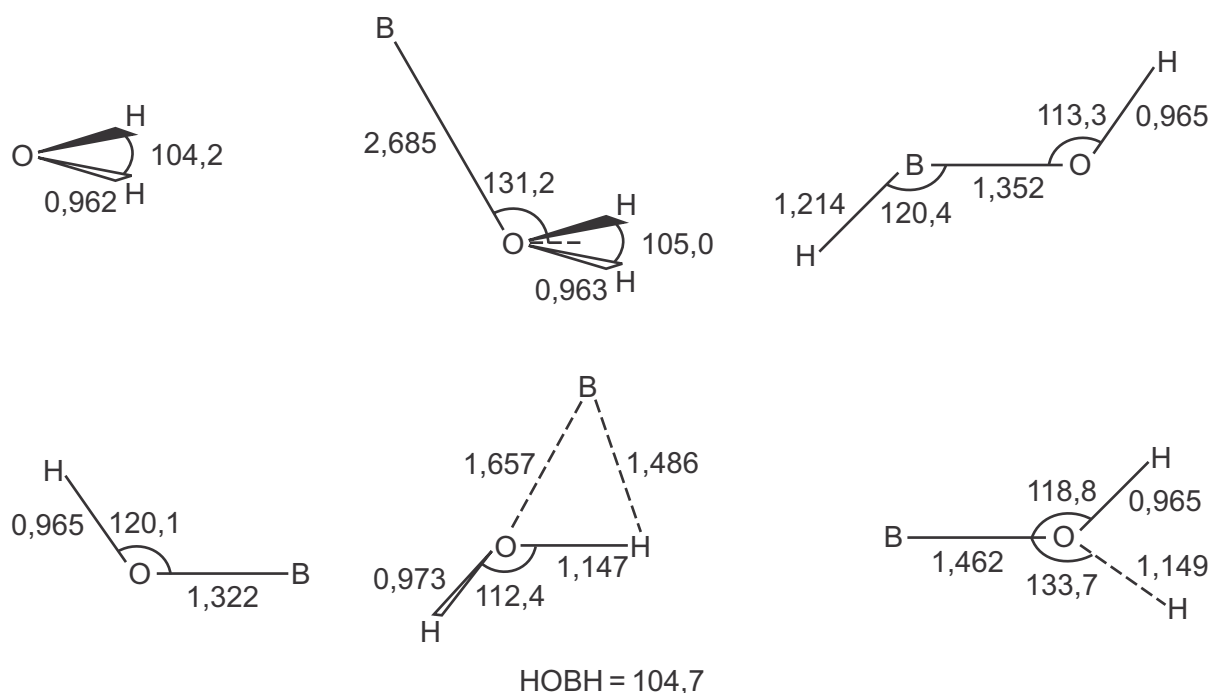


Figure 6: Structures calculées au niveau CASSCF(11/12)/cc-pVTZ des minima H₂O (1A_1), B:H₂O ($^2A''$), trans-HBOH ($^2A'$) et HOB ($^1A'$) et des points selles d'insertion B:H₂O/trans-HBOH et de dissociation B:H₂O/H + HOB. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Tableau XI: Nombres d'onde de vibration (ω_i en cm^{-1}) et intensités IR (I_i en km/mol) calculés au niveau CASSCF(11/12)/cc-pVTZ des espèces H₂O (1A_1), B:H₂O ($^2A''$), trans-HBOH ($^2A'$) et HOB ($^1A'$).

	H ₂ O (1A_1)	HOB ($^1A'$)	B:H ₂ O ($^2A''$)	trans-HBOH ($^2A'$)
ω_1 (l_1)	3936 (50)	3857 (192)	3813 (22)	3836 (108)
ω_2 (l_2)	3822 (6)	1371 (186)	1673 (66)	2495 (126)
ω_3 (l_3)	1681 (67)	675 (179)	162	1333 (158)
ω_4 (l_4)	•	•	103	1141 (102)
ω_5 (l_5)	•	•	3929 (71)	904 (61)
ω_6 (l_6)	•	•	176 (13)	749 (67)

Le traitement de la corrélation dynamique au niveau MRCI/cc-pVTZ stabilise fortement ces points selles mais ils restent moins stables que les réactifs, de 4,4 et 4,1 kcal/mol respectivement. Cette étude confirme l'existence d'une barrière d'activation pour la réaction bore-eau ainsi qu'il est suggéré par les travaux de Davidovits *et al.* [4]. Ce groupe de chercheurs a mesuré la constante de vitesse globale à 300 K de la réaction en phase gazeuse. Sa valeur, $(4,7 \pm 1,9) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, semble trop petite pour que la réaction soit spontanée. L'énergie d'activation qui n'a pu être évaluée expérimentalement (la constante de vitesse n'est connue qu'à une température) doit néanmoins être faible, de l'ordre de quelques kilocalories par mole.

La comparaison avec les données expérimentales paraît concluante et il faut souligner l'excellent accord existant avec les résultats CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ précédents. Aux deux niveaux les points selles sont prédits avec une énergie supérieure à celle des réactifs bore et eau d'environ 4 kcal/mol. D'autre part, les calculs MRCI/cc-pVTZ//CASSCF/cc-pVTZ prévoient la formation des espèces *trans*-HBOH ($^2A'$) et HOB ($^1A'$) exothermique de 89,1 et 37,2 kcal/mol respectivement. Ces valeurs ne diffèrent des énergies "coupled cluster" que de 0,6 kcal/mol. Ce travail nous enseigne également que la fonctionnelle B3LYP ne permet pas de décrire correctement les voies d'entrée de la réaction. Non seulement des faiblesses caractéristiques des méthodes DFT affectent la description du complexe d'addition, mais la surestimation excessive de la stabilité des points selles d'insertion et de dissociation O–H laisserait penser que la réaction puisse être spontanée. La figure 7 illustre ces quelques commentaires.

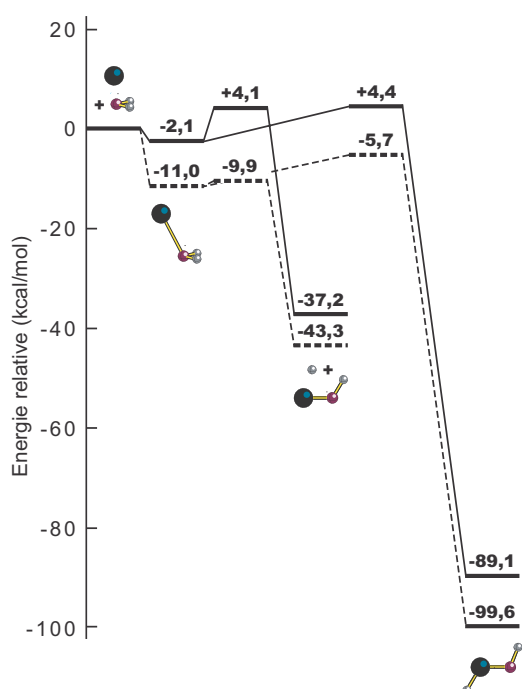


Figure 7: Profils énergétiques des voies d'entrée déterminés aux niveaux MRCI/cc-pVTZ//CASSCF/cc-pVTZ (trait continu) et B3LYP/cc-pVDZ (trait en pointillés). Les énergies sont corrigées des demi-quanta vibrationnels respectifs, CASSCF(11/12)/cc-pVTZ et B3LYP/cc-pVDZ.

Tableau XII: Energies relatives (kcal/mol) des points selles liés aux voies d'entrée ^a.

	BLYP cc-pVDZ	B3PW91 cc-pVDZ	B3LYP cc-pVDZ	BH&HLYP cc-pVDZ	Résultats de référence ^b
insertion	-10,8	-6,6	-5,7	+2,2	+4,4 (+3,9)
dissociation	-15,8	-9,2	-9,9	+0,2	+4,1 (+4,1)

^a Les énergies incluent la correction des demi-quanta vibrationnels. ^b En premier sont donnés les résultats des calculs MRCI/cc-pVTZ//CASSCF/cc-pVTZ et entre parenthèses ceux des calculs CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ.

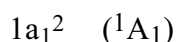
Nous avons également testé la capacité de quelques autres fonctionnelles DFT à décrire ces voies d'entrée. Ont été retenues les fonctionnelles couramment utilisées BLYP [19a,b], B3PW91 [19a,c,43] et BH&HLYP [44]. Sachant par avance les méthodes DFT inadapées pour l'étude du complexe à transfert de charge [35], nous nous sommes attachés aux seules barrières d'énergie potentielle. Les énergies calculées des points selles par rapport aux réactifs sont reportées dans le tableau XII. La fonctionnelle à correction de gradient BLYP conduit aux résultats les plus mauvais mais la stabilité des points selles est aussi fortement surestimée par les fonctionnelles hybrides à trois paramètres. Seule la fonctionnelle BH&HLYP qui inclut 50 % d'échange Hartree-Fock permet une estimation acceptable des barrières d'énergie potentielle. Ces "bons" résultats sont en fait dus à une compensation fortuite d'erreurs. Si la méthode Hartree-Fock sous-estime la stabilité des points selles et que les méthodes DFT pures la surestiment d'un rapport approchant, on peut s'attendre à ce qu'une fonctionnelle qui inclut 50 % d'échange HF et 50 % d'échange de Slater donne des valeurs quasi correctes [45]. Par ailleurs, toutes ces méthodes semblent prédire la cinétique du mécanisme de dissociation O-H nettement plus favorable que celle de l'insertion du bore, ce qui n'est pas clair au vu des résultats obtenus aux meilleurs niveaux de calcul.

2.3 – Quel mécanisme pour la formation de BO ($A^2\Pi$)?

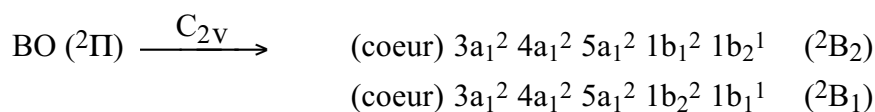
Gole et Pace ont étudié la chimiluminescence générée par l'interaction d'atomes de bore avec de la vapeur d'eau [3]. Ils n'observent pas d'indices de la formation d'espèces HBOH. En revanche, le spectre d'émission qu'ils enregistrent est caractéristique de transitions BO $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$. Ces travaux attestent de la formation d'espèces BO dans l'état excité $A^2\Pi$. L'existence de BO ($A^2\Pi$) en tant que produit de la réaction est donc connue depuis 1981. Pourtant parmi toutes les études théoriques du mécanisme qui ont suivi [6-8], aucune ne fait apparaître de chemin réactionnel conduisant à ce produit. Au cours de l'exploration de la surface d'énergie

potentielle de la réaction, nous avons naturellement envisagé la possibilité de former BO + H₂ à partir de H₂BO (²B₂). C'est alors que nous avons constaté qu'un tel processus peut former BO (A²Π). Ceci se comprend par une simple analyse des configurations électroniques de H₂BO et des produits.

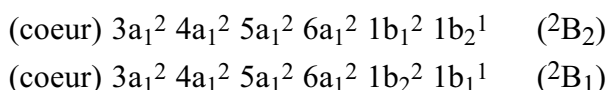
Si on se restreint à la symétrie qui est celle de la structure du radical H₂BO (C_{2v} avec l'axe C₂ qui passe par les atomes de bore et d'oxygène et qui coupe perpendiculairement l'axe H-H), la configuration de l'état fondamental de H₂ est:



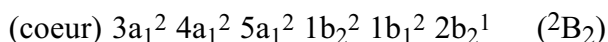
tandis que la dégénérescence des états ²Π de BO est levée:



Lorsque l'on combine les configurations électroniques de BO (A²Π) et H₂ on obtient deux états électroniques pour la fonction d'onde globale:



La symétrie du premier état est identique à celle de l'état fondamental de H₂BO. En conséquence on peut espérer former BO (A²Π) par dissociation concertée des liaisons BH de H₂BO. Toutefois on remarque que la configuration électronique dominante du radical H₂BO, que l'on rappelle ci-dessous:



ne corrèle pas avec celle des produits BO (A²Π) + H₂ (une OM a₁ doublement occupée est remplacée par une b₂). Les fonctions d'onde de H₂BO et des produits sont de natures distinctes, ce qui implique que tout chemin réactionnel les reliant directement passe nécessairement par un croisement évité¹. Dans le cas présent on peut s'attendre à rencontrer une situation similaire à celle schématisée sur la figure 8. Il nous reste à estimer la hauteur de la barrière d'énergie potentielle existant pour ce mécanisme, c'est à dire localiser le croisement évité qui correspond au sommet de la barrière.

La méthode de calcul à employer doit permettre de décrire à la fois la configuration électronique de H₂BO et celle des produits, puisque le croisement évité est formé par l'intersection des surfaces d'énergie potentielle correspondantes. Nous avons donc opté pour une méthode multiconfigurationnelle: la méthode CASSCF.

¹ Le terme croisement évité définit l'intersection entre deux surfaces d'énergie potentielle qui permet le transfert de l'une vers l'autre. Ce transfert est notamment permis quand les états électroniques des deux surfaces sont identiques (le cas présent), mais il est interdit pour des surfaces de spin ou de symétrie différentes (cas de croisements non évités).

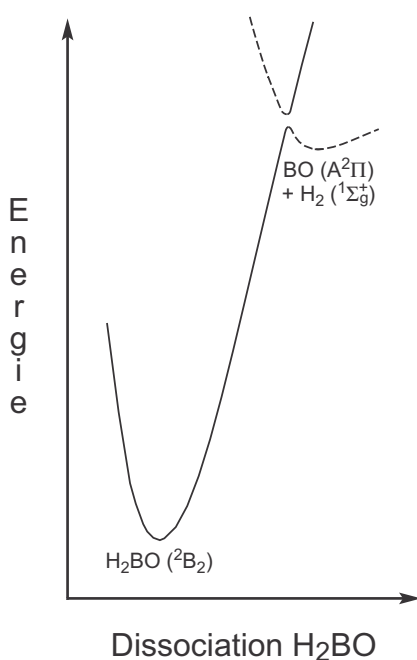


Figure 8: Profil énergétique qualitatif de la dissociation de H₂BO qui produit H₂ et BO ($A^2\Pi$). Le caractère de la fonction d'onde est symbolisé par la forme du trait.

L'espace actif retenu contient les 10 OM de valence associées aux 11 électrons de valence et la base de fonctions utilisée est la base triple zeta cc-pVTZ. D'autre part, la localisation du croisement évité nous a obligés à travailler avec une fonction d'onde moyennée sur l'état fondamental et le premier état excité (la fonction d'onde est optimisée sur les deux états à la fois). Dans un premier temps nous avons localisé un croisement évité en symétrie C_{2v} (la symétrie que l'on s'est imposée précédemment) mais il existe un croisement évité plus stable de symétrie C_s qui permet le passage de la surface d'énergie potentielle issue de H₂BO à celle des produits H₂ et BO ($A^2\Pi$). La symétrie d'espace C_s est définie par un plan de symétrie passant par les atomes de bore et d'oxygène et qui coupe l'axe H-H perpendiculairement. Dans ces conditions, l'état électronique de la fonction d'onde globale des produits est $^2A''$, de même que pour H₂BO. Le calcul de la structure du croisement évité de symétrie C_s a été achevé avec une fonction d'onde moyennée dont le poids sur l'état fondamental était de 0,9. La géométrie optimisée ainsi que celles de H₂, BO ($A^2\Pi$) et H₂BO sont reproduites sur la figure 9. La structure du croisement évité ressemble à celle des produits et la hauteur de la barrière d'énergie potentielle depuis H₂BO est estimée de 135,2 kcal/mol.

La stabilité des géométries optimisées précédentes a été recalculée aux niveaux CASSCF(11/10)/cc-pVTZ et MRCI/cc-pVTZ. La fonction d'onde CASSCF est cette fois-ci optimisée pour le seul état fondamental et elle sert de référence aux calculs MRCI (corrigés avec la méthode de Davidson). La barrière d'énergie devient respectivement de 135,4 et 120,9 kcal/mol. Ces résultats démontrent la contribution substantielle de la corrélation dynamique (stabilisation d'environ 15 kcal/mol) et la nécessité d'utiliser une méthode incluant ces termes.

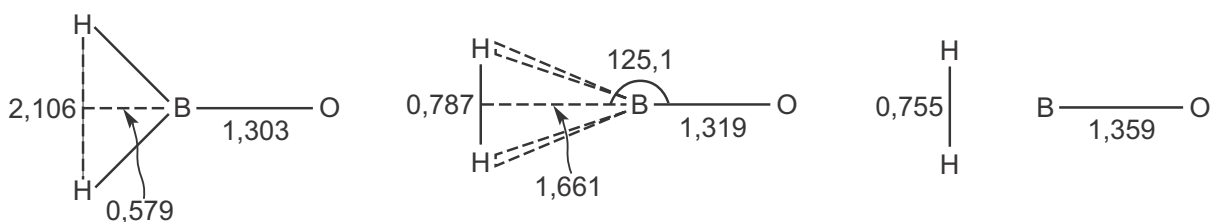


Figure 9: Structures calculées au niveau $CASSCF(11/10)/cc-pVTZ$ des espèces H_2BO (2B_2), BO ($A^2\Pi$), H_2 et du point selle de la dissociation $H_2BO/H_2 + BO$ ($A^2\Pi$). Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Nous avons également déterminé l'énergie relative de H_2BO par rapport aux réactifs, ceci par des calculs d'énergie $MRCI/cc-pVTZ$ successifs à des optimisations de géométrie au niveau $CASSCF(11/10)/cc-pVTZ$ (calculs non moyennés). A la valeur obtenue de -95,3 kcal/mol (non corrigée des demi-quanta vibrationnels), on peut ajouter la valeur de la barrière de potentiel de 120,9 kcal/mol (également non corrigée). On estime ainsi que le croisement évité a lieu à une énergie supérieure à celle des réactifs de 25,6 kcal/mol. Si en revanche on utilise pour référence la stabilité de H_2BO déterminée au niveau $CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ$ (valeur non corrigée de -92,1 kcal/mol), le croisement évité est 28,8 kcal/mol au dessus de $B + H_2O$.

Bien que ces estimations n'incluent pas la correction des demi-quanta vibrationnels, elles montrent que la réaction doit débiter avec une énergie initiale de l'ordre ou de plus de 25 kcal/mol pour former BO ($A^2\Pi$) par ce mécanisme. Cette restriction pourrait être incompatible avec les conditions expérimentales des précédents travaux [1-4]. Concernant les expériences de Gole et Pace [3], l'énergie initiale des réactifs ne peut pas excéder quelques kilocalories par mole. En fait, il existe un mécanisme nettement plus favorable pouvant expliquer la formation de BO ($A^2\Pi$). La spectroscopie de BO ainsi que l'existence d'interactions entre certains niveaux rovibrationnels sont connues depuis longtemps [46]. Précisément, on peut calculer à partir des données expérimentales [5] que la différence entre les niveaux vibrationnels $\nu'' = 17$ de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ et $\nu' = 4$ de l'état excité $A^2\Pi$ n'est que de 15 cm^{-1} . Des perturbations importantes des niveaux rotationnels proches sont à prévoir. De tels couplages rendent possible des transferts intramoléculeaires $X^2\Sigma^+ - A^2\Pi$. Précédemment on a signalé que la formation de BO ($X^2\Sigma^+$) par la réaction est très exothermique, les niveaux vibrationnels élevés tel que $\nu'' = 17$ de l'état fondamental pourraient être peuplés. Des transferts intramoléculeaires vers le niveau $\nu' = 4$ permettraient alors de former BO ($A^2\Pi$). Il reste à s'assurer que les niveaux $\nu'' = 17$ et $\nu' = 4$ puissent être peuplés. En se basant sur les énergies de réaction (déterminées à partir des énergies de liaison [5]) pour la formation de $H_2 + BO$ ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$), on établit très simplement que ces niveaux vibrationnels se situent à moins de 5 kcal/mol au-dessus de l'énergie des réactifs. De ce point

de vue, ce mécanisme est bien plus favorable que celui présenté précédemment. $BO(A^2\Pi)$ serait donc formé postérieurement à $BO(X^2\Sigma^+)$ et grâce à un couplage non adiabatique avec des niveaux rovibrationnels de l'état fondamental.

Avant de conclure, on signale qu'il existe entre le complexe $B:H_2O$ et les produits $H_2 + BO(A^2\Pi)$ une corrélation semblable à celle discutée entre H_2BO et ces mêmes produits. Toutefois des calculs préliminaires ont montré que le croisement évité est environ 60 kcal/mol plus haut que le précédent.

CONCLUSION

Cette étude a montré dans un premier temps que les méthodes B3LYP et QCISD couplées à la base de fonctions cc-pVDZ permettent de déterminer avec précision les structures géométriques et les spectres IR des diverses espèces BOH_n ($n = 0, 1, 2$). Les stabilités des espèces ainsi que les énergies de réaction doivent en revanche être calculées à un niveau tel que CCSD(T)/cc-pVTZ afin de reproduire convenablement les valeurs de référence (résultats d'expériences ou de calculs sophistiqués). Ces calculs peuvent être effectués à partir des géométries optimisées B3LYP/cc-pVDZ ou QCISD/cc-pVDZ sans que cela influe quantitativement sur la valeur des énergies "coupled cluster".

La détermination du mécanisme de la réaction bore-eau réalisée dans un second temps a permis de vérifier que les résultats des calculs CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ se comparent toujours favorablement aux données expérimentales. Ces calculs révèlent également la robustesse remarquable de la méthode "coupled cluster": dans les cas où la fonction d'onde n'est plus mono-configurationnelle, les hauteurs de barrière de potentiel déterminées avec la méthode CCSD(T) sont quasi identiques à celles obtenues au niveau MRCI/cc-pVTZ. En revanche, la fonctionnelle B3LYP s'est révélée incapable de traiter correctement les voies d'entrées de la réaction (mauvaise description du complexe d'addition et mauvais positionnement des barrières d'entrée).

Outre ces considérations méthodologiques, il faut souligner que grâce à l'étude théorique de la réaction nous pouvons proposer des explications à quelques observations expérimentales. Par exemple, les calculs prédisent l'existence d'une barrière d'activation (quelques kilocalories par mole) cohérente avec la valeur de la constante de vitesse globale mesurée à 300 K [4]. Ce travail a également démontré que la formation de $BO(A^2\Pi)$ [3] n'est pas directement due à la réaction du bore avec l'eau, mais plutôt à un couplage rovibrationnel entre l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ de BO et l'état excité $A^2\Pi$. On espère par ailleurs que la

connaissance détaillée du mécanisme réactionnel motivera de nouvelles études expérimentales (détermination de l'énergie d'activation, de rapport de branchement).

A partir de l'étude de la réaction du bore atomique avec la molécule d'eau, nous avons développé une stratégie pour l'étude de mécanismes réactionnels. Dans la suite de ce travail, nous allons l'appliquer à d'autres réactions du bore.

Bibliographie

- [1] G.H. Jeong, R. Boucher, K.J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3332.
- [2] L. Andrews, T.R. Burkholder, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 8554.
- [3] J.L. Gole, S.A. Pace, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 2651.
- [4] T.G. DiGuseppe, R. Estes, P. Davidovits, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 260.
- [5] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I, D. Van Nostrand Company, New York (1950).
- [6] S. Sakai, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 2293.
- [7] M. Alberti, R. Sayos, M. Gonzalez, J. Bofill, A. Aguilar, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **166** (1988) 301.
- [8] M. Alberti, R. Sayos, A. Solé, A. Aguilar, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **87** (1991) 1057.
- [9] H. Szichman, M. Gilibert, M. Alberti, X. Gimenez, A. Aguilar, *Chem. Phys. Lett.* **353** (2002) 446 et références citées.
- [10] M. Page, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 3639.
- [11] C.A. Richards Jr., G. Vacek, B.J. DeLeeuw, Y. Yamaguchi, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 1280.
- [12] A.I. Boldyrev, J. Simons, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 3765.
- [13] Z.-X. Wang, M.-B. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6758.
- [14] S. Sakai, K. D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **130** (1986) 103.
- [15] G.J. Mains, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 5089.
- [16] P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 1419.
- [17] T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007.
- [18] J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 5968.
- [19] a) A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098 ; b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785 ; c) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [20] G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 1910 ; K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 479.
- [21] B.O. Roos, *Advan. Chem. Phys.* **69** (1987) 399.
- [22] R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta.* **35** (1974) 33; R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, W. Butscher, *Mol. Phys.* **35** (1978) 771; P.E.M. Siegbahn, *Int. J. Quantum Chem.* **18** (1980) 1229.
- [23] R.J. Bartlett, I. Shavitt, *Int. J. Quantum. Chem. Symp.* **11** (1977) 165.
- [24] J.A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, *Int. J. Quantum. Chem. Symp.* **11** (1977) 149.
- [25] K. Fukui, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 2153; C. Gonzalez, H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5523.

- [26] Gaussian94 (Revision D. 4) M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [27] MOLPRO version 98.1, H.-J. Werner, P.J. Knowles, J. Almlöf, R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, S.T. Elbert, C. Hampel, R. Lindh, A.W. Lloyd, W. Meyer, A. Nicklass, K. Peterson, R. Pitzer, A.J. Stone, P.R. Taylor, M.E. Mura, P. Pulay, M. Schütz, H. Stoll, T. Thorsteinsson, University of Birmingham, 1998.
- [28] Y. Kawashima, Y. Endo, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **133** (1989) 116.
- [29] E.R. Lory, R.F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6301.
- [30] J.R. Thomas, B.J. DeLeeuw, G. Vacek, T.D. Crawford, Y. Yamaguchi, H.F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **99** (1993) 403.
- [31] A.R. Hoy, I.M. Mills, G. Strey, *Mol. Phys.* **24** (1972) 1265.
- [32] D.J. Swanton, G.B. Backsay, N.S. Hush, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 5715.
- [33] A.W. Hanner, J.L. Gole, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 5025.
- [34] W.R.M. Graham, W. Weltner Jr., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 1516.
- [35] E. Ruiz, D.R. Salahub, A. Vela, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12265.
- [36] R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 6796.
- [37] R.H. Hauge, J.W. Kauffman, J.L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6005 ; S. Sakai, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8917.
- [38] S. Sakai, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 8369.
- [39] Discussion personnelle avec le Pr. P. R. Taylor.
- [40] H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 3075 ; J.M.L. Martin, J.P. François, R. Gijbels, *Chem. Phys. Lett.* **166** (1990) 295.
- [41] W.-H. Fang, S.D. Peyerimhoff, *Mol. Phys.* **93** (1998) 329.
- [42] Z.-X. Wang, M.-B. Huang, P.v.R. Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 6475.
- [43] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244 .
- [44] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1372.
- [45] B. Braida, P.C. Hiberty, A. Savin, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 7872.
- [46] A.W. Hanner, J.L. Gole, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 5025.

Chapitre Troisième

Les réactions du bore avec de petits hydrocarbures insaturés: étude de deux mécanismes réactionnels

INTRODUCTION.....	99
1 – LA REACTION $B + C_2H_2 \rightarrow BC_2H + H$	100
1.1 – Identification de l'espèce BC_2H formée	101
1.2 – Mécanisme réactionnel.....	106
1.2.1 – L'addition de l'atome de bore	107
1.2.2 – La formation de la molécule HBCC.....	113
1.2.3 – D'autres voies de sortie envisageables ($HCCB + H$, $BC_2 + H_2$) ?.....	121
1.3 – Discussion.....	129
2 – LA REACTION $B + C_2H_4 \rightarrow BC_2H_3 + H$	130
2.1 – Identification de l'espèce BC_2H_3 formée.....	131
2.2 – Mécanisme réactionnel.....	133
2.2.1 – L'addition de l'atome de bore	133
2.2.2 – La formation de la molécule de borirène	138
2.2.3 – La formation de l'éthynylborane et du borallène ?.....	142
2.3 – Discussion.....	145
CONCLUSION	146
Bibliographie.....	149

INTRODUCTION

Les premières études expérimentales des réactions $B + C_2H_2$ et $B + C_2H_4$ ont été effectuées par le groupe du Pr. Andrews en utilisant la technique d'isolation en matrice inerte couplée à l'ablation laser [1-4]. Plusieurs nouvelles espèces ont été piégées et ont pu être caractérisées à l'aide de calculs théoriques [1-6].

Dans le cas de la réaction bore-acétylène, trois espèces de stoechiométrie BC_2H_2 et deux espèces de stoechiométrie BC_2H ont été formées. Il s'agit du radical borirène (*c*- BC_2H_2), du radical borirène réarrangé (*c*- HBC_2H) et du produit d'insertion C–H ($HBCCH$) ; les deux espèces de stoechiométrie BC_2H sont $HBCC$ et $HCCB$. Dans le cas de la réaction bore-éthylène, deux espèces de stoechiométrie BC_2H_4 et trois de stoechiométrie BC_2H_3 ont été observées. Il s'agit des molécules de borirène (*c*- HBC_2H_2), d'éthynylborane (H_2BCCH) et de borallène (H_2CCBH) pour la stoechiométrie BC_2H_3 et des radicaux borirane réarrangé (*c*- HBC_2H_3) et H_2BCCH_2 de stoechiométrie BC_2H_4 (c.f. premier chapitre).

Bien que ces études fournissent de précieuses informations sur le mécanisme mis en jeu (caractérisation d'intermédiaires et de produits de réaction), l'extrapolation à la phase gazeuse n'est pas directe. Ceci est dû d'une part, aux conditions expérimentales pas toujours bien définies à cause de l'utilisation de l'ablation laser (les atomes de bore sont cinétiquement chauds et la présence d'états excités n'est pas exclue) et d'autre part à l'effet de cage.

Plus récemment, des expériences de jets croisés ont été menées par le groupe du Pr. Lee (IAMS, Taiwan) [7,8]. Ces expériences se déroulant dans des conditions de collision unique et d'énergie bien définie, elles nous renseignent alors plus précisément sur la dynamique de ces réactions. Les distributions angulaires et translationnelles des produits sont tirées des spectres de temps de vol. Celles-ci fournissent des informations sur la dynamique et sur les énergies mises en jeu dans la réaction. Cependant, l'utilisation d'une détection par spectroscopie de masse ne permet d'accéder qu'à la stoechiométrie des produits. D'autre part, ces expériences ne permettent pas la détermination de l'ensemble des étapes élémentaires mises en jeu dans ces réactions. L'utilisation des méthodes de la chimie théorique permet en revanche de prévoir les produits de ces réactions et les mécanismes mis en jeu qui sont essentiels à l'interprétation des résultats expérimentaux.

La collaboration établie avec le groupe du Pr. Lee a motivée l'étude théorique des réactions $B + C_2H_2$ et $B + C_2H_4$ que nous présentons dans ce chapitre. Les propriétés structurales des intermédiaires, points selles et produits de réaction ainsi que les énergies mises en jeu ont été déterminées et seront discutées.

Méthodes de calcul

Les surfaces d'énergie potentielle des deux réactions ont été examinées à divers niveaux de calcul. La procédure utilisée est calquée sur celle développée au cours de l'étude de la réaction du bore atomique avec l'eau (c.f. second chapitre). Les points stationnaires ont été localisés avec la méthode d'interaction de configurations QCISD [9] et la fonctionnelle B3LYP [10] en utilisant la base de fonctions "correlation consistent" cc-pVDZ [11]. Afin de s'assurer de la nature des points stationnaires et de corriger la valeur des énergies, nous avons effectué le calcul des spectres de vibration à ces deux niveaux. On a également mené le calcul des IRC [12] permettant d'identifier les minima qui connectent les points selles localisés. Les énergies de la plupart des structures ont été réévaluées aux niveaux CCSD/cc-pVTZ et CCSD(T)/cc-pVTZ [13,11] sur la base des géométries optimisées aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. L'étude des réactions a aussi nécessité quelques calculs complémentaires réalisés notamment avec les méthodes G2 [14] et CASSCF [15]. Toutes les énergies sont corrigées de la valeur des demi-quanta vibrationnels. L'ensemble des calculs a été effectué avec le logiciel Gaussian 98 [16], à l'exception des calculs multiconfigurationnels réalisés avec le logiciel MOLPRO [17].

1 – LA REACTION $B + C_2H_2 \rightarrow BC_2H + H$

Jusqu'à maintenant, seul le groupe du Pr. Andrews s'était attelé à l'étude expérimentale de la réaction du bore atomique avec l'acétylène [1,2]. Ces travaux ont en particulier rendu possible la première observation du radical borirène qui fait partie des plus petits cycles aromatiques (deux électrons π). Pour les espèces qu'ils observent, Andrews *et al.* ont déterminés par le calcul les structures et les spectres de vibrations. Ils proposent d'autre part un mécanisme réactionnel basé sur leurs résultats expérimentaux. Cependant, celui-ci se distingue parfois des résultats antérieurs de Flores et Largo [18]. Ces derniers ont étudié théoriquement l'interaction bore-acétylène, mais ils se sont limités aux espèces BC_2H_2 et à leurs isomérisations. Sakai et Morokuma ont également envisagé le réarrangement acétylène \leftrightarrow vinylidène en présence d'un atome de bore [19].

Les récentes expériences de jets croisés [8] ont montré que dans des conditions de collisions uniques et à énergie de collision de l'ordre de 4 kcal/mol, on n'identifie qu'un seul produit. La caractérisation étant faite par spectroscopie de masse, seule la stoechiométrie de ce produit a pu être déterminée. Il s'agit d'une espèce BC_2H mais sa nature précise reste inconnue. Dans un article datant de 1969 [20], Steck *et al.* mentionnent également la synthèse d'espèces BC_2H en phase gaz par réaction à haute température d'hydrogène à la surface de

carbide de bore. Mais la structure des espèces produites demeure là aussi inconnue (détection par spectroscopie de masse). Ce qui n'empêche pas ces auteurs de donner une estimation de la chaleur d'atomisation de BC_2H .

La collaboration que nous avons établie avec le groupe du Pr. Lee et du Dr. Kaiser avaient pour objectif premier d'identifier grâce aux méthodes de la chimie quantique le produit de la réaction bore-acétylène. Il nous a également apparu intéressant de faire une étude complète de la surface d'énergie potentielle de la réaction. Dans un second temps, nous présenterons les chemins réactionnels qui conduisent à la formation du produit observé mais aussi ceux qui font intervenir d'autres voies de sortie (autres isomères $BC_2H + H$, $BC_2 + H_2$).

1.1 – Identification de l'espèce BC_2H formée

La formation possible de produits BC_2H et leur éventuelle observation a motivé une première étude théorique de ces espèces [1,2]. Dans leurs articles, Andrews *et al.* reportent les structures et les spectres IR calculés de deux isomères BC_2H triplets et de deux isomères singlets qu'ils observent, HBCC ($^1\Sigma^+$) et HCCB ($^1\Sigma^+$). A notre connaissance, il s'agit des seuls travaux théoriques antérieurs.

Stabilité des isomères BC_2H

Dans le tableau I sont reportées les stabilités relatives des isomères singlets BC_2H déterminées à différents niveaux de calcul.

Tableau I: Stabilités relatives (kcal/mol) des isomères singlets BC_2H^a .

	B3LYP cc-pVDZ	CCSD(T) ^b cc-pVDZ	QCISD cc-pVDZ	CCSD(T) ^c cc-pVTZ	CCSD(T) cc-pVTZ
HBCC ($^1A'$)	•	•	-1,4	-0,3	-0,5
HBCC ($^1\Sigma^+$)	0	0	0	0	0
HCCB ($^1\Sigma^+$)	+14,4	+7,5	+4,1	+7,7	+7,5
CC(B)H ($^1A'$)	+51,9	+48,2	+41,5	+48,3	•
HCBC ($^1\Sigma^+$)	+65,4	+59,0	+61,2	+58,7	•

^a Les énergies incluent la correction des demi-quanta vibrationnels. ^b Ces énergies sont calculées à partir des géométries et des nombres d'onde B3LYP/cc-pVDZ. ^c Ces énergies sont calculées à partir des géométries et des nombres d'onde QCISD/cc-pVDZ.

Avant toute chose, on remarque que l'espèce HBCC ($^1A'$) qui n'a pu être localisée avec la méthode B3LYP, est l'isomère prédit le plus stable par les méthodes QCISD et CCSD(T). L'isomère HBCC ($^1\Sigma^+$) qui est le minimum absolu pour la fonctionnelle B3LYP présente une stabilité très proche. Il est estimé seulement 0,5 kcal/mol plus haut en énergie au meilleur niveau de calcul. L'espèce HCCB ($^1\Sigma^+$) est l'isomère suivant le plus stable. Au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ, la différence d'énergie avec HBCC ($^1\Sigma^+$) est de 7,5 kcal/mol et donc de 8 kcal/mol avec HBCC ($^1A'$). Les espèces CC(B)H ($^1A'$) et HCBC ($^1\Sigma^+$) sont les deux isomères singulets les moins stables. Les énergies CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ montrent qu'ils sont moins stables que HBCC ($^1\Sigma^+$) d'environ 48 et 59 kcal/mol respectivement.

L'isomère triplet BC₂H le plus stable est calculé plus haut en énergie que HBCC ($^1A'$) de 30,8 kcal/mol au niveau CCSD(T) (géométries QCISD/cc-pVDZ). Contrairement à ce que prédit Andrews *et al.* [2], il s'agit de l'espèce c-BC₂H ($^3A'$). Au même niveau de calcul, les espèces HCCB ($^3\Pi$) et c-HBC₂ (3B_2) sont moins stables que cette dernière de 8,0 et 9,0 kcal/mol respectivement. Les isomères triplets HBCC ($^3A'$) et HCBC ($^3\Pi$) sont bien moins stables que le minimum absolu, de 59,1 et 89,4 kcal/mol respectivement.

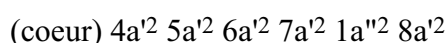
Pour terminer, on notera que les valeurs CCSD(T) des stabilités relatives calculées pour les géométries B3LYP et QCISD sont quasi identiques. Il apparaît également qu'elles sont en excellent accord avec les valeurs CCSD(T) calculées pour les géométries optimisées à ce même niveau (CCSD(T)).

Structures des isomères singulets BC₂H

Les cinq isomères singulets BC₂H sont présentés par ordre de stabilité décroissante et les géométries calculées sont reproduites sur la figure 1.

HBCC ($^1A'$):

Bien qu'il s'agisse de l'isomère le plus stable, l'espèce HBCC ($^1A'$) n'a pas été considérée par le groupe d'Andrews [1,2] et n'a pu être localisée avec la fonctionnelle B3LYP. Les géométries optimisées en symétrie C_s font état d'une structure plane très particulière. Les distances calculées indiquent que les liaisons CC et BC sont doubles. Cependant, la liaison CC est sensiblement plus courte que celle de l'éthylène et la liaison BC est légèrement plus longue qu'une liaison double typique [21]. La distance entre le carbone terminal et l'atome de bore semble trop importante (1,804 Å au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ) pour qu'il existe une liaison covalente. D'autre part, l'analyse de la fonction d'onde par la théorie de R. F. W. Bader, Atomes in Molecules [22], n'a pas révélé de caractère cyclique pour la structure BC₂. La valeur de l'angle HBC proche de 180° signale que l'atome de bore présente une hybridation sp perturbée. La configuration électronique dominante de HBCC ($^1A'$) est:



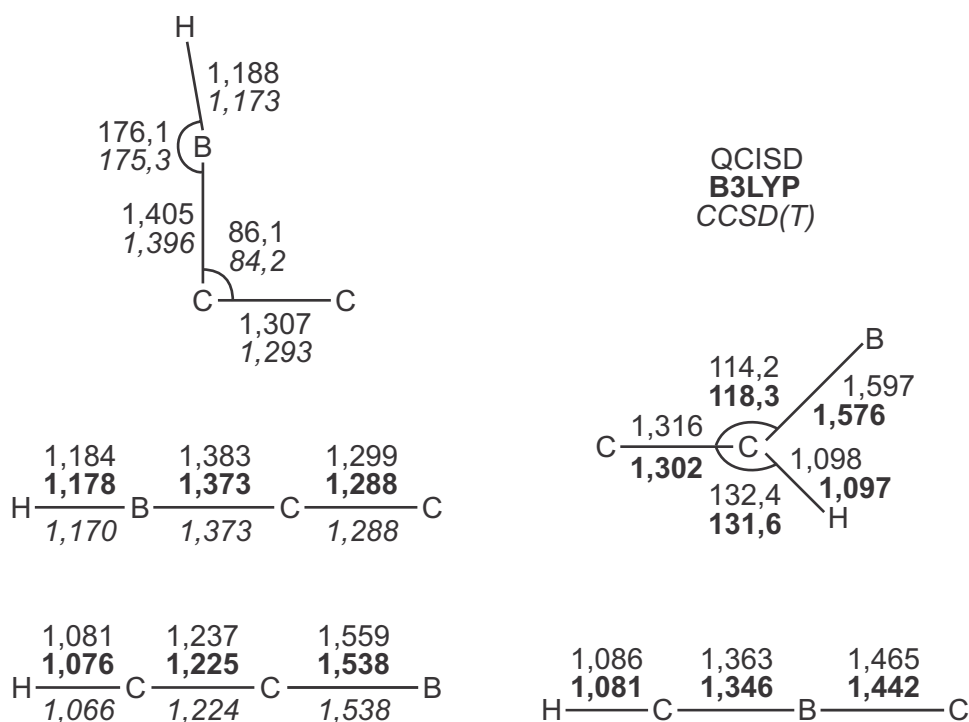


Figure 1: Structures calculées des espèces HBCC (${}^1A'$, ${}^1\Sigma^+$), HCCB (${}^1\Sigma^+$), CC(B)H (${}^1A'$) et HCBC (${}^1\Sigma^+$). En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, en gras ceux B3LYP/cc-pVDZ et en italique ceux CCSD(T)/cc-pVTZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

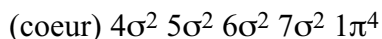
Pour l'essentiel, la HOMO $8a^2$ correspond à une paire libre localisée sur l'atome de carbone terminal.

Il existe un arrangement nucléaire BC_2H en symétrie C_{2v} présentant une structure cyclique, c-HBC₂ (1A_1) [1,2]. Cependant, ce point stationnaire de l'hypersurface est un point selle du premier ordre. La fréquence imaginaire correspond au mode de déformation du cycle BC_2 qui conduit au minimum HBCC (${}^1A'$). Aux niveaux CCSD(T)/cc-pVTZ et CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ, la barrière d'énergie potentielle associée est de seulement 0,9 kcal/mol. Ceci témoigne du caractère flexible de l'isomère HBCC (${}^1A'$).

HBCC (${}^1\Sigma^+$):

L'isomère HBCC (${}^1\Sigma^+$) présente une structure linéaire ($C_{\infty v}$) avec une liaison BC double typique [21] et une liaison CC également double, bien que plus courte que celle calculée pour l'éthylène. On remarquera que les géométries optimisées aux différents niveaux de calcul sont extrêmement proches, en particulier les géométries B3LYP et CCSD(T) (longueurs des liaisons BC et CC). Andrews *et al.* ont également étudié l'isomère HBCC (${}^1\Sigma^+$) avec la méthode CCSD(T) couplée aux bases de fonctions TZ2P et cc-pVTZ [2]. Les structures

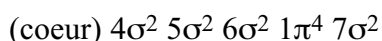
calculées sont en très bon accord avec les nôtres (ils estiment qu'au niveau CCSD(T,full)/cc-pVTZ, l'erreur faite sur les distances est inférieure à 0,005 Å). La configuration électronique dominante est:



où les OM π sont délocalisées sur les trois atomes lourds tandis que l'OM 7σ correspond à la paire libre localisée sur l'atome de carbone terminal.

HCCB ($^1\Sigma^+$):

De même que le précédent isomère, l'espèce HCCB ($^1\Sigma^+$) présente une structure linéaire ($C_{\infty v}$). Les géométries optimisées aux différents niveaux de calcul sont très proches et en bon accord avec celles reportées par Andrews *et al.* [2]. Les longueurs des liaisons BC et CC sont celles d'une liaison BC simple [23,24] et d'une liaison CC triple. La configuration électronique dominante de HCCB ($^1\Sigma^+$) est:



La HOMO 7σ correspond à la paire libre de l'atome de bore et les OM π sont localisées sur la liaison CC.

CC(B)H ($^1A'$) et HCBC ($^1\Sigma^+$):

On notera simplement que l'espèce plane CC(B)H ($^1A'$) présente une liaison BC simple et une liaison CC double. Quant à la structure de HCBC ($^1\Sigma^+$), elle est linéaire avec deux liaisons BC non équivalentes, l'une plus courte qu'une liaison double typique et l'autre plus longue.

On peut formuler quelques commentaires d'ordre général concernant cette étude des isomères BC_2H . Tout d'abord, on constate que les espèces les plus stables possèdent des liaisons bore-carbone à caractère multiple comme pour les systèmes singulets BC_2H_3 et BC_2H_5 (c.f. premier chapitre). On remarque aussi que les énergies électroniques CCSD(T)/cc-pVTZ calculées à partir des géométries B3LYP/cc-pVDZ sont plus basses que celles obtenues pour les géométries QCISD/cc-pVDZ. Une explication simple est apportée par l'étude des structures calculées des minima: les géométries optimisées avec la fonctionnelle B3LYP sont plus proches des géométries CCSD(T) que ne le sont les géométries QCISD. On aura tout de même noté que la méthode B3LYP n'aura pas permis de localiser le minimum absolu, HBCC ($^1A'$). On a déjà fait remarquer que cette espèce est relativement flexible. L'isomérisation pour former l'espèce $^1\Sigma^+$ est d'autre part aisée: au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ la barrière de potentiel correspondante est de 1,6 kcal/mol (elle n'est que de 1,1 kcal/mol dans le sens inverse). L'espèce HBCC ($^1\Sigma^+$) est elle aussi "molle": le nombre d'onde calculé pour la déformation BCC est faible ($\sim 130 \text{ cm}^{-1}$).

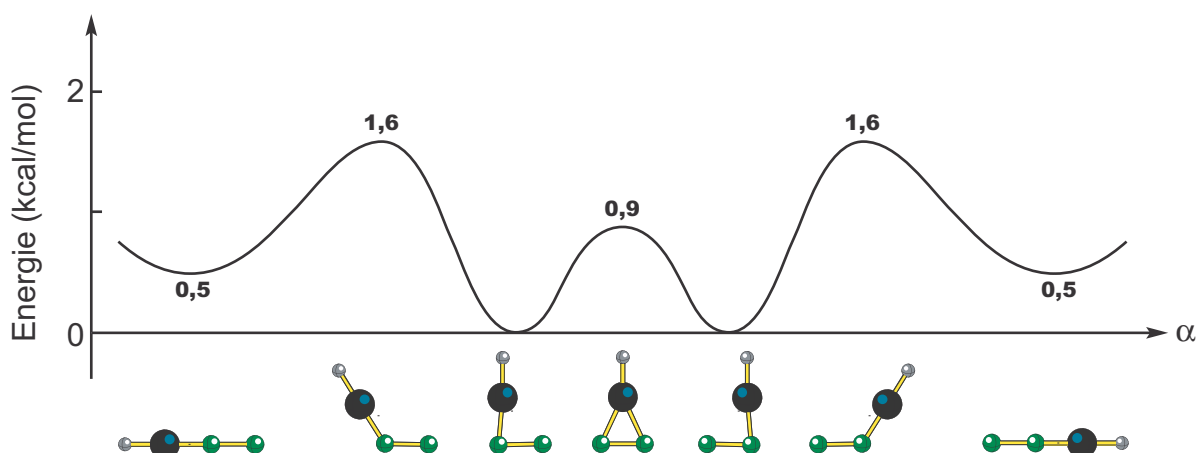


Figure 2: Profil énergétique pour la variation de l'angle $\alpha(BXC)$ (X correspond au milieu de la liaison CC) dans la molécule $HBCC$. Les énergies sont calculées au niveau $CCSD(T)/cc-pVTZ$ et sont corrigées de la valeur des demi-quanta vibrationnels.

On observe donc que la surface d'énergie potentielle est très plate dans cette région et l'on comprend bien que certaines méthodes puissent ne pas localiser $HBCC$ ($^1A'$). La figure 2 illustre ce propos et semble montrer que le groupe BH tourne presque librement autour de C_2 .

Identification du produit de la réaction

L'étude expérimentale réalisée par le groupe du Dr. Kaiser et du Pr. Lee a montré qu'un seul produit est formé à faible énergie de collision (< 4 kcal/mol) et que ce produit est de stoechiométrie BC_2H . L'objectif premier de l'étude théorique était de l'identifier. Logiquement, nous avons cherché à déterminer tout d'abord les énergies de réaction correspondant à la formation des différents isomères BC_2H .

Au niveau de calcul $CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ$, la formation de l'isomère triplet BC_2H le plus stable ($c-BC_2H$, ($^3A'$)) est endothermique de plus de 28 kcal/mol, elle est également endothermique pour tous les isomères singulets. Exception faite des espèces $HBCC$ ($^1A'$) et ($^1\Sigma^+$) pour lesquelles la réaction dégage respectivement 2 et 1,7 kcal/mol. La comparaison avec les résultats $CCSD/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ$ (la réaction bore-acétylène n'est favorable pour aucun des isomères) démontre la contribution majeure des triples excitations à la stabilisation des isomères BC_2H . Les calculs d'énergies de réaction au niveau $CCSD(T)/cc-pVTZ$ confirment que la formation de $HBCC$ ($^1A'$) et ($^1\Sigma^+$) est exothermique, respectivement de 2 et 1,5 kcal/mol, alors que la formation de $HCCB$ ($^1\Sigma^+$) est endothermique de 6,1 kcal/mol.

Au vu de ces résultats et compte tenu de la valeur des énergies de collision, il apparaît clairement que seules les espèces $HBCC$ ($^1A'$, $^1\Sigma^+$) sont susceptibles d'être formées. Or, au

cours des expériences de jets croisés un seul produit est détecté [8]. Les deux isomères sont les deux formes d'une même molécule, HBCC singulet. Dans les conditions expérimentales, l'énergie disponible excède largement la barrière de potentiel pour l'isomérisation ${}^1A' \leftrightarrow {}^1\Sigma^+$. On peut donc raisonnablement penser que l'espèce observée est la molécule "molle" HBCC qui ne cesse de passer d'une forme à l'autre.

L'exothermicité de la réaction bore-acétylène, estimée à partir des distributions d'énergie translationnelle déduites de l'expérience, se situe entre 4,4 et 10,5 kcal/mol [8]. Or nos calculs prévoient la réaction exothermique au maximum de 2 kcal/mol (résultats CCSD(T)/cc-pVTZ), ce qui nous a conduit à effectuer des calculs supplémentaires. Nous avons choisi d'utiliser la méthode G2 qui a la particularité d'avoir été développée pour reproduire au mieux des chaleurs de formation [14]. Les résultats obtenus sont en meilleur accord avec ceux du groupe du Pr. Lee: la formation de HBCC (${}^1A'$) est prédite exothermique de 4,8 kcal/mol et celle de HBCC (${}^1\Sigma^+$) de 4,3 kcal/mol (la formation de HCCB (${}^1\Sigma^+$) reste endothermique, de 4,6 kcal/mol).

On constate donc que la simple détermination des énergies de réaction a permis d'identifier le produit de la réaction du bore avec l'acétylène, soit la molécule singulet HBCC. Les expériences de jets croisés apportent aussi des informations qui concernent la dynamique de la réaction et qui nous renseignent sur le mécanisme réactionnel. Toujours afin d'expliquer la réactivité du bore atomique, nous avons exploré la surface d'énergie potentielle de la réaction. Dans la seconde partie sont présentés les chemins réactionnels qui conduisent à HBCC + H, mais aussi les mécanismes pour les voies de sortie HCCB + H et $BC_2 + H_2$.

1.2 – Mécanisme réactionnel

Plusieurs auteurs se sont intéressés au mécanisme de la réaction du bore atomique avec l'acétylène. Andrews *et al.* ont proposé un mécanisme empirique basé sur l'étude expérimentale de la réaction en matrice inerte [2]. De leur côté, Flores et Largo ont examiné théoriquement l'interaction bore-acétylène mais ces travaux se limitent à l'étude des espèces BC_2H_2 et à leurs isomérisations [18]. Ces deux groupes s'accordent à prédire une réaction sans énergie d'activation qui fait principalement intervenir deux mécanismes: (1) l'insertion de l'atome de bore dans une des liaisons CH et (2) l'addition sur une des liaisons π CC. Mais la structure de transition que Flores et Largo attribuent à l'insertion C–H est prédite plus stable que les réactifs. De plus, on a vérifié que ce point selle connecte en fait les espèces HBCCH (${}^2A'$) et *trans*- BC_2H_2 (${}^2A'$). En conséquence, nous présentons tout d'abord les résultats de l'étude détaillée des voies d'entrée de la réaction.

1.2.1 – L'addition de l'atome de bore

Nos résultats montrent que deux approches sont possibles pour l'atome de bore. Celui-ci peut s'additionner indifféremment à un des deux atomes de carbone, on parle de l'addition σ , ou s'additionner à la liaison π de l'acétylène, on parle cette fois-ci d'addition π .

L'addition σ

L'exploration de la surface d'énergie potentielle a permis de localiser un point selle sur la voie d'entrée correspondant à l'addition σ . Le calcul de l'IRC a montré que ce point selle du premier ordre relie les réactifs, bore et acétylène, à l'espèce *trans*- BC_2H_2 ($^2A'$). Nous n'avons pas trouvé de point selle équivalent qui connecte à l'espèce *cis*- BC_2H_2 ($^2A'$). Il semblerait que celle-ci se forme plutôt par l'isomérisation de l'espèce *trans* (confirmé par les calculs Hartree-Fock). Les géométries optimisées à différents niveaux de calcul de ces points stationnaires de la SEP sont reproduites sur la figure 3.

L'espèce *trans*- BC_2H_2 ne présente pas la structure d'un complexe d'addition mais celle d'une molécule formée avec une liaison covalente qui lie le bore à l'acétylène. Les longueurs de liaison indiquent que l'on a une liaison BC simple et une liaison CC double. L'électron célibataire est localisé sur l'atome de carbone qui n'est pas lié au bore.

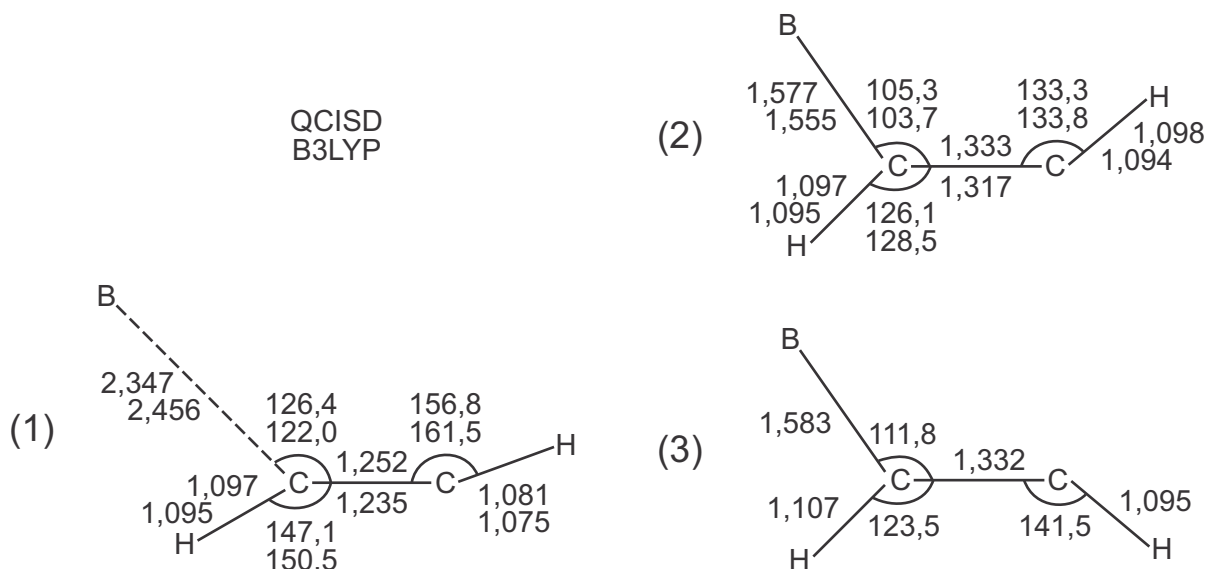


Figure 3: Structures calculées du point selle lié à l'addition σ (1) et des espèces *trans*- BC_2H_2 (2) et *cis*- BC_2H_2 (3). En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, puis ceux B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

Cette espèce est estimée plus stable que les réactifs de 27,1 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ et de 27,6 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ. Bien qu'il ait été localisé avec les méthodes HF et QCISD, l'isomère *cis*-BC₂H₂ n'a pu être localisé au niveau B3LYP/cc-pVDZ. Cette espèce présente également une liaison BC simple et une liaison CC double. Au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ, l'isomère *cis*-BC₂H₂ est calculé moins stable que le *trans* de 4,1 kcal/mol. Ces deux espèces ont fait l'objet de précédentes études théoriques [18,19]. Flores et Largo concluent que les isomères *cis* et *trans*-BC₂H₂ ne sont pas des vrais minima de la SEP mais des artefacts. Ils observent notamment que ces espèces disparaissent au niveau MP2(full)/6-31G* pour former le radical borirène (c-BC₂H₂, (²A₁)). Or, comme ils le reconnaissent, ces espèces présentent une contamination de spin très importante au niveau HF ($\langle S^2 \rangle = 1,39$) et l'on sait que les méthodes Møller-Plesset ne sont pas adaptées pour traiter des systèmes fortement contaminés. Le fait que nous ayons pu localiser les deux isomères avec des méthodes d'interaction de configurations (CISD et QCISD) confirme ce propos. Par contre, les barrières de potentiel associées aux réarrangements des isomères *cis* et *trans*-BC₂H₂ pour former le radical borirène sont faibles.

Le point selle pour l'addition σ a été localisé avec les méthodes HF, CISD et B3LYP (et la base cc-pVDZ) mais l'optimisation de géométrie n'a pu être achevée au niveau QCISD/cc-pVDZ. A ce niveau de théorie, c'est donc une structure non complètement convergée qui est représentée sur la figure 3. Les géométries sont planes avec une distance BC toujours supérieure à 2,30 Å. Le point selle est calculé plus haut que les réactifs de 12,1 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ (à titre indicatif la valeur CCSD(T)/cc-pVTZ//CISD/cc-pVDZ est de 13,5 et celle B3LYP/cc-pVDZ de 8,7). Une certaine incertitude existe sur la hauteur de cette barrière en raison du caractère multiconfigurationnel de la fonction d'onde. Cependant, on peut raisonnablement penser qu'elle reste de l'ordre de la dizaine de kcal/mol. Ce résultat est à comparer à la valeur de l'énergie de collision mise en jeu expérimentalement (inférieure à 4 kcal/mol [8]).

Bien que l'addition σ soit exothermique, on constate que la barrière de potentiel est trop forte pour que cette étape réactionnelle puisse se réaliser dans les conditions expérimentales. Les recherches pour trouver une voie d'entrée correspondant à l'insertion directe de l'atome de bore dans une des liaisons CH de l'acétylène ont été vaines.

L'addition π

La terminologie addition π évoque l'approche perpendiculaire de l'atome de bore sur l'acétylène suivie de l'addition à la liaison π . Dans la littérature, on peut lire que les prédictions théoriques comme les observations expérimentales indiquent que cette voie d'entrée conduit à la formation du radical borirène, c-BC₂H₂ (²A₁) [2,18].

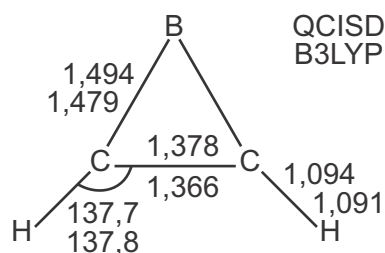
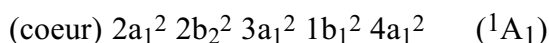


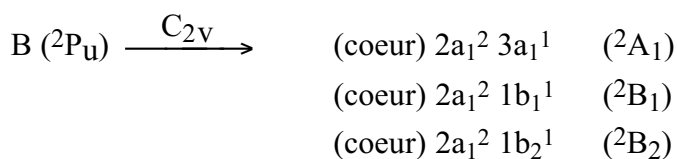
Figure 4: Structures calculées du radical borirène aux niveaux *QCISD/cc-pVDZ* et *B3LYP/cc-pVDZ*. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Les géométries calculées de cette espèce sont représentées sur la figure 4. Les paramètres structuraux déterminés sont en bon accord avec les résultats des précédentes études [1,2,18]. Les liaisons BC sont plus courtes que des liaisons simples [23,24] tandis que la liaison CC est calculée plus longue que la liaison double de l'éthylène [25]. Le radical borirène est estimé plus stable que les réactifs, bore et acétylène, de 70,7 kcal/mol au niveau *CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ* et de 71,0 kcal/mol au niveau *CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ*. Ces valeurs sont en bon accord avec celles reportées dans la littérature [2,18].

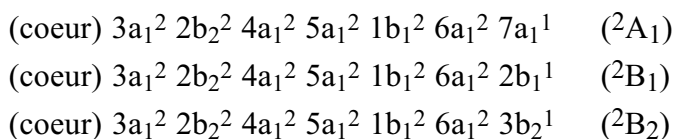
Il est établi que la voie d'entrée correspondant à l'addition π est très exothermique, mais à ce niveau on ne sait rien du mécanisme. Flores et Largo font remarquer que la configuration électronique du radical borirène ne corrèle pas avec celle des réactifs [18]. Quand l'atome de bore approche perpendiculairement la molécule d'acétylène, trois états électroniques pour la fonction d'onde des réactifs deviennent possibles. La configuration électronique de l'acétylène dans ces conditions de symétrie (C_{2v} , axe C_2 perpendiculaire à l'acétylène) est:



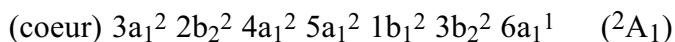
tandis que l'approche perpendiculaire lève la dégénérescence des états 2P de l'atome de bore:



Lorsque l'on combine les configurations électroniques de l'acétylène et du bore atomique on obtient trois états électroniques pour la fonction d'onde globale:



Or la configuration électronique dominante du radical borirène est [18]:



Il est clair que cette structure électronique ne corrèle avec aucun des états fondamentaux du bore et de l'acétylène (on peut trouver une corrélation avec les états quadruplet du bore et triplet π - π^* de l'acétylène).

Pour élucider le mécanisme de la formation du radical borirène, nous avons donc exploré la surface d'énergie potentielle pour l'état électronique 2A_1 et déterminé le chemin d'énergie minimum. La technique utilisée consiste à optimiser pour des distances fixées bore-milieu de la liaison CC tous les autres paramètres géométriques, en respectant bien sûr les contraintes d'une approche perpendiculaire du bore (symétrie C_{2v}). Dans le cas particulier de cette étude, les calculs ont été effectués avec la base de fonctions cc-pVDZ et la méthode multiconfigurationnelle CASSCF qui doit permettre de décrire à la fois la configuration électronique des réactifs et celle du radical borirène. L'espace actif défini n'inclut que les orbitales moléculaires de valence appartenant au plan moléculaire. C'est à dire que le système π ne contribue pas aux excitations électroniques. On a donc un espace actif de 11 électrons dans 11 OM. La SEP 2A_1 ainsi déterminée est schématisée sur la figure 5.

La courbe en trait continu reflète les variations de l'énergie sur le chemin réactionnel en fonction de la distance bore-milieu de la liaison CC. L'énergie reportée est exprimée par rapport à celle des réactifs bore et acétylène. Pour les grandes distances, la courbe tend donc vers une limite nulle. Aux courtes distances, on note la présence d'un puits de potentiel qui correspond au radical borirène. Cette courbe montre que la partie longue portée de la surface est répulsive. L'explication est la suivante: dans le cas d'une approche perpendiculaire dans un état électronique 2A_1 , l'électron célibataire de l'atome de bore est porté par l'orbitale $2p_z$ qui pointe sur l'OM plane π CC. Lorsque les réactifs s'approchent, on a alors une interaction à trois électrons répulsive. Mais la courbe n'est pas répulsive de façon monotone: passé la distance approximative de 2,2 Å elle devient attractive. On a donc une barrière de potentiel qui en fait correspond à un croisement évité. On a fait remarquer précédemment que la configuration électronique du radical borirène ne corrèle pas avec celle des réactifs, le croisement est l'intersection entre les surfaces d'énergie potentielle associées à ces deux configurations. La formation du radical borirène implique de franchir cette barrière énergétique. Or celle-ci est de l'ordre de 50 kcal/mol et compte tenu des énergies de collision, il apparaît clairement que cela n'est pas réalisable.

Puisque l'étude de la SEP pour l'approche perpendiculaire 2A_1 a montré que cette voie ne permet pas de former le radical borirène, nous avons recherché d'autres chemins réactionnels et exploré par ailleurs la SEP 2B_2 . Plusieurs points stationnaires ont été localisés sur cette surface, leurs structures sont reproduites sur la figure 6. La courbe en traits disjoints de la figure 5 représente le chemin d'énergie minimum pour l'approche perpendiculaire avec un état électronique 2B_2 . La partie longue portée est cette fois-ci attractive: l'électron célibataire est porté par l'orbitale du bore $2p_y$ qui est parallèle à la molécule d'acétylène.

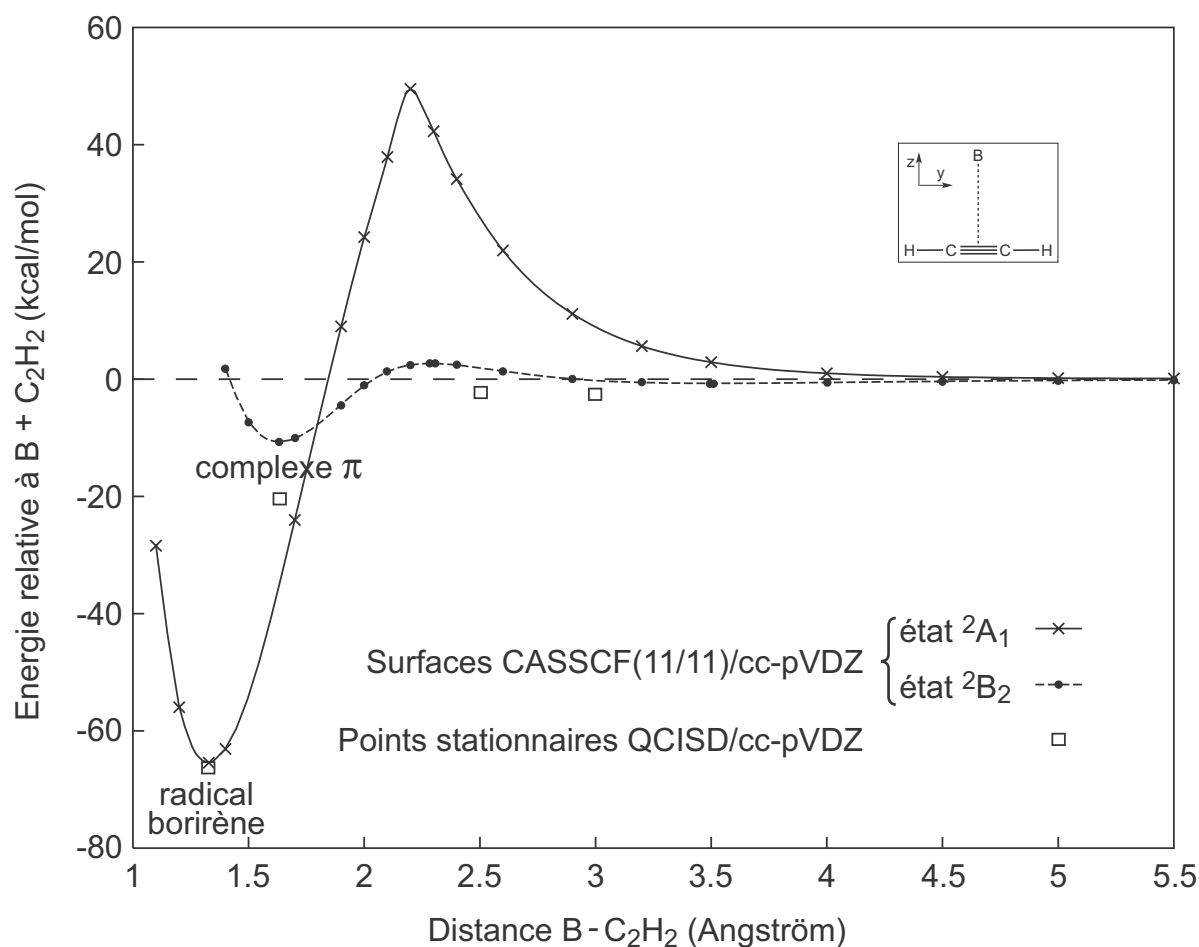


Figure 5: Surfaces d'énergie potentielle pour l'approche perpendiculaire de l'atome de bore sur la molécule d'acétylène. Les énergies ne sont pas corrigées de la valeur des demi-quanta vibrationnels. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

L'approche des réactifs conduit en outre à la formation d'un complexe de van der Waals (2B_2) faiblement lié. La structure calculée pour ce complexe longue distance montre que la molécule d'acétylène est très peu perturbée par la présence de l'atome de bore, les distances BC étant très grandes (~ 3 Å). La stabilisation (de l'ordre de la kilocalorie par mole) provient en partie d'un léger transfert de charge de l'OM π plane de l'acétylène vers l'orbitale $2p_z$ vide de l'atome de bore. Cette courbe présente elle aussi une barrière de potentiel. La structure calculée du point selle (du premier ordre) est représentée sur la figure 6. Le calcul de l'IRC a montré que ce point selle connecte le complexe longue distance à un autre complexe, appelé complexe π (2B_2). A notre connaissance, la structure de ce complexe n'a pas fait l'objet de publications, elle est présentée sur la figure 6. Les distances BC sont calculées environ $0,2$ Å plus longues que celles de liaisons BC simples ($1,558$ Å pour le trivinylborane [24]) et la liaison CC est intermédiaire entre une triple et une double liaison.

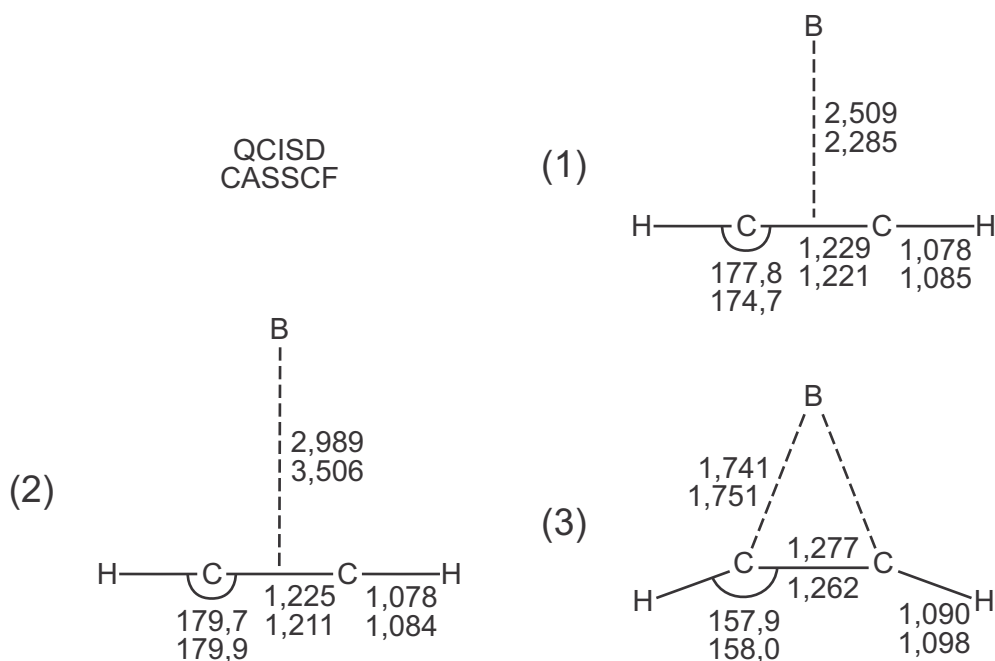


Figure 6: Structures calculées du point selle (1) et des complexes longue distance (2) et π (3) localisés pour l'approche perpendiculaire 2B_2 . En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, puis ceux CASSCF(11/11)/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Ceci indique que la triple liaison de l'acétylène n'est pas tout à fait rompue et que les liaisons BC ne sont pas encore formées. La stabilisation de ce complexe métal-ligande peut être expliquée par le mécanisme de Dewar-Chatt-Duncanson [26]: un premier transfert de charge s'effectue de l'OM plane π CC vers l'orbitale $2p_z$ vide du bore, alors que lui-même cède une partie de sa charge par l'intermédiaire de l'orbitale simplement occupée $2p_y$ vers l'OM plane π^* de l'acétylène.

Ces points stationnaires de la surface d'énergie potentielle 2B_2 ont également été localisés au niveau QCISD/cc-pVDZ. Les énergies relatives déterminées pour ceux-ci (et le radical borirène) sont portées sur la figure 5, les géométries optimisées sont quant à elles représentées sur la figure 6. Le complexe π est plus stable que les réactifs de 20,5 kcal/mol (valeur corrigée des demi-quanta vibrationnels) et ces calculs montrent que l'approche 2B_2 est sans barrière d'activation. En effet, la prise en compte de la corrélation dynamique stabilise le point selle qui devient plus stable que les réactifs bore et acétylène.

Si l'on a montré que le chemin réactionnel 2B_2 est favorable, cela n'explique toujours pas comment se forme le radical borirène (2A_1). On a peut-être déjà remarqué sur la figure 5 que les courbes 2A_1 et 2B_2 se croisent à une distance bore-acétylène d'environ 1,8 Å. Mais suite à une approche dans un état 2B_2 , on ne pourra pas passer à l'état 2A_1 et former le radical

borirène car le croisement est non évité entre les deux surfaces (symétries différentes). Toutefois, dans les conditions expérimentales il est très probable qu'au cours de l'addition π l'approche ne soit pas exactement perpendiculaire. L'atome de bore déviant légèrement de l'axe C_2 qui coupe perpendiculairement la liaison CC en son milieu. Le processus réactionnel a alors lieu en symétrie réduite, C_s , et les deux surfaces d'énergie potentielle ont maintenant la même symétrie, $^2A'$. Les croisements qui ont lieu entre ces surfaces sont maintenant évités et permettent le passage de l'une à l'autre. Le croisement présenté sur la figure 5 est une intersection conique due à la symétrie.

Si l'on récapitule, on a vu que l'approche perpendiculaire 2B_2 est attractive et ne nécessite pas d'énergie d'activation. Par ailleurs, l'existence sur le chemin réactionnel d'une intersection conique à plus basses énergies que les réactifs permet le passage vers la SEP 2A_1 et ainsi la formation du radical borirène [18]. On a trouvé un mécanisme pour l'addition π qui permet dans les conditions expérimentales et même à énergie de collision nulle de former le radical borirène (2A_1). Ce résultat est en très bon accord avec les observations faites par Andrews *et al.* sur la réaction en matrice d'argon: le radical borirène est produit par la réaction de molécules d'acétylène avec des atomes de bore "froids" (sans excès d'énergie) [1,2].

1.2.2 – La formation de la molécule HBCC

La question de l'initiation de la réaction ayant été élucidée, nous allons maintenant nous intéresser aux canaux réactionnels qui conduisent à la formation de HBCC. L'exploration de la surface d'énergie potentielle a été menée aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Seules les espèces qui interviennent dans le mécanisme réactionnel sont considérées. Un schéma du mécanisme déterminé à partir des énergies CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ est reproduit sur la figure 7 (voir page suivante). Les structures calculées des minima seront présentées à mesure que l'on progresse dans le mécanisme réactionnel tandis que les géométries optimisées des points selles sont toutes regroupées sur la figure 8 (voir page 115). Dans une seconde partie, nous discuterons des différences existant avec les résultats issus des calculs B3LYP/cc-pVDZ.

Suivons étape par étape le mécanisme de la réaction tel qu'il est représenté sur la figure 7. On a montré précédemment que la seule voie d'entrée possible pour la réaction du bore atomique avec l'acétylène est l'addition π . Cette étape très exothermique, de plus de 70 kcal/mol, conduit à la formation du radical borirène (espèce ①). Il existe un point selle du premier ordre qui relie le radical borirène à une nouvelle espèce ②, le radical borirène ponté ($^2A'$). La barrière d'énergie potentielle pour ce réarrangement est de 38,0 kcal/mol au niveau de calcul considéré.

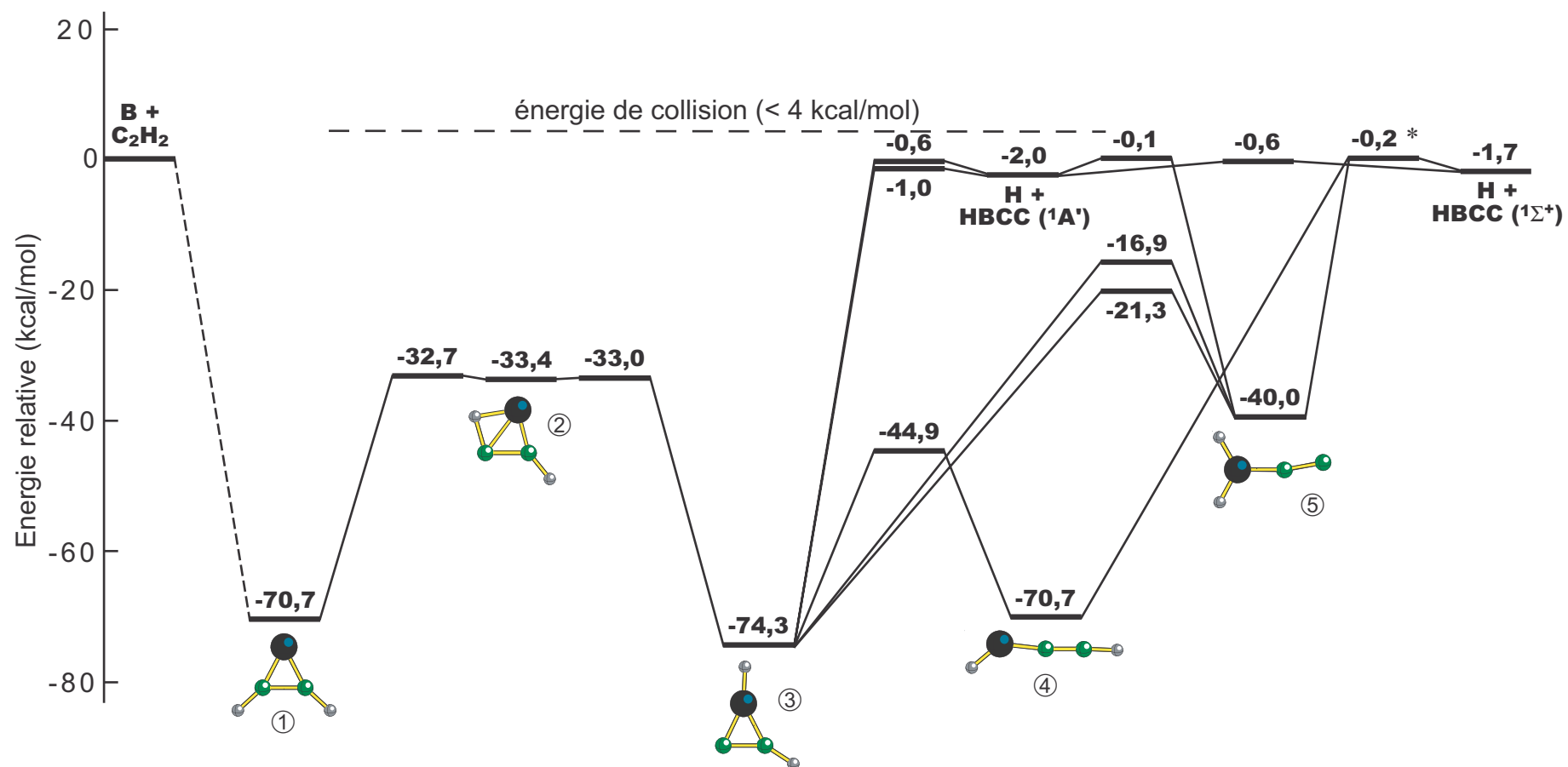


Figure 7: Surface d'énergie potentielle de la réaction $B + C_2H_2 \rightarrow HBCC + H$. Les énergies reportées sont calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ et sont corrigées de la valeur des demi quanta vibrationnels QCISD/cc-pVDZ. * Présence de deux points selles distincts mais de mêmes énergies.

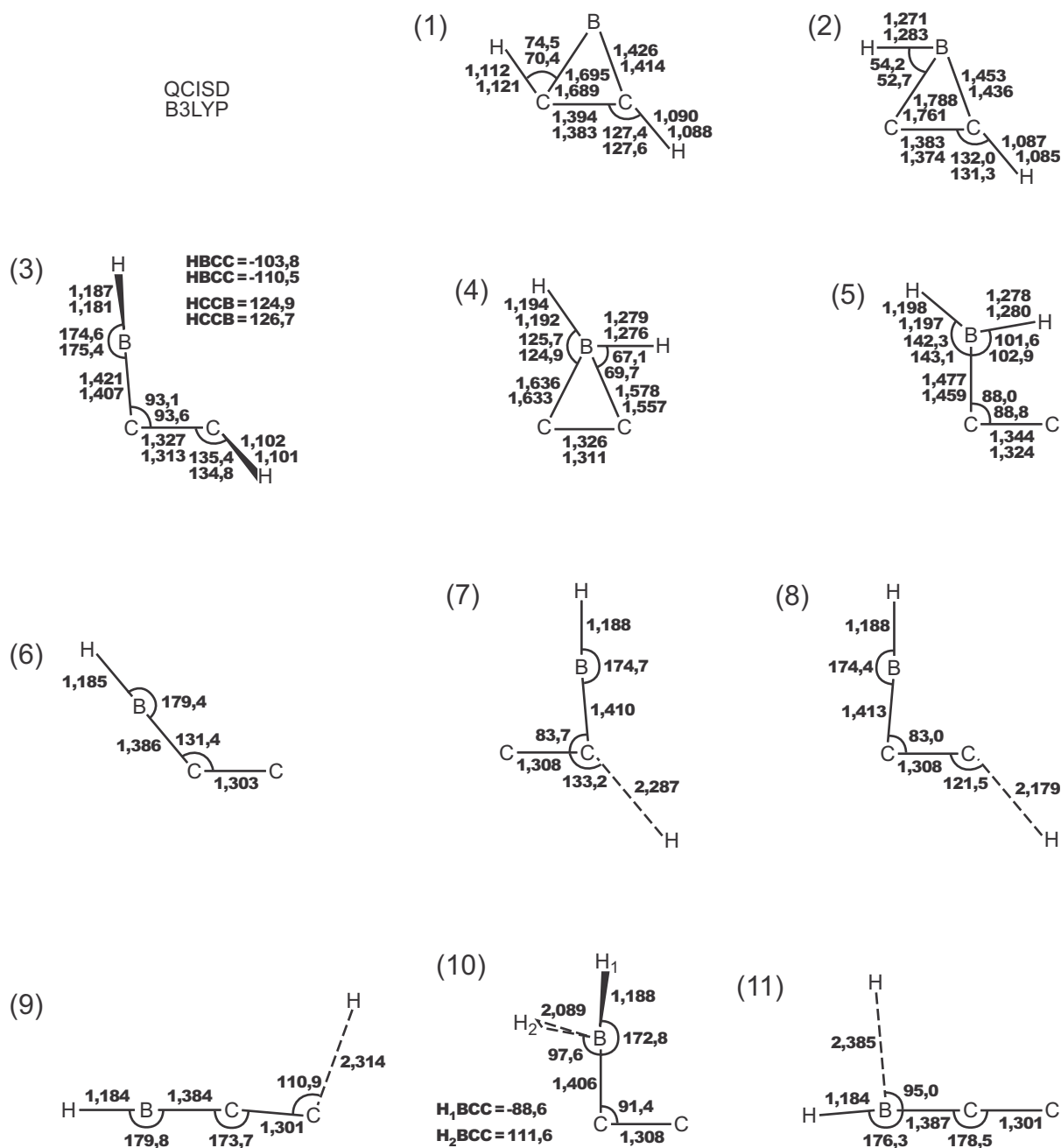


Figure 8: Structures calculées des points selles pour les isomérisations (1): radical borirène/radical borirène ponté, (2): radical borirène ponté/radical borirène réarrangé, (3): radical borirène réarrangé/HBCCH, (4): radical borirène réarrangé/H₂BCC (²A') (le plus bas), (5): radical borirène réarrangé/H₂BCC (²A') (le plus haut), (6): HBCC (¹Σ⁺)/HBCC (¹A') et pour les dissociations (7): radical borirène réarrangé/H + HBCC (¹A') (le plus bas), (8): radical borirène réarrangé/H + HBCC (¹A') (le plus haut), (9): HBCCCH/H + HBCC (¹Σ⁺), (10): H₂BCC (²A')/H + HBCC (¹A'), (11): H₂BCC (²A')/H + HBCC (¹Σ⁺). En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, puis ceux B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

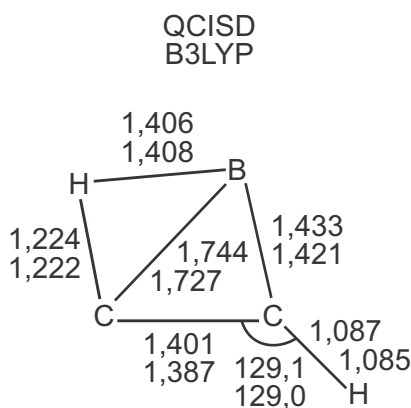
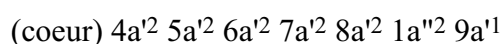


Figure 9: Structures calculées du radical borirène ponté aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Les géométries optimisées du radical borirène ponté (②) sont reportées sur la figure 9. Cette espèce présente une structure plane très particulière. Un atome d'hydrogène est ponté entre l'atome de bore et un des atomes de carbone. Les liaisons CH et BH correspondantes sont calculées entre 0,1 et 0,2 Å plus longues que dans les alcanes et boranes (~1,09 et ~1,20 Å respectivement). Le radical borirène ponté est estimé plus stable que les réactifs de 33,4 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ, mais c'est un minimum instable sur le chemin réactionnel. Ainsi on constate que la barrière de potentiel pour former le radical borirène réarrangé (espèce ③) est de seulement 0,4 kcal/mol au même niveau de calcul. Notons que pour Flores et Largo [18], l'isomérisation radical borirène \leftrightarrow radical borirène réarrangé est directe. Cependant ils n'ont pas effectué le calcul de l'IRC et la structure du point selle qu'ils considèrent correspond en fait à celle du point selle reliant le radical borirène au radical borirène ponté (voir figure 8).

Au cours de l'étude en matrice d'argon [2], Andrews *et al.* ont montré que le radical borirène réarrangé ($^2A'$) est un produit de la réaction. En outre, notre étude confirme les résultats théoriques précédents [2,18]: cet isomère du radical borirène est le minimum absolu de la surface d'énergie potentielle doublet BC_2H_2 . Au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ, il est plus stable que les réactifs de 74,3 kcal/mol. Les géométries optimisées QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ sont reproduites sur la figure 10. Le radical borirène réarrangé présente une structure plane (C_s). Les liaisons BC non équivalentes sont calculées plus longues que pour le radical borirène, bien qu'elles demeurent plus courtes que des liaisons BC simples [23,24]. La liaison CC est comparable à celle de l'éthylène [25]. Ceci montre que la délocalisation des électrons π sur le cycle BC_2 est moins importante que pour le radical borirène. La configuration électronique dominante est:



où l'OM simplement occupée $9a'$ est localisée sur l'atome de carbone non hydrogéné [18].

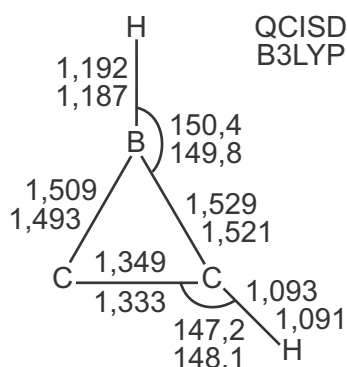


Figure 10: Structures calculées du radical borirène réarrangé aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

A partir du radical borirène réarrangé (③), on voit qu'il existe deux voies de sortie qui conduisent à la formation de HBCC ($^1A'$) + H. Pour ces voies on note la présence d'une petite barrière de sortie. Les structures des points selles (figure 8) montrent que la dissociation de la liaison CH du radical borirène réarrangé entraîne l'ouverture du cycle BC₂ d'un côté ou de l'autre. Au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ, le point selle le plus haut est calculé plus stable que les réactifs de 0,6 kcal/mol, le second l'est de 1,0 kcal/mol. Les deux processus peuvent donc s'accomplir dans les conditions expérimentales.

Ainsi que Flores et Largo, nous avons aussi envisagé l'isomérisation du radical borirène réarrangé (③) pour former l'espèce aliphatique HBCCH (④), caractérisée expérimentalement par le groupe d'Andrews [2]. Un point selle sans symétrie qui connecte ces deux minima a été localisé. Comme le montre la figure 7, la barrière d'énergie potentielle pour l'ouverture du cycle BC₂ est de 29,4 kcal/mol. Les géométries optimisées de HBCCH ($^2A'$) sont présentées sur la figure 11. Les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ sont très proches de ceux déterminés par Andrews *et al.* au niveau de calcul équivalent QCISD/DZP [2]. La longueur de la liaison CC est celle d'une liaison triple, mais sensiblement plus longue que dans l'acétylène. La liaison BC est prédite intermédiaire entre simple et double liaisons. Ceci indique une délocalisation des électrons de la liaison π CC vers l'orbitale p vide du bore qui est perpendiculaire au plan moléculaire.

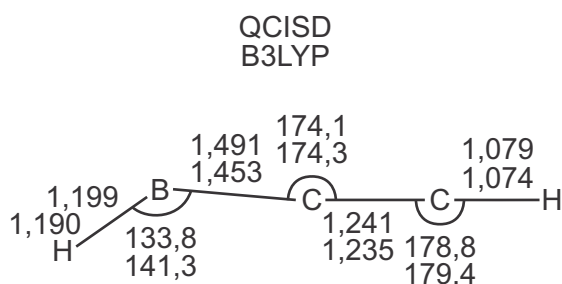
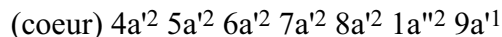


Figure 11: Structures calculées de l'espèce HBCCH aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Cette délocalisation est plus forte au niveau B3LYP/cc-pVDZ, la liaison BC étant calculée nettement plus courte qu'au niveau QCISD/cc-pVDZ. La configuration électronique dominante est [18]:



avec l'électron célibataire localisé sur l'atome de bore. Cette espèce est isoénergétique avec le radical borirène au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ (-70,7 kcal/mol).

A partir de HBCCH (④), il existe une voie de sortie pour former HBCC ($^1\Sigma^+$). Cette étape réactionnelle correspond à la dissociation de la liaison CH pour laquelle un point selle du premier ordre a été localisé au niveau QCISD/cc-pVDZ (voir figure 8). Il est calculé plus bas que les réactifs de 0,2 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. Dans les conditions des expériences de jets croisés [8], il existe donc un second canal réactionnel qui peut former HBCC. Le mécanisme permettant l'isomérisation de HBCC ($^1\Sigma^+$) vers l'espèce plus stable HBCC ($^1A'$) est aussi représenté sur la figure 7.

Nous avons également examiné l'éventualité d'un mécanisme réactionnel qui, du radical borirène réarrangé (③), forme une espèce H_2BCC qui par la suite pourrait conduire à HBCC ($^1A'$ ou $^1\Sigma^+$). Deux points selles du premier ordre reliant ③ à l'espèce H_2BCC ($^2A'$) ont été localisés. Le chemin réactionnel le plus favorable présente une barrière d'énergie potentielle de 53,0 kcal/mol et le second de 57,4 kcal/mol (voir figure 7). Les géométries optimisées reproduites sur la figure 8 montrent que le point selle le plus bas possède une structure plutôt parente du radical borirène réarrangé alors que le second ressemble davantage à une espèce H_2BCC . Les géométries optimisées de H_2BCC ($^2A'$) (espèce ⑤) sont représentées sur la figure 12. La liaison CC est intermédiaire entre double et triple liaisons. Le fait que la liaison BC soit calculée plus courte qu'une liaison BC simple traduit la délocalisation des électrons de la liaison π CC (la délocalisation est accentuée au niveau B3LYP/cc-pVDZ). L'analyse des fonctions d'ondes *ab initio* et DFT de cet isomère montre que l'électron célibataire est partagé par les deux atomes de carbone. La configuration électronique dominante est:

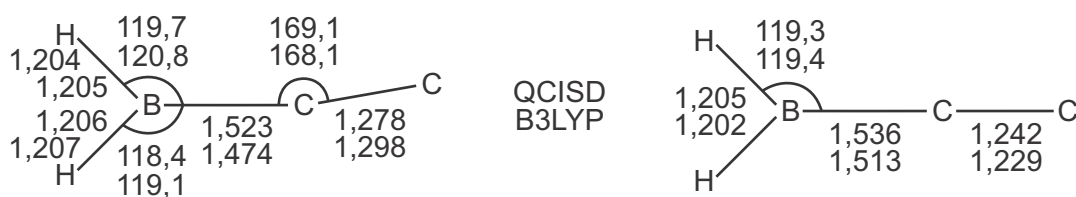
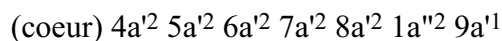
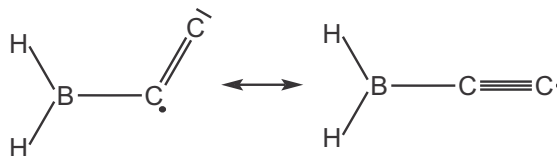


Figure 12: Structures calculées des espèces H_2BCC ($^2A'$) (à gauche) et H_2BCC (2A_1) (à droite) aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

où l'OM 9a' qui porte l'électron célibataire est délocalisée sur les deux atomes de carbone. Ces constatations et l'examen des structures calculées nous laissent penser que l'espèce H_2BCC ($^2A'$) peut être décrite par la superposition des formules mésomères suivantes:



Au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ, l'espèce ⑤ est calculée plus stable que les réactifs de 40,0 kcal/mol. On peut lire dans la littérature qu'il existe d'autres isomères H_2BCC en symétrie C_{2v} [18]. Flores et Largo ont étudié l'espèce moins stable H_2BCC (2A_1), mais nos recherches n'ont pas permis de localiser un chemin réactionnel qui y conduise (sans doute existe-t-il un croisement évité sur la SEP entre H_2BCC ($^2A'$) et H_2BCC (2A_1)).

Pour terminer, nous avons étudié les dissociations des liaisons BH de ces isomères H_2BCC qui pourraient conduire à la formation d'espèces singulet HBCC. C'est seulement pour H_2BCC ($^2A'$) que nous avons pu mettre en évidence un tel processus. Ainsi qu'il est représenté sur la figure 7, deux voies de sortie existent qui présentent une petite barrière de sortie. Le point selle (du premier ordre) lié à l'espèce HBCC la plus stable ($^1A'$) est calculé plus bas que les réactifs de 0,1 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. Au même niveau, le point selle sur le chemin réactionnel conduisant à HBCC ($^1\Sigma^+$) est plus stable que le bore et l'acétylène de 0,2 kcal/mol. Il existe donc une troisième voie réactionnelle pour produire HBCC. Aucun autre mécanisme liant les réactifs à HBCC n'a été trouvé sur la surface d'énergie potentielle de la réaction.

Quelques observations d'ordre méthodologique

Il nous a semblé intéressant d'examiner les modifications du mécanisme réactionnel prédit en fonction des méthodes de calcul utilisées. Sur la figure 13 est schématisé un mécanisme établi à partir des structures calculées B3LYP/cc-pVDZ - les énergies relatives ont été déterminées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ.

La comparaison avec la figure 7 montre que la partie du mécanisme qui traite de l'isomérisation des espèces BC_2H_2 est quasi inchangée. On observe en particulier que les hauteurs de barrière d'énergie potentielle sont calculées très proches des valeurs CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ (l'écart le plus grand est de 0,6 kcal/mol). Si on considère les processus d'isomérisation dans le sens exothermique, les structures B3LYP/cc-pVDZ des points selles sont globalement plus proches des réactifs que ne le sont les structures QCISD.

La seule différence entre les mécanismes des figures 7 et 13 réside dans les voies de dissociation. Comme on l'a mentionné précédemment, l'isomère HBCC ($^1A'$) n'a pu être localisé avec la fonctionnelle B3LYP.

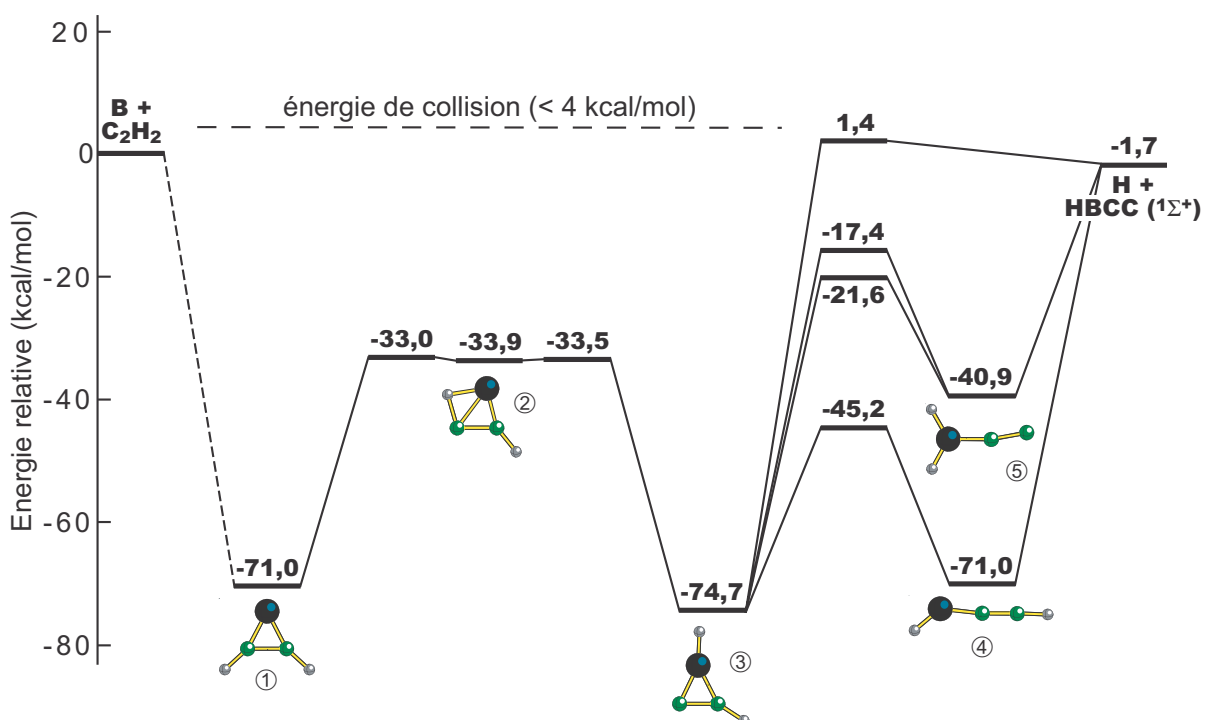


Figure 13: Surface d'énergie potentielle pour la réaction $B + C_2H_2 \rightarrow HBCC + H$. Les énergies reportées sont calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ et sont corrigées de la valeur des demi-quanta vibrationnels B3LYP/cc-pVDZ.

Toutefois, il subsiste trois canaux réactionnels pour la formation de HBCC ($^1\Sigma^+$). Le premier processus envisageable est la dissociation de la liaison CH du radical borirène réarrangé (espèce ③). Cette voie de sortie présente une barrière d'énergie potentielle, mais le point selle correspondant (voir figure 14) est suffisamment stable pour que la formation de la molécule HBCC soit possible dans les conditions expérimentales. La seconde et la troisième voie de sortie sont cette fois-ci sans barrière, elles correspondent respectivement à la dissociation de la liaison CH de HBCCH (espèce ④) et la dissociation d'une liaison BH de H₂BCC (espèce ⑤).

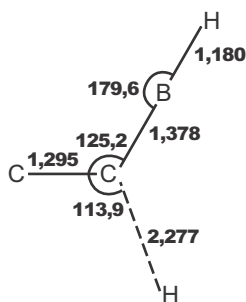


Figure 14: Structure calculée du point selle pour la dissociation radical borirène réarrangé/H + HBCC ($^1\Sigma^+$) au niveau B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Pour terminer, nous ferons remarquer que la comparaison avec les résultats CCSD(T)/cc-pVTZ montre que les énergies de réaction sont plus grandes au niveau B3LYP/cc-pVDZ et plus petites au niveau QCISD/cc-pVDZ. En revanche, les hauteurs de barrières sont correctement évaluées avec ces deux dernières méthodes.

1.2.3 – D'autres voies de sortie envisageables (HCCB + H, BC₂ + H₂) ?

Au cours de l'étude de la réaction bore-acétylène, il nous est apparu également intéressant de considérer quelques autres voies de sortie qui dans certaines conditions pourraient entrer en compétition avec la formation de HBCC. Par exemple, la molécule HCCB ($^1\Sigma^+$) a été observée par le groupe d'Andrews au cours de l'étude de la réaction avec des atomes de bore produits par ablation laser [2]. D'autre part, on a vu que la formation de HCCB + H n'est que faiblement endothermique. Dans un article datant de 1993 [27], Martin *et al.* mentionnent également l'éventualité d'une production d'espèces singulets BC₂, mais ils l'estiment trop endothermique pour être vraisemblable. Cependant, à notre meilleur niveau de calcul nous avons trouvé que les produits BC₂ + H₂ sont quasi isoénergétiques avec les réactifs bore et acétylène (on considère l'isomère singulet BC₂ le plus stable). Nous avons donc déterminé le mécanisme réactionnel pour ces différentes voies de sortie.

La formation de la molécule HCCB

Un schéma du mécanisme réactionnel déterminé à partir des résultats QCISD/cc-pVDZ est représenté sur la figure 15 (voir page suivante) - les énergies ont été estimées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ. On note que les premières étapes réactionnelles sont communes au mécanisme établi pour la formation de HBCC. Les structures des points selles du premier ordre non déjà présentées et qui participent au mécanisme sont reproduites sur la figure 16 (voir page 123). L'exploration de la surface d'énergie potentielle a montré que la dissociation d'une des liaisons CH du radical borirène (espèce ①) conduit à l'espèce triplet c-BC₂H et non HCCB ($^1\Sigma^+$). Il en est de même pour la dissociation de la liaison BH du radical borirène réarrangé (③). En revanche, la dissociation de la liaison BH de HBCCH (④) est une voie de sortie possible qui mène à l'espèce singulet HCCB. Au niveau B3LYP/cc-pVDZ, ce mécanisme ne présente pas de barrière d'énergie potentielle alors que les calculs QCISD/cc-pVDZ ont permis de localiser un point selle du premier ordre. La barrière de potentiel est très faible au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ (le point selle est plus haut que les produits de seulement 0,1 kcal/mol).

Il existe un autre chemin réactionnel conduisant à HCCB ($^1\Sigma^+$) qui fait intervenir les espèces bore-vinylidène (⑥ et ⑦).

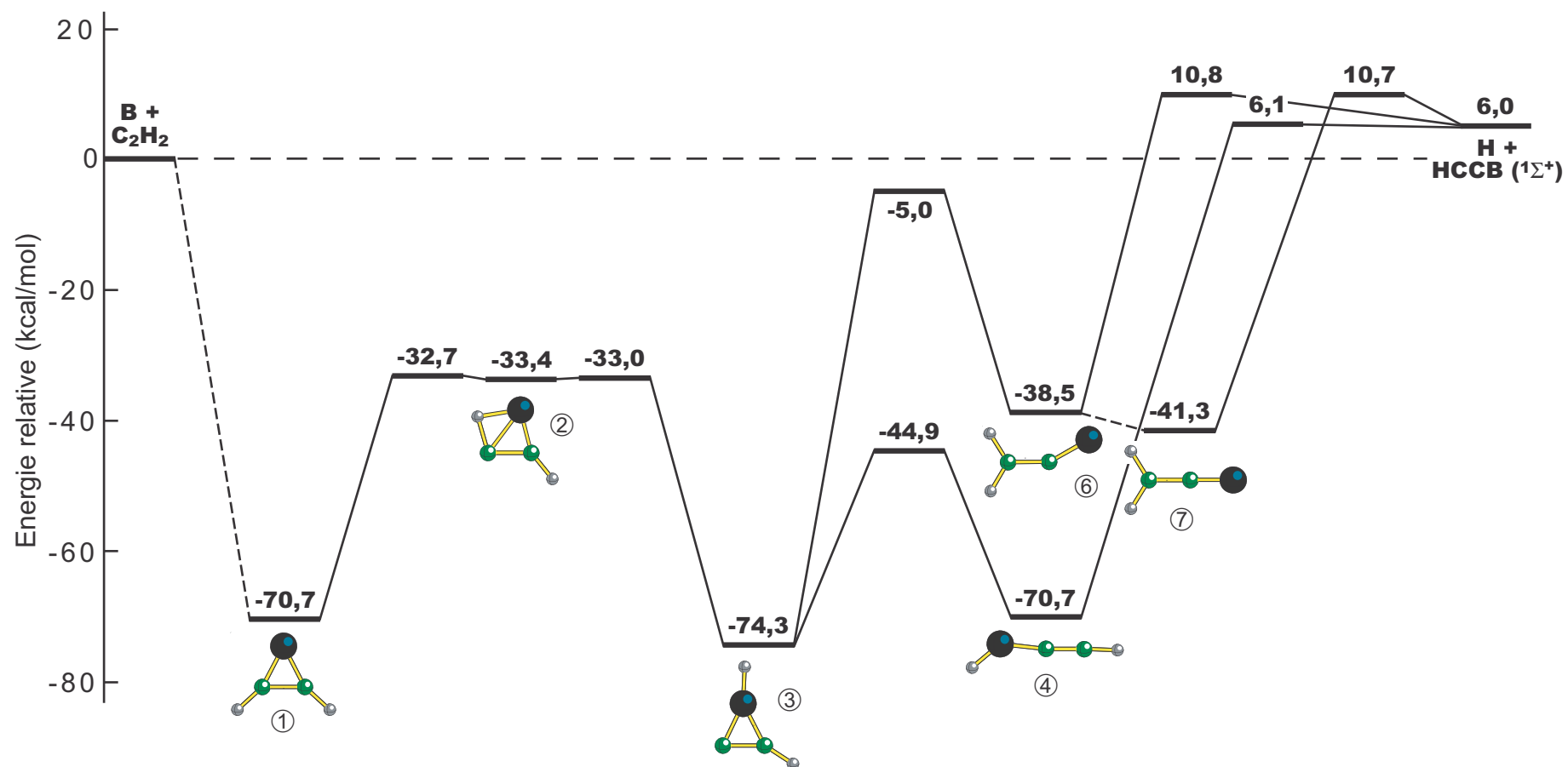


Figure 15: Surface d'énergie potentielle de la réaction $B + C_2H_2 \rightarrow HCCB + H$. Les énergies reportées sont calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ et sont corrigées de la valeur des demi quanta vibrationnels QCISD/cc-pVDZ.

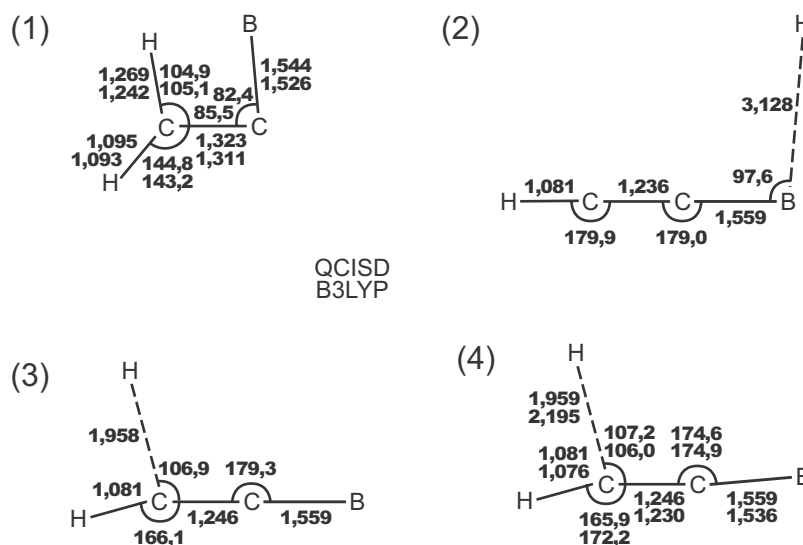
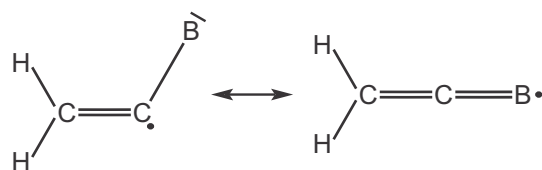


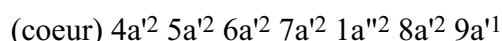
Figure 16: Structures calculées des points selles pour l'isomérisation (1): radical borirène réarrangé/B-vinylidène ($^2A'$) et pour les dissociations (2): $HBCCH/H + HCCB$, (3): B-vinylidène ($^2A'$)/H + $HCCB$, (4): B-vinylidène (2A_1)/H + $HCCB$. En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, puis ceux B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

Au niveau QCISD/cc-pVDZ, nous avons localisé un point selle (voir figure 16) qui relie le radical borirène réarrangé (③) à un isomère B-vinylidène de symétrie C_s (espèce ⑥). La barrière de potentiel pour former le bore-vinylidène ($^2A'$) est de 69,3 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. Avec la fonctionnelle B3LYP, l'isomère B-vinylidène ⑥ n'est pas un minimum de la SEP. Un point selle similaire au précédent (figure 16) a été localisé qui connecte alors à un isomère plus stable de symétrie C_{2v} (espèce ⑦). La barrière est cette fois-ci de 68,8 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ et l'on forme le bore-vinylidène (2A_1). On fera remarquer que l'espèce ⑦ est également un minimum de la SEP QCISD/cc-pVDZ. Cependant, il n'a pas été possible de localiser un chemin réactionnel pour l'isomérisation à partir de l'espèce ⑥ (sans doute existe-t-il un croisement évité entre les SEP des configurations $^2A'$ et 2A_1).

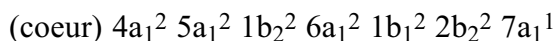
La structure calculée de l'espèce B-vinylidène ($^2A'$) est représentée sur la figure 17. La longueur de la liaison CC est celle d'une liaison double alors que la liaison BC est intermédiaire entre simple et double. Le carbone central présente une hybridation intermédiaire entre sp^2 ($\alpha(CCB) = 120^\circ$) et sp ($\alpha(CCB) = 180^\circ$). Cet isomère peut être décrit qualitativement par la superposition des formules mésomères suivantes:



L'analyse de la densité électronique montre d'autre part que l'électron célibataire est partagé entre le carbone central et l'atome de bore. Pour bien décrire théoriquement le bore-vinylidène ($^2A'$), il faudrait utiliser une méthode multiréférence qui inclut les configurations électroniques correspondant aux deux formules mésomères. La stabilité relative CCSD(T)/cc-pVTZ de cette espèce est de -38,5 kcal/mol et la configuration électronique dominante est:



Les géométries optimisées aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ du bore-vinylidène (2A_1) sont reportées sur la figure 17. Les valeurs des paramètres géométriques sont en accord avec les résultats des études théoriques antérieures [18,19]. Les liaisons CC et BC sont doubles et l'on trouve finalement que la structure calculée est très proche de celle de la molécule borallène (H_2CCBH , c.f. premier chapitre). La configuration électronique dominante est [18]:



où l'OM $7a_1$ simplement occupée est localisée sur l'atome de bore. La stabilité relative de cette espèce est au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ de -41,3 kcal/mol en utilisant les géométries QCISD et de -41,7 kcal/mol en utilisant celles B3LYP. Sakai et Morokuma [19] mentionnent par ailleurs l'existence d'un autre isomère 2B_2 (c'est le bore-vinylidène le moins stable).

Il existe à présent des processus directs qui permettent de former HCCB ($^1\Sigma^+$). Ces voies de sortie correspondent aux dissociations des liaisons CH des espèces bore-vinylidène $\textcircled{6}$ et $\textcircled{7}$. Au niveau QCISD/cc-pVDZ, deux points selles ont été localisés (figure 16) qui ont une énergie plus haute que celle des réactifs de 10,8 et 10,7 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ.



Figure 17: Structures calculées des espèces B-vinylidène $^2A'$ (à gauche) et 2A_1 (à droite). En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, puis ceux B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

Avec la fonctionnelle B3LYP un seul mécanisme existe: la dissociation d'une des liaisons CH (équivalentes) de l'espèce ⑦ pour laquelle la barrière de sortie est 9,3 kcal/mol (CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ) au-dessus des réactifs.

Il faut en outre signaler qu'Andrews *et al.* ont fait mention dans leur article de la possibilité d'une isomérisation entre les structures HBCC et HCCB [2]. Toutefois, la barrière d'énergie potentielle qu'ils donnent, supérieure à 70 kcal/mol (confirmée par nos calculs), semble bien trop importante pour espérer produire HCCB de cette manière.

Pour résumer, deux canaux réactionnels existent pour la formation de la molécule singulet HCCB. Le plus favorable correspond à la dissociation de la liaison BH de HBCCH (espèce ④) qui ne fait intervenir qu'une très faible barrière de sortie. En outre, l'isomérisation du radical borirène réarrangé (③) en l'espèce ④ est cinétiquement beaucoup plus favorable que celle qui mène aux isomères B-vinylidène ⑥ et ⑦.

La formation d'espèces BC_2

Les chercheurs sont nombreux à s'être intéressés aux isomères BC_2 , aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental [27-34]. Cet intérêt tient essentiellement à la simplicité de produire en abondance ces espèces en phase gaz, par exemple par simple évaporation de mélanges solides bore/carbone [28,29]. La comparaison de BC_2^- et BC_2 aux espèces isoélectroniques bien connues cyclopropyne C_3 et C_3^+ ayant motivé d'autres études [30]. La première observation d'espèces BC_2 date de 1962 [31], mais il aura fallu attendre les travaux du groupe d'Andrews [27] pour qu'une identification raisonnable des produits soit donnée. Les travaux théorique de Martin *et al.* ont montré que parmi tous les isomères, trois structures doublet concourent pour être l'état fondamental [27]. L'identification du seul produit observé a été confirmée par une importante étude menée ultérieurement au niveau DFT [29]. Très récemment, Léonard *et al.* [34] ont examiné les régions de plus basse énergie de la SEP doublet BC_2 à un niveau de calcul très sophistiqué: CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. De notre côté, nous avons exploré la SEP avec les méthodes B3LYP, QCISD et CCSD(T) en utilisant les bases de fonctions plus modestes cc-pVDZ et cc-pVTZ. Les structures correspondant aux trois arrangements nucléaires les plus stables sont reproduites sur la figure 18 tandis que dans le tableau II sont données les stabilités relatives calculées.

Aux trois niveaux de calcul, deux de ces structures correspondent à des minima de la surface d'énergie potentielle, c- BC_2 ($^2A'$) et BCC ($^2\Sigma^+$). La troisième étant celle d'un point selle du premier ordre, c- BC_2 (2A_1). Ainsi que Martin *et al.* et Presilla-Márquez *et al.*, nous trouvons que le minimum le plus stable présente une structure cyclique asymétrique (C_s) et le second une structure linéaire ($C_{\infty v}$). Le point selle est par contre C_{2v} . Les paramètres géométriques déterminés sont très proches de ceux reportés par ces auteurs [27,29].

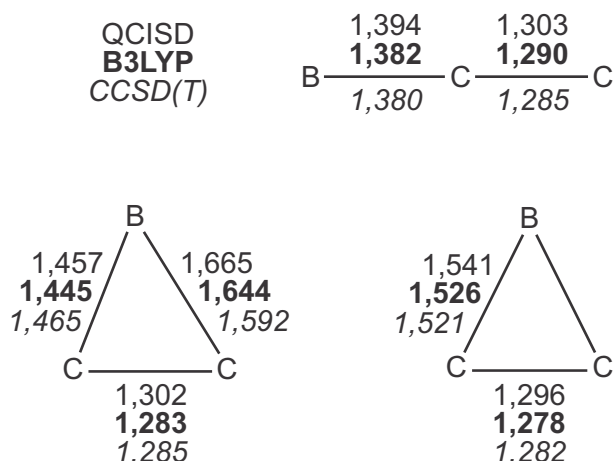
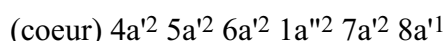


Figure 18: Structures calculées des minima BCC (${}^2\Sigma^+$), $c\text{-}BC_2$ (${}^2A'$) et du point selle $c\text{-}BC_2$ (2A_1). En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, en gras ceux B3LYP/cc-pVDZ et en italique ceux CCSD(T)/cc-pVTZ. Les distances sont en Angström.

On remarque que les géométries optimisées au niveau B3LYP/cc-pVDZ sont en meilleur accord avec celles CCSD(T)/cc-pVTZ que ne le sont les géométries QCISD/cc-pVDZ (comme pour l'étude des isomères singulets BC_2H). D'autre part, Presilla-Márquez *et al.* ont montré la relative insensibilité des résultats B3LYP au changement de la base de fonctions utilisée [29].

$c\text{-}BC_2$ (${}^2A'$):

Le minimum cyclique BC_2 (${}^2A'$) a deux liaisons BC non équivalentes, une est estimée beaucoup plus courte qu'une liaison BC simple tandis que l'autre est bien plus allongée. La liaison CC est calculée plus courte que la liaison double de l'éthylène. L'électron célibataire est essentiellement localisé sur l'atome de bore et la structure électronique est:



La structure cyclique BC_2 (2A_1) avec les deux distances BC équivalentes (voir figure 18) est donc un point selle, la fréquence imaginaire correspond au mode de déformation menant à l'espèce $c\text{-}BC_2$ (${}^2A'$). L'étude des structures révèle que les géométries calculées sont très proches de celles du point selle $c\text{-}HBC_2$ (1A_1) (pour lequel $d_{BC} = 1,514 \text{ \AA}$ et $d_{CC} = 1,281 \text{ \AA}$ au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ). Les résultats du tableau II basés sur le calcul des énergies électroniques montrent que la différence d'énergie est très faible entre les structures 2A_1 et ${}^2A'$. Lorsque la correction des demi-quanta vibrationnels (ZPE) est effectuée, le point selle devient plus stable que le minimum de 0,2 à 0,3 kcal/mol. Ce comportement est également suggéré par Martin *et al.* aux niveaux CASSCF(11/12)/cc-pVDZ et CCSD(T)/TZ2P [27], et par Presilla-Márquez *et al.* au niveau B3LYP/6-311G(2df) [29]. Ces auteurs estiment que la structure avérée du minimum cyclique doit finalement être celle d'un triangle isocèle. Par ailleurs, il a été établi que la structure symétrique $c\text{-}BC_2$ (2A_1) correspond au minimum absolu de la surface d'énergie potentielle CCSD(T)/aug-cc-pVQZ [34].

Tableau II: Stabilités relatives (kcal/mol) des trois structures BC_2 les plus stables ^a.

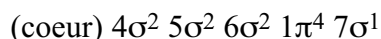
		B3LYP cc-pVDZ	QCISD cc-pVDZ	CCSD(T) cc-pVTZ
c-BC ₂ (² A')	ΔE	0	0	0
	$\Delta E'$	0	0	0
c-BC ₂ (² A ₁)	ΔE	+0,3	+0,3	+0,1
	$\Delta E'$	-0,2	-0,2	-0,3
CCB (² Σ^+)	ΔE	+1,4	+4,7	+6,8
	$\Delta E'$	+1,8	+5,0	+7,1

^a ΔE : énergies relatives calculées à partir des énergies électroniques ; $\Delta E'$: énergies relatives corrigées de la valeur des demi-quanta vibrationnels ($\Delta E + \Delta ZPE$).

Pour conclure définitivement sur cette question, il faudrait recourir à des méthodes multiconfigurationnelles de type MRCI couplées à des bases de fonctions étendues (les optimisations de géométrie sont requises à ce niveau puisque les simples calculs d'énergie CASSCF et MRCI conduisent à des interprétations différentes [34]). Mais à notre sens, connaître la nature très précise du minimum n'est pas primordial dans le contexte de cette étude.

BCC (² Σ^+):

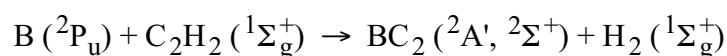
BCC (² Σ^+) est le minimum suivant le plus stable. La longueur de la liaison BC est typique d'une double liaison [21] et la liaison CC est calculée plus courte que celle de l'éthylène [25]. On constate que la structure de BCC est très proche de celle de HBCC (¹ Σ^+) (liaison BC plus longue de 0,007 Å et liaison CC plus courte de 0,003 Å au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ) et qu'elle se distingue clairement de celle de HCCB (¹ Σ^+). La configuration électronique dominante est:



où l'OM simplement occupée 7σ est localisée sur l'atome de bore. Les éléments du tableau II indiquent que cet isomère est moins stable que le minimum c-BC₂ (²A') de 7,1 kcal/mol au niveau de calcul le plus sophistiqué, mais il ne l'est que de 1,8 kcal/mol avec la fonctionnelle DFT. Ces valeurs sont en très bon accord avec les précédents résultats CCSD(T)/TZ2P et B3LYP/6-311G(2df) [27,29]. De leur côté, Léonard *et al.* évaluent au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVQZ la différence d'énergie entre BCC (² Σ^+) et c-BC₂ (²A₁) à 6,6 kcal/mol [34]. Ainsi qu'il a été montré antérieurement [27,34], il existe un point selle du premier ordre et de symétrie plane qui relie ce minimum linéaire au minimum cyclique. Nous avons localisé ce point selle au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ ($d_{BC} = 1,382$ Å, $d_{CC} = 1,286$ Å et $\alpha(\text{BCC}) = 153,0^\circ$) et trouvé

que la barrière d'isomérisation à partir de BCC ($^2\Sigma^+$) est de 0,1 kcal/mol en bon accord avec la valeur CCSD(T)/aug-cc-pVQZ de 0,5 kcal/mol [34]. On s'attend d'autre part à ce que la prise en compte des demi-quanta vibrationnels rabaisse cette barrière. Ces calculs soulignent que la structure BCC linéaire est relativement instable, elle peut très facilement se cycliser.

A présent, nous allons nous attacher à la formation des espèces BC_2 par la réaction du bore atomique avec l'acétylène. Ainsi qu'on l'a indiqué, Martin *et al.* ont déjà envisagé cette possibilité mais ils concluent laconiquement qu'il est trop endothermique de produire BC_2 [27]. Ceci tient au fait qu'implicitement ils considèrent le processus qui, pour une espèce BC_2 , produit deux atomes d'hydrogène séparés. Intéressons nous plutôt à la réaction plus favorable:



Avec la fonctionnelle B3LYP, cette réaction est légèrement exothermique alors que les calculs *ab initio* la prévoient endothermique. Au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ, l'endothermicité est de 0,3 kcal/mol pour c- BC_2 ($^2A'$) et de 7,4 kcal/mol pour BCC ($^2\Sigma^+$) (respectivement 0,4 et 7,5 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ). La méthode G2 prédit BCC ($^2\Sigma^+$) moins stable que les réactifs de 4,9 kcal/mol. A ce même niveau, la formation de c- BC_2 ($^2A'$) est toujours endothermique mais de seulement 0,1 kcal/mol. Si dans les conditions des réactions de jets croisés (énergie de collision inférieure à 4 kcal/mol) il ne semble pas possible de former BCC ($^2\Sigma^+$), la production d'espèces BC_2 cycliques est à priori envisageable. Toutefois, l'étude en matrice de la réaction n'a pas permis d'observer de produits BC_2 [1,2]. Pour expliquer cela nous avons donc dû déterminer les mécanismes réactionnels pour ces voies de sortie.

Mécanisme réactionnel:

Nos recherches menées à partir des espèces ①, H_2BCC (2A_1), ⑥ et ⑦ n'ont pas permis de localiser de chemins réactionnels pour former H_2 et un des deux isomères BC_2 . Au niveau QCISD/cc-pVDZ, un point selle a été localisé (voir figure 19) qui relie le radical borirène réarrangé (③) à l'espèce c- BC_2 ($^2A'$) tandis qu'en DFT la convergence géométrique n'a pu être achevée. La barrière d'énergie potentielle pour la dissociation est de 89,8 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ, ce qui signifie qu'elle est plus haute que les réactifs de 15,5 kcal/mol. A partir de H_2BCC ($^2A'$) (espèce ⑤) nous avons aussi établi un mécanisme avec une barrière de potentiel qui forme H_2 . Mais cette fois c'est l'isomère BCC ($^2\Sigma^+$) qui est produit. L'énergie relative aux réactifs du point selle (figure 19) est de 15,4 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. On a noté auparavant que BCC ($^2\Sigma^+$) est instable et qu'il devrait se cycliser.

Au final, les deux canaux réactionnels conduisent à l'espèce c- BC_2 ($^2A'$) et ils nécessitent que les réactifs supportent un excès d'énergie supérieur à 15 kcal/mol.

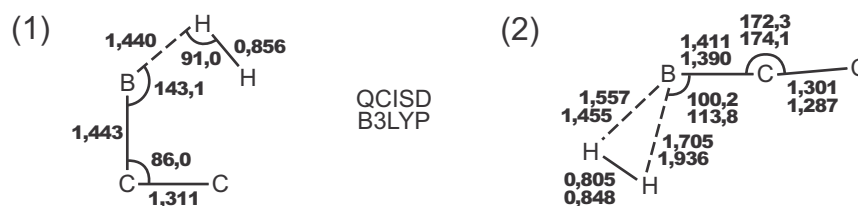


Figure 19: Structures calculées des points selles pour les dissociations (1): radical borirène réarrangé/ $H_2 + c\text{-BC}_2$ ($^2A'$) et (2): H_2BCC ($^2A'$)/ $H_2 + BCC$ ($^2\Sigma^+$). En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, puis ceux B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

Bien qu'il ne s'agisse que d'une estimation, on comprend aisément que la formation d'espèce BC_2 n'est pas possible par les réactions de jets croisés réalisées par Kaiser *et al.* [8], mais aussi qu'aucun produit BC_2 ne soit observé même dans des conditions de réaction à hautes énergies [1,2]. En effet, la formation de HBCC à partir du radical borirène réarrangé (③) et de H_2BCC (⑤) est beaucoup plus favorable.

1.3 – Discussion

On a montré que la réaction $B + C_2H_2$ peut avoir lieu spontanément par addition de l'atome de bore sur une des liaisons π de l'acétylène (formation du radical borirène, $c\text{-BC}_2H_2$). La voie d'entrée correspondant à l'addition σ présente quant à elle une barrière de potentiel substantielle (~ 10 kcal/mol). Dans des conditions de faible énergie et de collision unique, la réaction est exothermique de 2 à 5 kcal/mol et un seul produit est formé: la molécule HBCC. Ceci corrobore précisément les résultats des études en jets croisés menées par le groupe du Dr. Kaiser et du Pr. Lee [8]. Le mécanisme réactionnel fait intervenir plusieurs espèces intermédiaires, on notera en particulier le rôle prépondérant joué par le radical borirène réarrangé ($c\text{-HBC}_2H$). Cette espèce est à l'origine de tous les canaux réactionnels qui forment HBCC. Trois ont été localisés théoriquement tandis qu'expérimentalement il semblerait que seuls deux canaux prennent effectivement part à la dynamique de la réaction (l'hypothèse alternative formulée par Kaiser *et al.* est qu'une espèce intermédiaire à longue durée de vie soit formée, probablement le radical borirène réarrangé) [8]. Nos résultats montrent qu'il est possible de produire la molécule HBCC par la simple dissociation de la liaison CH du radical borirène réarrangé. Un second mécanisme existe qui nécessite l'isomérisation du radical borirène réarrangé en l'espèce aliphatique $HBCCH$ ($^2A'$) suivie d'une dissociation CH. Le troisième canal nécessite également l'isomérisation du radical borirène réarrangé. Mais cette fois-ci, pour former H_2BCC ($^2A'$); la dissociation d'une liaison BH conduisant alors à HBCC.

Toutefois, la barrière pour l'isomérisation du radical borirène réarrangé en H₂BCC est presque deux fois plus importante que celle pour HBCCH. En conséquence, les deux premiers canaux réactionnels sont plus favorables et il se pourrait que eux seuls participent. Le fait qu'Andrews *et al.* [1,2] aient observé parmi les produits de la réaction HBCCH, le radical borirène réarrangé et le radical borirène mais aucune espèce H₂BCC soutient cette proposition du mécanisme réactionnel.

La comparaison des résultats théoriques aux observations expérimentales faite par le groupe du Pr. Andrews est également très instructive. A l'appui des calculs, l'étude de la réaction en matrice inerte a démontré que la formation du radical borirène ne requiert pas d'énergie d'activation [1,2]. Ces travaux témoignent aussi qu'à très basses températures les produits majoritaires HBCC (¹Σ⁺) et HCCB (¹Σ⁺) peuvent réagir spontanément avec les atomes d'hydrogène diffusés dans la matrice pour former le radical borirène réarrangé et HBCCH. Ceci est cohérent avec les barrières de sortie parfois nulles ou quasi nulles prévues théoriquement pour la formation de HBCC et HCCB. Si l'on photolyse les espèces initialement piégées dans la matrice (on stimule les dissociations et les réarrangements moléculaires), on constate que la production d'espèces HBCC est privilégiée par rapport à celle d'espèces HCCB ainsi qu'il a été prédit par les calculs. En contrepartie et comme attendu, la proportion d'espèces HBCCH diminue. En revanche, celle en radical borirène réarrangé reste stable. La photolyse provoque l'isomérisation du radical borirène [1], on peut alors supposer que cette production d'espèces radical borirène réarrangé est contrebalancée par les dissociations qui forment HBCC. Enfin, la confrontation de la valeur calculée de 104,3 kcal/mol (CCSD(T)/cc-pVTZ) pour la force de la liaison BH dans HBC₂ (¹A') à la valeur estimée par Steck *et al.* [20] de 100 ± 10 kcal/mol est très satisfaisante.

2 – LA REACTION B + C₂H₄ → BC₂H₃ + H

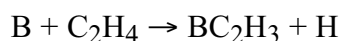
Les premières études expérimentales de la réaction du bore avec l'éthylène sont dues au groupe du Pr. Andrews [3,4]. Deux nouvelles espèces de stoechiométrie BC₂H₄ et trois de stoechiométrie BC₂H₃ ont pu être identifiées par comparaison des spectres infrarouges expérimentaux et calculés [3-5]. Sans nul doute, l'espèce observée la plus intéressante est la molécule de borirène [5,35-37] qui constitue le noyau d'un nombre important de composés aromatiques connus en synthèse organique [38]. Les produits éventuels de la réaction bore-éthylène ont fait l'objet d'un certain nombre d'études théoriques souvent non exhaustives [3-5,35-37,39-42]. En revanche, aucun groupe de chercheurs ne s'était jusqu'à présent appliqué à l'étude du mécanisme réactionnel.

Les récentes expériences du groupe du Pr. Lee [7] ont précisément pour objectif de nous renseigner sur le mécanisme ainsi que sur la dynamique de la réaction. Cette étude était conduite à l'aide de la technique des jets croisés, l'énergie de collision étant estimée à 4,2 kcal/mol. Un seul produit correspondant à un échange bore/hydrogène (donc de stoechiométrie BC_2H_3) a été détecté à l'issue de la réaction [7]. Comme pour la réaction $B + C_2H_2$, nous avons pour principal objectif d'aider à l'identification du produit formé. Mais il nous a semblé également intéressant d'étudier en détail le mécanisme de cette réaction.

Nous présenterons tout d'abord les résultats de l'identification du produit de la réaction. Puis, dans une seconde étape seront exposés les chemins réactionnels conduisant à ce produit. Enfin, nous aborderons brièvement quelques autres mécanismes pour lesquels la réaction est exothermique.

2.1 – Identification de l'espèce BC_2H_3 formée

Déterminer la nature du produit de la réaction nécessite d'étudier de manière exhaustive tous les isomères BC_2H_3 . Or, un des thèmes du premier chapitre de ce mémoire consistait précisément à examiner les systèmes moléculaires singulets BC_2H_3 . Pour être synthétique, on signalera qu'aux niveaux de calcul B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ, neuf isomères ont été localisés sur l'hypersurface d'énergie potentielle. Cette étude a été complétée par des calculs au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ. Dans le tableau III sont reportées les énergies calculées pour la réaction d'échange bore/hydrogène:



Les énergies de collision mises en jeu expérimentalement, 4,2 kcal/mol [7], impliquent que seuls trois des isomères singulets puissent être formés. En effet, les nouveaux résultats CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ montrent que cette réaction est exothermique pour le borirène, l'éthynylborane et le borallène, de 33,5, 27,2 et 9,1 kcal/mol respectivement. Elle est par contre endothermique pour les autres espèces BC_2H_3 d'au moins 7,0 kcal/mol. Remarquons l'excellent accord avec les précédents calculs CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ ! Enfin, nous signalons que la formation d'espèces triplets BC_2H_3 n'est pas envisageable: le plus stable des 12 isomères triplets considérés, H_2CCBH , est prédit plus haut que les réactifs bore et éthylène de 23,9 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ.

Tableau III: Energies de réaction (kcal/mol) calculées pour la formation des isomères singulets BC_2H_3 ^a.

	B3LYP cc-pVDZ	CCSD(T) ^b cc-pVTZ	QCISD cc-pVDZ	CCSD(T) ^c cc-pVTZ
Borirène	-38,7	-33,5	-26,6	-33,4
Ethynylborane	-30,7	-27,2	-20,9	-27,2
Borallène	-15,9	-9,1	-2,7	-9,3
H ₂ BCHC	1,9	7,0	12,2	7,2
Vinylborine	11,8	12,8	15,5	12,9
H ₂ CBCH	11,5	15,8	24,7	15,5
c-H ₂ CCBH	17,4	22,1	29,1	22,0
CH ₃ BC	62,4	65,6	68,1	65,7
CH ₃ CB	92,9	92,7	99,3	92,1

^a Les énergies incluent la correction des demi-quanta vibrationnels. ^b Ces énergies sont calculées à partir des géométries et des nombres d'onde B3LYP/cc-pVDZ. ^c Ces énergies sont calculées à partir des géométries et des nombres d'onde QCISD/cc-pVDZ.

Au cours de la réaction en jets croisés, une seule espèce BC_2H_3 semble produite [7]. C'est donc l'exothermicité de la réaction qui va nous permettre d'identifier l'espèce formée parmi les trois isomères candidats. On peut très simplement l'estimer à partir de la distribution d'énergie translationnelle déduite de l'expérience [7], on obtient alors une valeur de l'ordre de 33,6 kcal/mol. Ce résultat est en excellent accord avec l'exothermicité déterminée théoriquement pour la formation de la molécule de borirène. Afin d'appuyer les résultats CCSD(T)/cc-pVTZ, nous avons effectué des calculs supplémentaires avec la méthode G2 qui est réputée pour prédire les chaleurs de formation avec une bonne précision [14]. Dans ce cas la réaction est exothermique de 36,0 kcal/mol. Le bon accord avec l'expérience confirme l'identification de la molécule borirène en tant que produit unique de la réaction.

L'étude des chemins réactionnels qui conduisent aux espèces stables BC_2H_3 est la poursuite logique de ce travail. On verra que le mécanisme de la réaction fait intervenir un nombre important d'espèces doublets BC_2H_4 . Les isomères doublets BC_2H_4 ont précisément fait l'objet d'une étude présentée dans le premier chapitre et on s'y référera.

2.2 – Mécanisme réactionnel

Plusieurs auteurs [40,41] se sont intéressés à la réaction du bore atomique avec l'éthylène mais seuls Andrews *et al.* [4] ont proposé un mécanisme réactionnel. Basé sur l'étude de la réaction en matrice inerte et à basse température, ce mécanisme empirique prévoit que la réaction peut être initiée soit par l'insertion de l'atome de bore dans une des liaisons CH de l'éthylène, soit par addition sur la liaison π CC. Remarquons que ces auteurs avaient antérieurement proposé un mécanisme bi-canal très similaire pour la réaction bore-acétylène [2]. Cependant, dans le cas présent comme au cours de l'étude de la réaction avec l'acétylène, on constate un désaccord entre les résultats théoriques et ce mécanisme empirique. En conséquence, nous présentons tout d'abord les voies d'entrée dont le rôle conditionne la suite de la réaction.

2.2.1 – L'addition de l'atome de bore

Nos calculs ont mis en évidence l'existence de deux alternatives pour l'approche du bore sur la molécule d'éthylène: (1) l'addition à un des deux carbones et formation de l'espèce C_2H_4B ($^2A'$) et (2) l'addition sur la liaison π CC et formation du radical borirane ($c\text{-}BC_2H_4$ (2A_1)). La terminologie adoptée est addition σ et addition π respectivement.

L'addition σ

L'exploration de la surface d'énergie potentielle aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ a permis de localiser un point selle (voir figure 20) sur la voie d'entrée correspondant à l'addition σ . La fréquence imaginaire correspond à un mouvement d'élongation BC et le calcul de l'IRC a montré que ce point selle relie les réactifs bore et éthylène au radical C_2H_4B ($^2A'$). Cette voie d'entrée est exothermique d'une vingtaine de kilocalories par mole, comme il est relevé dans la littérature [41].

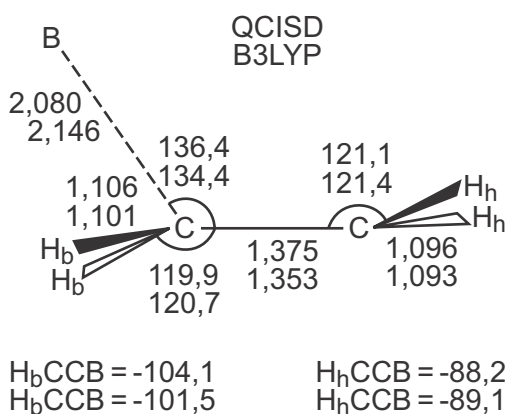


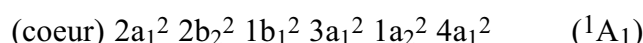
Figure 20: Structures calculées du point selle pour l'addition σ aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Le point selle est calculé plus haut que les réactifs de 6,9 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ et de 6,7 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ.

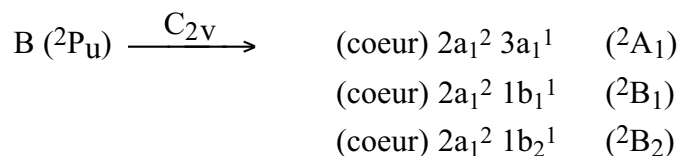
En se basant donc sur ces résultats, on constate que la barrière est trop haute pour que l'approche σ puisse avoir lieu dans les conditions expérimentales. Dans l'hypothèse où l'on formerait tout de même l'espèce C_2H_4B ($^2A'$), on observerait très certainement l'isomérisation de cette dernière pour donner le radical borirane (produit de l'addition π) car la barrière d'énergie est quasi nulle. Nous avons également examiné la possibilité d'une voie d'entrée correspondant à l'insertion de l'atome de bore dans une liaison CH de l'éthylène, ce mécanisme ayant été suggéré par Andrews *et al.* [4]. Cependant, les recherches pour localiser un chemin réactionnel reliant les réactifs au produit d'insertion (le radical vinylborane) ont été vaines.

L'addition π

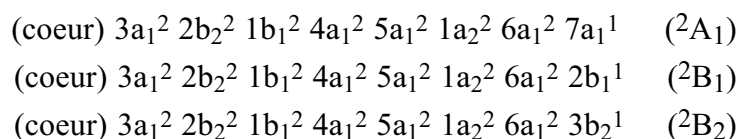
Au cours de l'addition π , l'atome de bore approche perpendiculairement la liaison CC de façon à interagir avec le système π de l'éthylène. L'espèce censée être produite est le radical borirane dont la structure de symétrie C_{2v} révèle un cycle BC_2 . Cette voie d'entrée est exothermique de 46,1 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. Les valeurs reportées par Largo et Barrientos au niveau PMP4/6-311G**//MP2/6-31G* (44,6 kcal/mol) et par Hannachi *et al.* au niveau CCSD(T)/DZP (42,1 kcal/mol) sont quelque peu inférieures [40,41]. Ces auteurs font remarquer que la configuration électronique du radical borirane ne corrèle pas avec celle des réactifs. Quand on se restreint à la symétrie imposée par l'approche perpendiculaire du bore (C_{2v} avec l'axe C_2 qui coupe perpendiculairement la liaison CC en son milieu), trois états électroniques pour la fonction d'onde des réactifs deviennent possibles. La configuration électronique de l'éthylène est dans ces conditions:



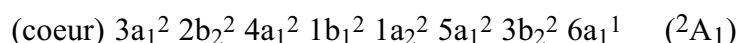
tandis que la dégénérescence des états 2P de l'atome de bore est levée:



Lorsque l'on combine les configurations électroniques de l'éthylène et du bore, on obtient trois états électroniques pour la fonction d'onde globale:



La configuration électronique dominante du radical borirane étant [40,41]:



Il apparaît clairement qu'il n'existe pas de corrélation avec la configuration 2A_1 des réactifs.

Cette constatation semblait disqualifier la formation du radical borirane par suite de l'addition π . Une étude approfondie de la surface d'énergie potentielle de la réaction va montrer le contraire. Tout d'abord, nous avons cherché à déterminer le chemin d'énergie minimum sur la SEP 2A_1 pour cette voie d'entrée (approche perpendiculaire en symétrie C_{2v}). La manière de procéder consiste à optimiser pour des distances fixées bore-milieu de la liaison CC, tous les autres paramètres géométriques. La méthode à utiliser pour obtenir des résultats qualitativement bon sur l'ensemble du chemin réactionnel doit permettre de décrire à la fois la configuration électronique des réactifs et celle du radical borirane. Ceci désigne naturellement une méthode de type multiconfigurationnelle. Les calculs ont été menés au niveau de théorie CASSCF(11/11)/cc-pVDZ - l'espace actif comprenant seulement les OM de valence symétriques par rapport au plan défini par les atomes de carbone et de bore (6 OM a_1 et 5 b_2). Le profil de la SEP 2A_1 déterminé le long du chemin réactionnel est reproduit sur la figure 21.

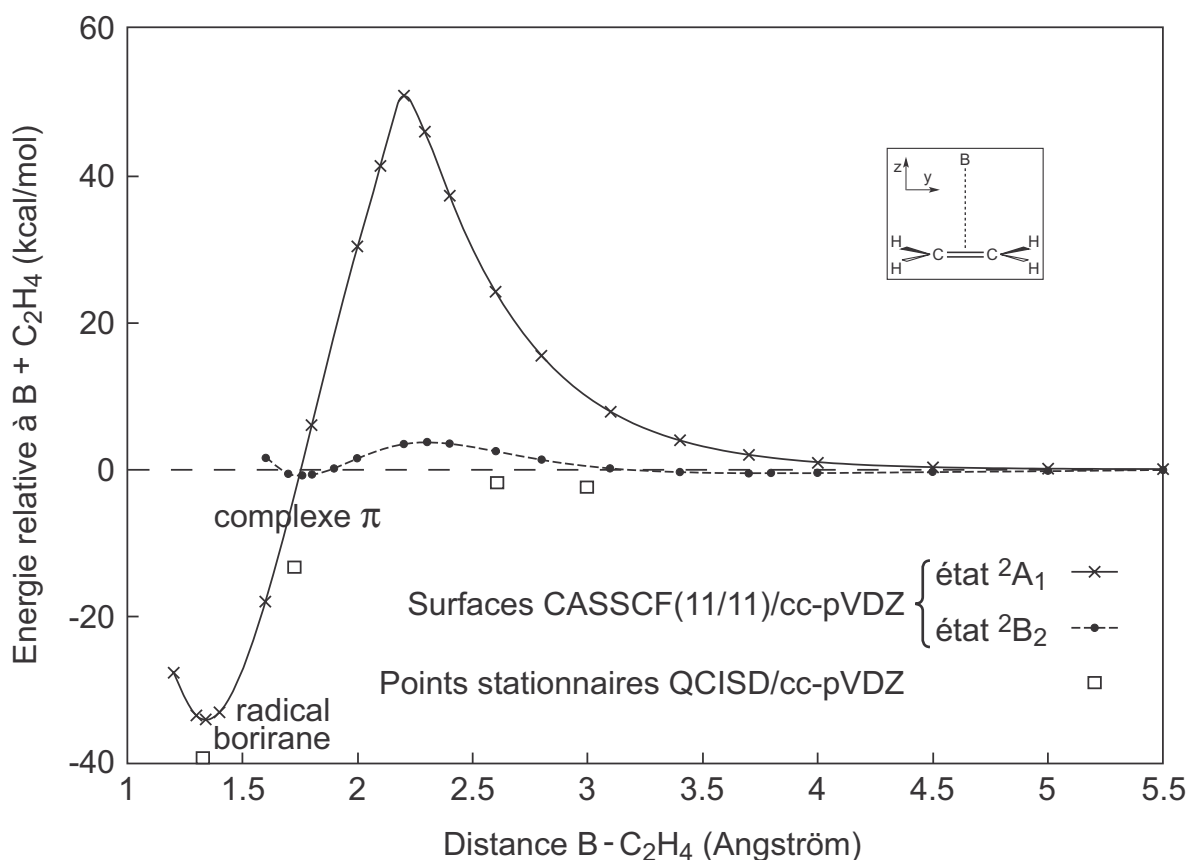


Figure 21: Surfaces d'énergie potentielle pour l'approche perpendiculaire de l'atome de bore sur la molécule d'éthylène. Les énergies ne sont pas corrigées de la valeur des demi-quanta vibrationnels. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

La courbe en ligne continue reflète les variations de l'énergie en fonction de la distance bore-milieu de la liaison CC. Notons que les valeurs de l'énergie sont données par rapport à celle des réactifs bore et éthylène. Le profil du chemin d'énergie minimum ressemble fortement à celui établi pour la réaction bore-acétylène. Dans le cadre de l'étude de l'addition π , on avait montré que la partie longue portée de la surface 2A_1 est répulsive, c'est également le cas ici. Ceci résultant de l'interaction très défavorable entre l'électron porté par l'orbitale $2p_z$ du bore et les deux électrons π de l'éthylène. Plus le bore s'approche, plus l'interaction répulsive des trois électrons est grande. Dans le cas présent, on a aussi une barrière de potentiel très importante (supérieure à 50 kcal/mol) qui correspond au croisement évité entre les deux surfaces d'énergie potentielle respectives aux réactifs et au radical borirane. Enfin, aux courtes distances on rencontre le puits de potentiel associé au radical cyclique borirane. Mais compte tenu des faibles énergies de collisions expérimentales, la présence de l'importante barrière de potentiel rend impossible la formation du radical borirane suite à une approche dans cet état électronique 2A_1 .

De même que pour la réaction avec l'acétylène, nous avons étudié la SEP 2B_2 dans le contexte de l'addition π . Plusieurs points stationnaires ont été localisés sur cette surface, leurs structures étant reproduites sur la figure 22. La courbe en traits disjoints de la figure 21 représente le chemin d'énergie minimum pour l'approche perpendiculaire avec un état électronique 2B_2 . Cette approche des réactifs est attractive et conduit à former le complexe longue distance 2B_2 présenté au premier chapitre (la stabilisation résultant d'un transfert de charge de l'éthylène vers l'atome de bore). Si l'on poursuit l'approche, on rencontre une petite barrière d'énergie. La structure C_{2v} du point selle qui lui est associée est présentée sur la figure 22. Il relie le complexe longue distance à une nouvelle structure de symétrie C_{2v} . La géométrie optimisée est celle de la structure dite complexe π discutée par Hannachi *et al.* [40]. Le changement le plus important constaté entre les réactions bore-éthylène et bore-acétylène est que le complexe π est ici un point selle. A la fréquence imaginaire est associé un mouvement de balancement de l'atome de bore dans le plan yOz qui logiquement devrait conduire à la formation de l'espèce C_2H_4B (${}^2A'$). Or, lorsque l'on mène le calcul de l'IRC à partir du point selle "complexe π ", on se rend compte qu'après avoir brisé la symétrie (la structure devient C_s dans la perspective de former le radical C_2H_4B), les calculs convergent à nouveau vers une structure C_{2v} : le radical borirane. En fait, cela s'explique très simplement après observation des profils des surfaces 2A_1 et 2B_2 .

Les courbes 2A_1 et 2B_2 se croisent à une distance d'environ 1,7 Å (voir figure 21), le croisement étant en fait une intersection conique due à la symétrie comme c'est le cas pour la réaction bore-acétylène. C'est-à-dire que si l'atome de bore dévie légèrement de l'axe C_2 (perpendiculaire à la liaison CC) tout en restant dans le plan yOz , les croisements entre les deux surfaces d'énergie potentielle deviennent évités (deux SEP ${}^2A'$ en symétrie C_s).

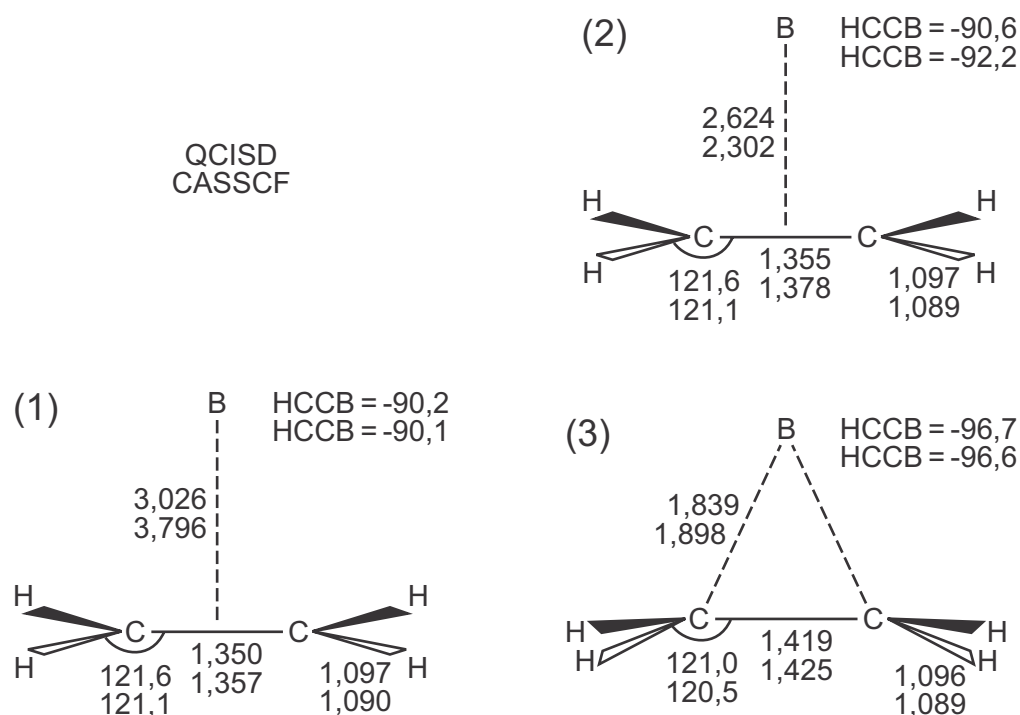


Figure 22: Structures calculées du complexe longue distance (1) et des points selles (2) et complexe π (3) localisés pour l'approche perpendiculaire 2B_2 . En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, puis ceux CASSCF(11/11)/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Cela permet le passage de l'une à l'autre. D'autre part, la nature instable du point selle "complexe π " implique la migration vers des structures de symétrie C_s . On comprend bien que le proche voisinage de l'intersection conique avec le complexe π visible sur la figure 21 va favoriser le passage de la surface 2B_2 à la surface 2A_1 et par conséquent engendrer la formation du radical borirane. Cette analyse montre donc que suite à une approche perpendiculaire dans un état électronique 2B_2 , on forme le radical cyclique borirane (2A_1).

Nous avons également examiné la SEP 2B_2 au niveau QCISD/cc-pVDZ. La nature des points stationnaires demeure identique. Les énergies relatives déterminées pour ceux-ci (et le radical borirane) sont portées sur la figure 21 tandis que les géométries optimisées sont représentées sur la figure 22. Ces calculs nous apprennent que l'approche 2B_2 est sans barrière d'activation. En effet, les deux points selles sont plus stables que les réactifs bore et éthylène quand on prend en compte de la corrélation dynamique. En conclusion, la voie d'entrée dite addition π conduit bien à la formation du radical borirane et peut avoir lieu spontanément via l'approche perpendiculaire 2B_2 attractive. Ce résultat est en bon accord avec les observations faites par Andrews *et al.* [3,4]: la réaction d'atomes de bore avec l'éthylène ne requiert pas d'énergie d'activation.

2.2.2 – La formation de la molécule de borirène

Les résultats des calculs ont montré que seul le processus correspondant à l'addition π peut s'accomplir dans les conditions des réactions de jets croisés [7] tandis que des énergies de collision plus importantes semblent requises pour le mécanisme de l'addition σ . Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude des chemins réactionnels qui conduisent au produit isolé par le groupe du Dr. Kaiser et du Pr. Lee: la molécule borirène. L'exploration de la surface d'énergie potentielle a été menée aux niveaux QCISD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Seules les espèces contribuant directement au mécanisme réactionnel seront considérées. Un schéma de ce mécanisme déterminé à partir des énergies CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ est reproduit sur la figure 23, les géométries optimisées des points selles (du premier ordre) rencontrés sont reportées sur la figure 24 (voir pages suivantes). Nous allons donc suivre étape par étape la réaction telle qu'elle est figurée.

A partir du radical borirane formé initialement, il existe un chemin réactionnel qui le relie au radical borirane réarrangé (c-HBC₂H₃ (²A)). Cette isomérisation nécessite de franchir une barrière d'énergie potentielle évaluée à 28,1 kcal/mol au niveau de calcul considéré. Remarquons que le réarrangement du radical borirane est plus favorable que celui du radical borirène (c-BC₂H₂ (²A₁)) étudié auparavant: la barrière d'isomérisation est plus basse et l'exothermicité plus grande (environ 10 kcal/mol comparé à moins de 4 kcal/mol). Le radical borirane réarrangé qui est produit fait partie des espèces identifiées en matrice par Andrews *et al.* [4]. Plusieurs voies réactionnelles deviennent maintenant envisageables, mais deux semblent plus favorables pour des raisons cinétiques.

Le mécanisme le plus direct conduisant au borirène est la dissociation d'une des liaisons CH du carbone tétravalent. Cette voie de sortie présente une barrière de potentiel. Le point selle qui lui correspond (voir figure 24) est calculé plus stable que les réactifs de 28,1 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ.

Un second mécanisme moins direct entraîne l'ouverture du cycle BC₂ du radical borirane réarrangé. Ainsi qu'on peut le voir sur la figure 23, la barrière d'énergie potentielle n'est que de 1,5 kcal/mol. Le calcul de l'IRC a montré que le point selle connecte avec l'espèce *syn*-HBCHCH₂ (²A'). Ce simple conformère du radical vinylborane (²A) peut très facilement former d'autres conformères HBCHCH₂ plus stables comme on l'a indiqué précédemment (c.f. premier chapitre). Bien que dissocier une des liaisons CH₂ des structures HBCHCH₂ ne permet pas de former le borirène, la réaction peut se poursuivre et former de nouvelles espèces borées. Le chemin réactionnel qui présente la barrière énergétique la plus faible, 11,5 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ, relie le radical vinylborane (²A) à la seconde espèce de stoechiométrie BC₂H₄ observée par Andrews *et al.* [4], soit l'isomère non plan H₂BCCH₂.

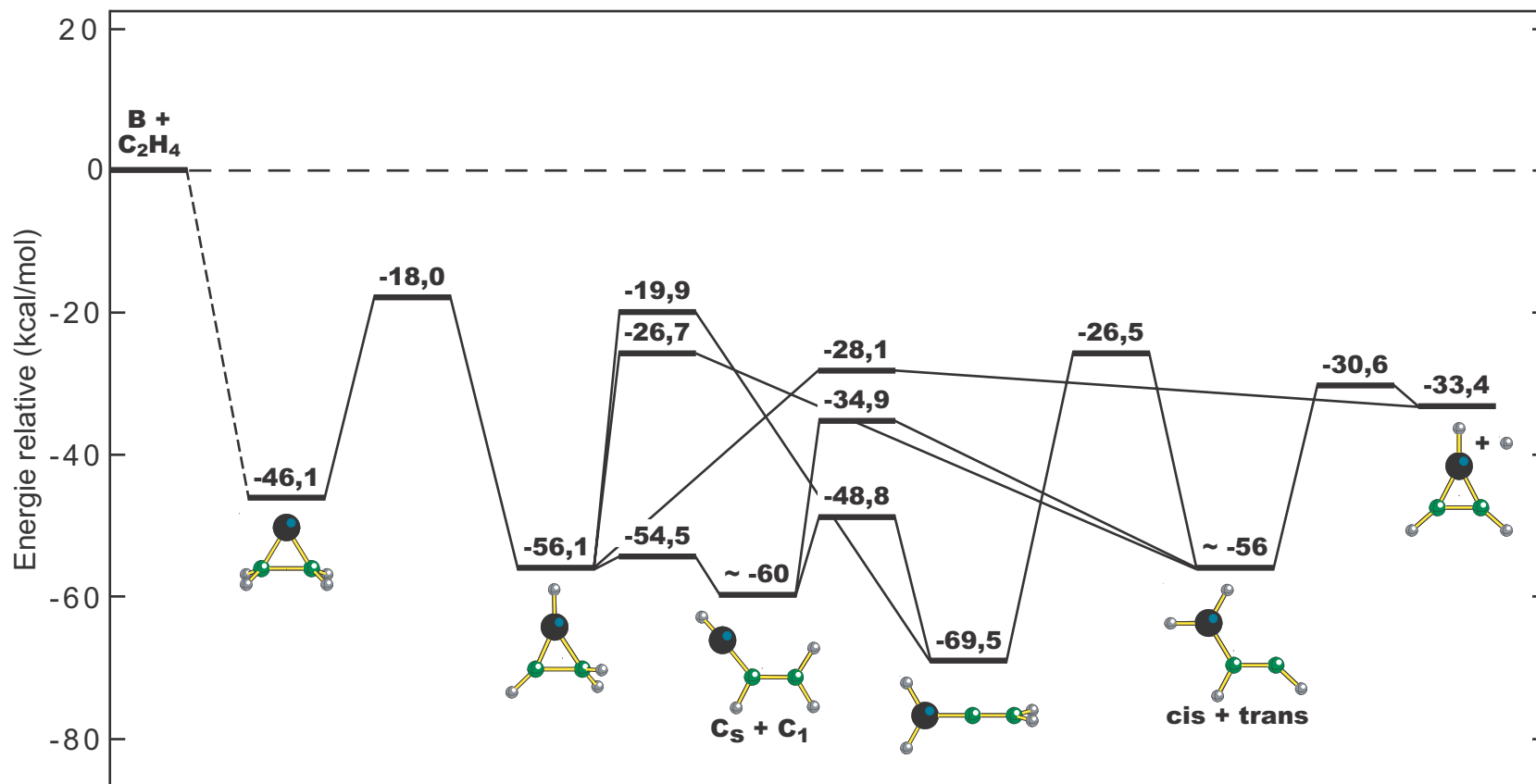
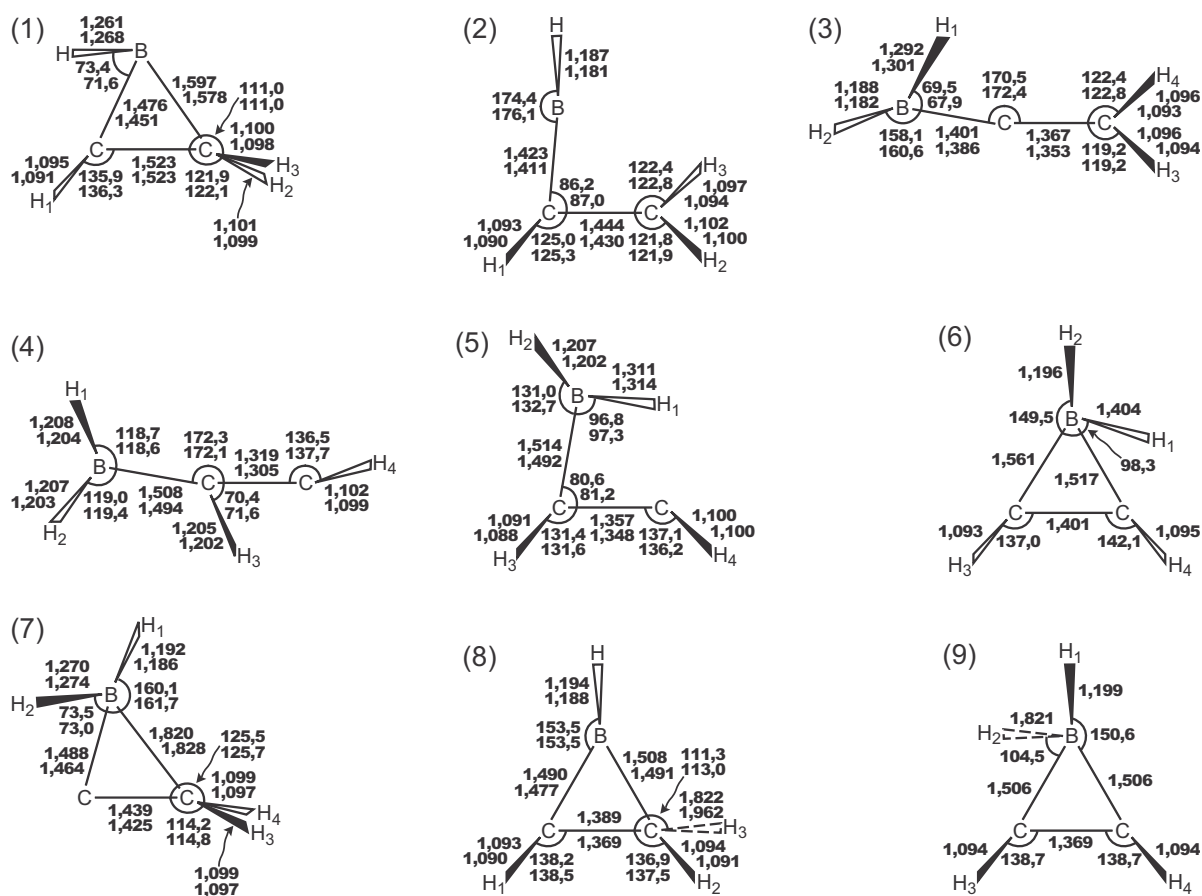


Figure 23: Surface d'énergie potentielle de la réaction $B + C_2H_4 \rightarrow$ Borirène + H. Les énergies reportées sont calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ et sont corrigées de la valeur des demi quanta vibrationnels QCISD/cc-pVDZ.

QCISD
B3LYP



Valeurs des angles dièdres:

	QCISD	B3LYP
(1) HBCC	-123,6	-122,6
(1) H ₁ CCB	-151,4	-157,8
(1) H ₂ CCB	114,3	113,8
(1) H ₃ CCB	-106,7	-108,3
(4) H ₁ BCC	17,8	19,8
(4) H ₂ BCC	-165,7	-163,7
(4) H ₃ CCB	161,8	164,6
(4) H ₄ CCB	79,6	77,1
(7) H ₁ BCC	-93,0	-92,2
(7) H ₂ BCC	113,5	112,7
(7) H ₃ CCB	-107,5	-107,9
(7) H ₄ CCB	95,1	94,4
(2) HBCC	-59,7	-61,1
(2) H ₁ CCB	150,0	151,8
(2) H ₂ CCB	-124,4	-126,1
(2) H ₃ CCB	58,7	57,0
(5) H ₁ BCC	-17,8	-16,4
(5) H ₂ BCC	125,0	128,1
(5) H ₃ CCB	155,0	155,7
(5) H ₄ CCB	-135,7	-134,0
(8) HBCC	-179,6	-179,4
(8) H ₁ CCB	176,4	177,3
(8) H ₂ CCB	-164,3	-169,8
(8) H ₃ CCB	87,3	82,7
(3) H ₁ BCC	-10,2	-12,9
(3) H ₂ BCC	-158,6	-158,9
(3) H ₃ CCB	-137,8	-136,9
(3) H ₄ CCB	44,5	45,2
(6) H ₁ BCC	-45,1	
(6) H ₂ BCC	156,8	
(6) H ₃ CCB	-155,0	
(6) H ₄ CCB	171,5	
(9) H ₁ BCC	-154,7	
(9) H ₂ BCC	-97,6	
(9) H ₃ CCB	178,5	
(9) H ₄ CCB	-178,5	

Figure 24: Structures calculées des points selles pour les isomérisations (1): radical borirane/radical borirane réarrangé, (2): radical borirane réarrangé/syn-HBCHCH₂*, (3): radical vinylborane (²A)/H₂BCCH₂ non plan, (4): H₂BCCH₂ non plan/trans-H₂BCHCH, (5): anti-HBCHCH₂*/cis-H₂BCHCH, (6): radical borirane réarrangé/cis-H₂BCHCH, (7): radical borirane réarrangé/H₂BCCH₂ non plan et pour les dissociations (8): radical borirane réarrangé/borirène + H, (9): cis-H₂BCHCH/borirène + H. En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, puis ceux B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré. * radical vinylborane (²A) au niveau B3LYP/cc-pVDZ. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

C'est l'espèce la plus stable de la SEP: la réaction est dans ces conditions exothermique de 69,5 kcal/mol (Largo et Barrientos donnent une valeur de 3 kcal/mol inférieure [41]). Un nouveau mécanisme permet de former l'isomère *trans*- H_2BCHCH à partir de H_2BCCH_2 non plan, mais la barrière d'énergie à franchir est supérieure à 40 kcal/mol. Il existe un point selle du premier ordre plus stable (voir figures 23 et 24) qui relie directement un des conformères $HBCHCH_2$ (structure *anti*) à l'isomère *cis*- H_2BCHCH . On a montré auparavant que l'isomérisation *cis-trans* des structures planes H_2BCHCH ne requiert que de modestes énergies. Mais ce qui est remarquable avant tout, c'est l'existence d'une nouvelle voie de sortie pour la formation de la molécule borirène. Celle-ci correspond à la dissociation d'une liaison BH de l'isomère *cis*- H_2BCHCH . Le point selle du premier ordre qui a été localisé est plus stable que le bore et l'éthylène de 30,6 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ.

A partir du radical borirane réarrangé, il est possible de former plus simplement les espèces *cis*- H_2BCHCH et H_2BCCH_2 non plan. Malheureusement, ces chemins réactionnels font intervenir les plus hautes barrières d'énergies potentielles, respectivement 29,3 et 36,2 kcal/mol au niveau de calcul considéré. Il est possible que ces canaux ne participent pas à la réaction de formation du borirène.

Ainsi qu'il a été mentionné précédemment, nous avons également examiné la surface d'énergie potentielle de la réaction au niveau B3LYP/cc-pVDZ. Le mécanisme déterminé à partir des énergies CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ possède un profil qualitativement équivalent au précédent. Dans leur ensemble les points stationnaires sont calculés très légèrement plus stables (de quelques millikilocalories) et les hauteurs des barrières de potentiel sont conservées.

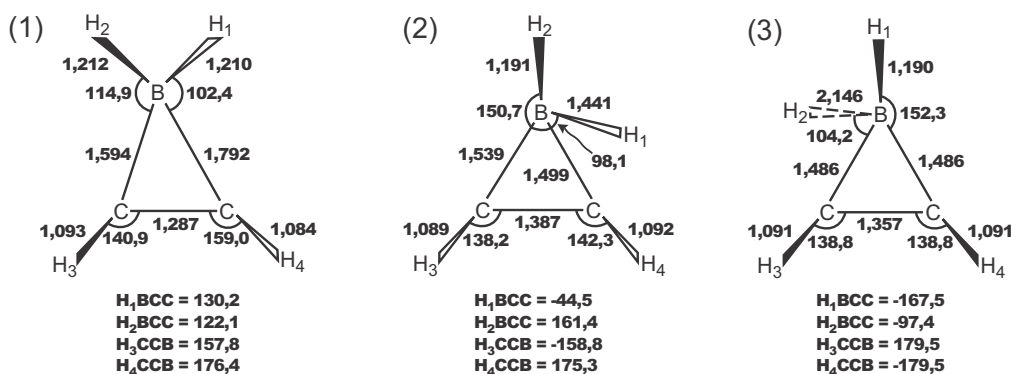


Figure 25: Structures calculées au niveau B3LYP/cc-pVDZ des points selles pour les isomérisations (1): *cis*- H_2BCHCH /*c*- H_2BCHCH , (2): radical borirane réarrangé/*c*- H_2BCHCH et pour la dissociation (3): *c*- H_2BCHCH /borirène + H. Les distances sont en Angström, les angles en degré.

Seule la présence du minimum $c\text{-H}_2\text{BCHCH}$ (^2B) non localisé avec les méthodes *ab initio* (c.f. premier chapitre) modifie quelque peu le mécanisme de la réaction. Les points selles (du premier ordre) liés aux canaux réactionnels introduits sont présentés sur la figure 25.

2.2.3 – La formation de l'éthynylborane et du borallène ?

Au cours de l'étude de la réaction bore-éthylène, il nous est apparu intéressant de considérer quelques autres voies de sortie qui pourraient entrer en compétition avec la formation du borirène. En particulier, l'étude en matrice avec des atomes de bore produits par ablation laser a permis d'isoler les molécules d'éthynylborane (H_2BCCH ($^1\text{A}_1$)) et de borallène (H_2CCBH ($^1\text{A}_1$)) [4,5]. Nous avons aussi montré que former ces deux isomères BC_2H_3 est exothermique. Il restait donc à établir le mécanisme réactionnel pour ces voies de sortie.

La formation de la molécule d'éthynylborane

Un schéma du mécanisme réactionnel déterminé à partir des énergies CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ est reproduit sur la figure 26. En ce qui concerne la partie du mécanisme qui traite de l'isomérisation des espèces BC_2H_4 , on a le même profil que celui de la figure 23. Ce sont les processus de dissociation qui différencient les deux réactions.

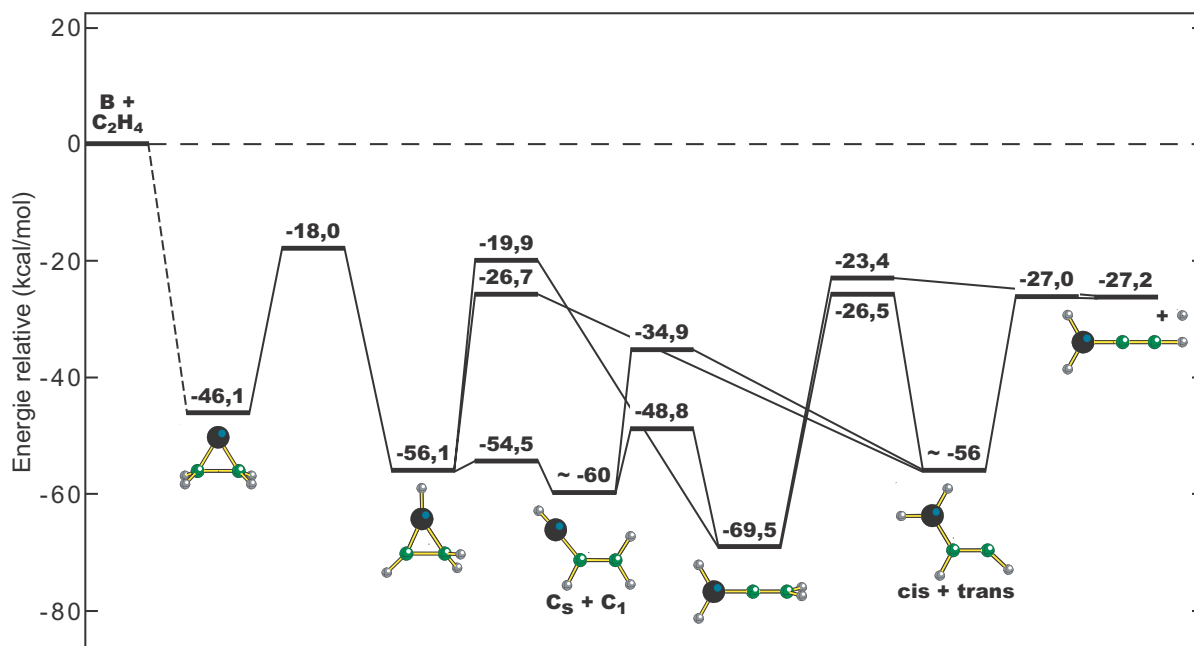


Figure 26: Surface d'énergie potentielle pour la réaction $\text{B} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{éthynylborane} + \text{H}$. Les énergies reportées sont calculées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ et sont corrigées de la valeur des demi-quanta vibrationnels QCISD/cc-pVDZ.

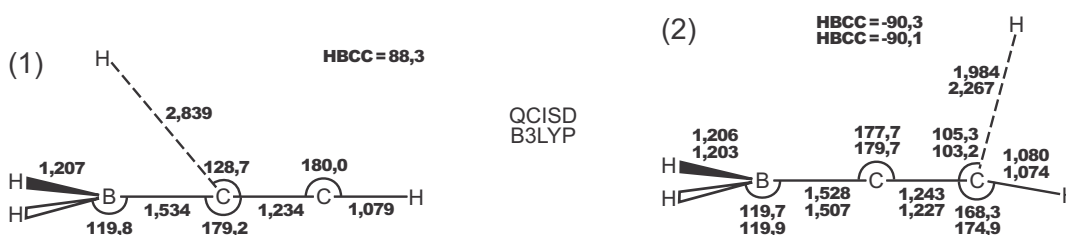


Figure 27: Structures calculées des points selles pour les dissociations (1): *cis*-H₂BCHCH/éthynylborane + H, (2): H₂BCCH₂ non plan/éthynylborane + H. En premier sont reportés les paramètres géométriques QCISD/cc-pVDZ, puis ceux B3LYP/cc-pVDZ. Les distances sont en Angström, les angles en degré. Se reporter au texte pour de plus amples détails.

Le mécanisme le plus favorable permettant de former l'éthynylborane implique de casser une liaison CH de l'espèce *cis*-H₂BCHCH (celle du carbone central). Un point selle du premier ordre a été localisé pour la dissociation (voir figure 27). Toutefois, il est calculé seulement 0,3 kcal/mol plus haut que les produits au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. Ce mécanisme est en revanche sans barrière d'énergie potentielle avec la fonctionnelle B3LYP. On remarque sur la figure 26 qu'il existe une seconde voie de sortie: il est possible de produire la molécule éthynylborane en cassant une liaison CH de l'isomère non plan H₂BCCH₂ (observé par Andrews *et al.* [4]). Cette étape réactionnelle présente une barrière d'énergie et le point selle qui lui correspond (voir figure 27) est calculé plus stable que les réactifs bore et éthylène de 23,4 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. Les calculs CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ prédisent une barrière plus faible, le point selle est plus haut que les produits de seulement 2,4 kcal/mol.

Au final, on constate que deux canaux réactionnels conduisent à la molécule d'éthynylborane. Ceux-ci ne présentent pas de barrières d'énergie supérieures à l'énergie des réactifs et peuvent concurrencer directement la production du borirène.

La formation de la molécule de borallène

Un schéma du mécanisme réactionnel déterminé à partir des résultats QCISD/cc-pVDZ est représenté sur la figure 28, les énergies sont estimées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ. On note que des étapes réactionnelles sont communes au mécanisme établi pour la formation du borirène. Pour les autres étapes, les structures des points selles localisés sont reproduites sur la figure 29.

Il n'existe pas de processus direct qui permette de former le borallène à partir du radical borirane réarrangé.

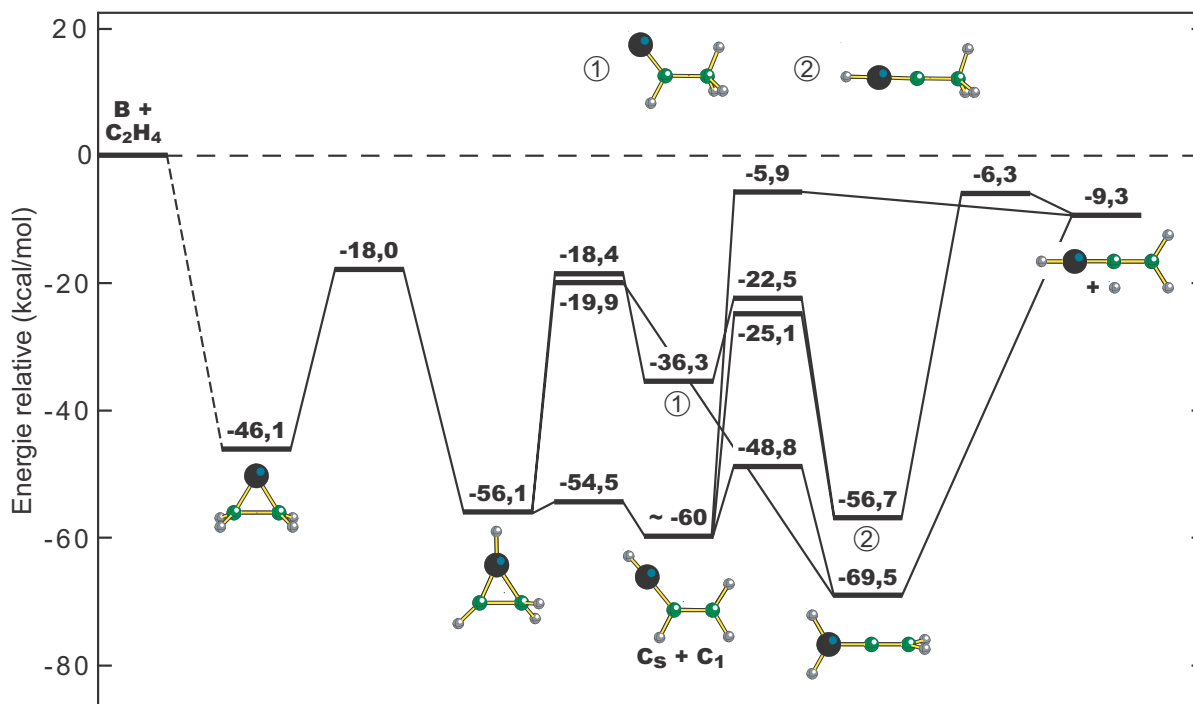


Figure 28: Surface d'énergie potentielle pour la réaction $B + C_2H_4 \rightarrow$ borallène + H . Les énergies reportées sont calculées au niveau $CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ$ et sont corrigées de la valeur des demi-quanta vibrationnels $QCISD/cc-pVDZ$.

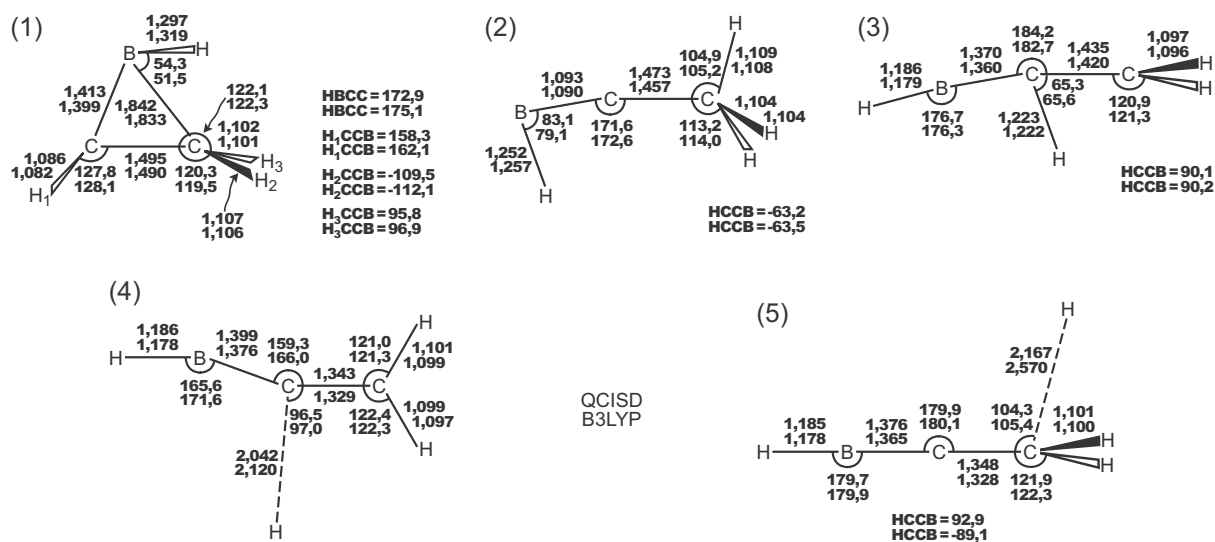


Figure 29: Structures calculées des points selles pour l'isomérisation (1): radical borirane réarrangé/B-méthylcarbène ($^1A'$), (2): B-méthylcarbène ($^1A'$)/ CH_3CBH , (3): radical vinylborane (2A)/ CH_3CBH et pour les dissociations (4): $syn-HBCHCH_2^*/H_2CCBH + H$, (5): $CH_3CBH/H_2CCBH + H$. En premier sont reportés les paramètres géométriques $QCISD/cc-pVDZ$, puis ceux $B3LYP/cc-pVDZ$. Les distances sont en Angström, les angles en degré. * radical vinylborane (2A) au niveau $B3LYP/cc-pVDZ$.

C'est en revanche possible par dissociation d'une des liaisons BH de l'espèce non plane H_2BCCH_2 ou de la liaison CH du carbone central de l'espèce *syn*- $HBCCH_2$ (au niveau B3LYP/cc-pVDZ, la structure est asymétrique). De ces deux voies de sortie, seule la dissociation CH présente une barrière de potentiel. Le point selle qui a été localisé (voir figure 29) est plus stable que les réactifs de 5,9 kcal/mol au niveau de calcul considéré.

Comme on peut le voir sur la figure 28, il existe un autre canal réactionnel conduisant au borallène qui fait intervenir l'espèce CH_3CBH ($^2A'$). Le mécanisme le plus favorable pour former CH_3CBH est l'isomérisation du radical vinylborane (2A). La barrière d'énergie potentielle est de l'ordre de 35 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. Notons qu'un second chemin réactionnel mène à CH_3CBH ($^2A'$) mais il nécessite de former préalablement le radical bore-méthylcarbène ($^2A'$). La molécule borallène peut ensuite être produite par rupture d'une liaison CH de l'espèce CH_3CBH . Le point selle correspondant à la dissociation est calculé plus stable que les réactifs de 6,3 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. En revanche, les calculs CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ prévoient la barrière de potentiel plus haute que les produits de seulement 1,0 kcal/mol.

Pour résumer, on a montré qu'il peut exister une compétition importante entre les productions de borirène et d'éthynylborane. Concernant la molécule borallène qui est la dernière espèce de stoechiométrie BC_2H_3 pour laquelle la réaction est exothermique, rien n'indique qu'elle ne puisse pas être formée dans les conditions des réactions de jets croisés [7]. Toutefois, l'éthynylborane et le borallène ne peuvent être produits par simple isomérisation du borirène (les barrières d'énergie potentielle sont trop importantes). A ce stade, il faut aussi mentionner l'éventualité de nouvelles voies de sortie liées à la formation d'espèces BC_2H_2 et d'hydrogène moléculaire. Andrews *et al.* évoquent en particulier la présence d'espèces radical borirène (*c*- BC_2H_2 (2A_1)) parmi les produits directs de la réaction bore-éthylène [4]. Notons enfin que la voie de sortie conduisant au radical borirène réarrangé (*c*- HBC_2H ($^2A'$)) et H_2 est légèrement plus exothermique (-33,9 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ) que celle qui forme la molécule borirène.

2.3 – Discussion

Cette étude a démontré que la réaction du bore atomique avec l'éthylène ne nécessite pas d'énergie d'activation pour débiter. A l'issue de la première étape réactionnelle, on forme le radical borirane (*c*- BC_2H_4 (2A_1)). En ce qui concerne les réactions de jets croisés et dans des conditions de collisions uniques, cette espèce renferme un important excès d'énergie entraînant des processus de relaxation et de dissociation. A faibles énergies de collision, trois voies de sortie correspondant à un échange B/H sont possibles: la formation soit de la molécule

borirène (*c*-HBC₂H₂ (¹A₁)), soit de la molécule d'éthynylborane (H₂BCCH (¹A₁)), soit de la molécule borallène (H₂CCBH (¹A₁)). Le mécanisme le plus favorable conduit au borirène avec une réaction exothermique de 33 à 36 kcal/mol. Cette estimation est très proche de l'énergie de réaction tirée des expériences de jets croisés [7]. Il ne fait aucun doute que la molécule borirène soit formée au cours de la réaction mais la formation de l'éthynylborane et du borallène dans des proportions plus petites ne peut être exclue.

Afin de nous renseigner davantage sur le mécanisme réel de la réaction, on peut également confronter nos résultats aux observations faites par le groupe du Pr. Andrews [3,4]. L'étude en matrice de gaz rare à basse température avait déjà démontré que les atomes de bore réagissent spontanément avec l'éthylène pour former le borirène. Deux isomères BC₂H₄ ont été isolés et identifiés: le radical borirane réarrangé (*c*-HBC₂H₃) et l'espèce non plane H₂BCCH₂. La non observation du radical borirane suggère que la barrière d'énergie pour le transfert d'un hydrogène sur l'atome de bore est faible par rapport à l'énergie fournie par l'étape initiale. S'agissant de la réaction bore-acétylène, le radical borirène (produit de l'étape initiale) est observé mais la barrière pour l'isomérisation est prédite plus importante par les calculs. Enfin, on constate une augmentation d'espèces radical borirane réarrangé suite au recuit de la matrice (elles ne peuvent être formées par l'addition d'un hydrogène sur un carbone du borirène car elle nécessite de franchir une barrière estimée théoriquement à 5 kcal/mol). Sur la base du mécanisme réactionnel déterminé, la diminution consécutive au recuit de la proportion d'espèces H₂BCCH₂ non planes ne peut s'expliquer que par la formation de molécules vinylboranes (H₂BCHCH₂ (¹A')). Ces molécules sont précisément observées par Andrews *et al.* [4] et peuvent être formées suite à l'addition d'atomes d'hydrogène libérés dans la matrice (dans l'hypothèse d'une absence de barrière de potentiel). Parmi les produits identifiés figurent bien entendu le borirène, mais également les molécules d'éthynylborane et de borallène. Les informations recueillies indiquent que l'éthynylborane peut réagir spontanément avec les atomes d'hydrogène, ce qui est cohérent avec la barrière de sortie nulle ou quasi nulle prévue à partir de l'isomère *cis*-H₂BCHCH. Signalons pour finir que l'effet de la photolyse sur les espèces piégées dans la matrice favorise la production du borirène par rapport à l'éthynylborane.

CONCLUSION

Les mécanismes associés à un échange B/H pour les réactions du bore atomique avec l'acétylène et l'éthylène ont été examinés à divers niveaux de théorie (*ab initio* et DFT). Ce travail était suscité par une collaboration établie avec le groupe du Dr. Kaiser et du Pr. Lee qui

étudiée expérimentalement la dynamique des réactions d'atomes de bore avec des hydrocarbures insaturés.

En jets croisés de faible énergie et dans des conditions de collisions uniques, chacune des deux réactions semble ne former qu'un seul produit issu de l'échange B/H [7,8]. La contribution des calculs de chimie quantique a permis d'identifier sans ambiguïté ceux-ci: la molécule singulet HBCC pour la réaction bore-acétylène et la molécule borirène (*c*-HBC₂H₂ (¹A₁)) pour la réaction bore-éthylène. Le premier processus d'échange est exothermique de seulement 2,0 kcal/mol et le second de 33,4 kcal/mol au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ. L'étude précise du mécanisme réactionnel a montré que les réactions peuvent avoir lieu spontanément si elles débutent par l'addition du bore sur la liaison π CC. S'agissant de la réaction bore-éthylène, il existe plusieurs processus qui peuvent concurrencer la formation du borirène (par exemple la formation de la molécule d'éthynylborane). En revanche, concernant la réaction avec l'acétylène, seules sont compétitives les voies qui conduisent à HBCC. Les mécanismes réactionnels établis à partir des calculs théoriques ont permis de rendre compte de nombreux résultats expérimentaux [1-4,7,8] et de nous instruire sur les mécanismes réels.

Si les mécanismes déterminés aux niveaux B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ présentent quelques différences, la description qui est faite des processus réactionnels demeure qualitativement identique. La détermination des énergies de réaction et des barrières de potentiel a par contre nécessité des calculs d'énergie CCSD(T)/cc-pVTZ. Pour cela, on peut utiliser quasi indifféremment les géométries optimisées avec la fonctionnelle B3LYP ou avec la méthode QCISD. Toutefois, les calculs "coupled cluster" indiquent que certaines étapes des deux réactions mériteraient d'être réexaminées avec des méthodes de type multiconfigurationnel.

Bibliographie

- [1] J.M.L. Martin, P.R. Taylor, P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 2511.
- [2] L. Andrews, P. Hassanzadeh, J.M.L. Martin, P.R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 5839.
- [3] D.V. Lanzisera, P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 12402.
- [4] L. Andrews, D.V. Lanzisera, P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 3259.
- [5] N. Galland, Y. Hannachi, D.V. Lanzisera, L. Andrews, *Chem. Phys.*, **230** (1998) 143.
- [6] N. Galland, Y. Hannachi, D.V. Lanzisera, L. Andrews, *Chem. Phys.* **255** (2000) 205.
- [7] N. Balucani, O. Asvany, Y.T. Lee, R.I. Kaiser, N. Galland, Y. Hannachi, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 11234.
- [8] N. Balucani, O. Asvany, Y.T. Lee, R.I. Kaiser, N. Galland, M.-T. Rayez, Y. Hannachi, *J. Comput. Chem.* **22** (2001) 1359.
- [9] J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 5968.
- [10] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098 ; C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785 ; A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [11] T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007.
- [12] K. Fukui, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 2153; C. Gonzalez, H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5523.
- [13] G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 1910 ; K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 479.
- [14] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 7221.
- [15] B.O. Roos, *Advan. Chem. Phys.* **69** (1987) 399.
- [16] Gaussian98 (Revision A.7) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W.

- Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [17] MOLPRO version 2000.1, H.-J. Werner, P.J. Knowles, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Korona, R. Lindh, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, F.R. Manby, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, University of Birmingham, 1999.
- [18] J.R. Flores, A. Largo, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3015.
- [19] S. Sakai, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 3661.
- [20] S.J. Steck, G.A. Pressley Jr., F.E. Stafford, *J. Phys. Chem.* **73** (1969) 1000.
- [21] G. Frenking, H.F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **109** (1984) 521 ; C.M. Cook, L.C. Allen, *Organomet.* **1** (1982) 246.
- [22] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford Univ. Press, Oxford (1990).
- [23] T. Onak, *Organoborane Chemistry*, Academic Press, New York (1975) p 3-4.
- [24] L.V. Vilkov, V.S. Mastruyukov, N.D. Sadova, *Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules*, Mir, Moscou (1983).
- [25] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. III, D. Van Nostrand Company, New York (1957).
- [26] M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **C1** (1951) 18 ; J. Chatt, L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* (1953) 2939.
- [27] J.M.L. Martin, P.R. Taylor, J.T. Yustein, T.R. Burkholder, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 12.
- [28] W.C. Easley, W. Weltner Jr., *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 1489.
- [29] J.D. Presilla-Márquez, C.W. Larson, P.G. Carrick, C.M.L. Rittby, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 3398.
- [30] M. Wyss, M. Grutter, J.P. Maier, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 9106.
- [31] G. Verhaegen, F.E. Stafford, M. Ackerman, J. Drowart, *Nature* **193** (1962) 1280 ; G. Verhaegen, F.E. Stafford, J. Drowart, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1622.
- [32] C. Thomson, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 216.
- [33] L.B. Knight Jr., S.T. Cobranchi, J.T. Petty, E. Earl, D. Feller, E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 690.
- [34] C. Léonard, G. Chambaud, P. Rosmus, S. Carter, N.C. Handy, M. Wyss, J.P. Maier, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 5228.
- [35] M.E. Volpin, Y.D. Koreshkov, V.G. Dulova, D.N. Kursanov, *Tetrahedron* **18** (1962) 107.
- [36] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J.D. Dill, J.A. Pople, P.V.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2589 ; P.H.M. Budzelaar, A.J. Kos, T. Clark, P.V.R. Schleyer,

Organomet. **4** (1985) 429 ; P.H.M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, P.V.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2773.

- [37] I. Cernusak, P.W. Fowler, E. Steiner, *Mol. Phys.* **91** (1997) 401.
- [38] J.J. Eisch, B. Shafii, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2526 ; J.J. Eisch, B. Shafii, J.D. Odom, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1847.
- [39] C.U. Pittman Jr., A. Kress, T.B. Patterson, P. Walton, L.D. Kispert, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 373 ; Y.G. Byun, S. Saebo, C.U. Pittman Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3689 ; C. Liang, L. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 1878.
- [40] Y. Hannachi, P. Hassanzadeh, L. Andrews, *Chem. Phys. Lett.* **250** (1996) 421.
- [41] A. Largo, C. Barrientos, *Appl. Organomet. Chem.* **10** (1996) 283.
- [42] K.B. Wiberg, J.R. Cheeseman J.W. Ochterski, M.J. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6535. C.U. Pittman Jr., L.D. Kispert, T.B. Patterson Jr., *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 494.

Conclusion Générale

L'étude de la réactivité élémentaire du bore a débuté par des travaux dont l'objectif était d'identifier les produits de réactions d'atomes de bore avec de petites molécules. Ces travaux menés en collaboration avec le groupe du Pr. L. Andrews (University of Virginia, USA) ont permis de caractériser plusieurs nouveaux organoboranes simples formés par les réactions bore-éthylène et bore-éthane. La fonctionnelle hybride B3LYP et la méthode d'interaction de configuration QCISD ont été utilisées avec la base "correlation consistent" cc-pVDZ pour l'étude des structures et propriétés vibrationnelles d'espèces singulets BC_2H_3 et BC_2H_5 , mais aussi d'espèces doublets BC_2H_4 . L'accord entre les spectres de vibration et les déplacements isotopiques calculés, avec ceux observés en matrice a confirmé l'identification de sept espèces parmi la trentaine d'isomères possibles. Ces espèces sont d'une grande hétérogénéité: elles peuvent être cycliques (le radical borirane réarrangé) et révéler une nature aromatique (le borirène), les produits aliphatiques présentent des liaisons BC simples (l'éthynylborane) et/ou doubles (H_2CBCCH_3). Leur caractérisation n'aurait pu se faire sans le concours des calculs théoriques. Cependant, la simple étude des espèces stables n'est pas suffisante pour comprendre la réactivité du bore atomique.

La réaction du bore avec l'eau avait déjà été beaucoup étudiée aussi bien expérimentalement que théoriquement. L'étude que nous avons effectuée de cette réaction nous a permis de développer et de tester une stratégie pour l'étude théorique de mécanismes réactionnels. Les points stationnaires de la surface d'énergie potentielle ont été localisés aux niveaux de calcul B3LYP/cc-pVDZ et QCISD/cc-pVDZ qui permettent de déterminer avec précision les structures géométriques et les spectres de vibration. Les énergies de réaction et les barrières d'énergie potentielle ont été en revanche réévaluées au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ à partir des géométries obtenues précédemment. On a constaté un bon accord avec les résultats de calculs sophistiqués et expérimentaux mais aussi la robustesse remarquable de la méthode "coupled cluster" même dans les cas où la fonction d'onde devient multiconfigurationnelle. Pour cette réaction, nous avons mis en évidence l'existence d'une petite barrière d'activation cohérente avec la constante de vitesse mesurée. D'autre part, ce travail a permis d'expliquer la formation de BO ($\text{A}^2\Pi$), jusqu'à présent non rationalisée, par des transferts à partir de niveaux rovibrationnels de l'état fondamental $\text{X}^2\Sigma^+$ de BO.

La méthodologie développée précédemment a été appliquée à l'étude des mécanismes associés à l'échange B/H pour les réactions exothermiques du bore atomique avec l'acétylène et l'éthylène. Ce travail était suscité par une collaboration établie avec le groupe du Pr. Y.T. Lee (IAMS, Taiwan) qui étudie expérimentalement la dynamique des réactions d'atomes de bore avec des hydrocarbures insaturés. En jets croisés de faible énergie et dans des conditions de collisions uniques, chacune des deux réactions semble ne former qu'un produit issu de l'échange B/H. La comparaison des énergies de réaction calculées et mesurées a permis de les identifier sans ambiguïté: la molécule HBCC pour la réaction bore-acétylène et la molécule aromatique borirène (*c*-HBC₂H₂) pour la réaction bore-éthylène. L'étude précise du mécanisme réactionnel a montré que ces réactions peuvent avoir lieu spontanément si elles débutent par l'addition du bore sur la liaison π CC. S'agissant de la réaction bore-éthylène, il existe des processus qui peuvent concurrencer la formation du borirène (par exemple la formation de l'éthynylborane, H₂BCCH). En revanche, ne sont compétitives pour la réaction avec l'acétylène que les voies qui conduisent à HBCC. Au final, les mécanismes réactionnels construits à partir des calculs B3LYP et QCISD sont comparables et ont permis de rendre compte de nombreux résultats expérimentaux.

Toutefois, l'étude de la réaction bore-éthylène montre que la détermination de la surface d'énergie potentielle n'apporte pas une réponse complète aux observations. Les calculs ont dévoilé une possibilité de compétition entre les mécanismes qui forment le borirène, l'éthynylborane et le borallène. Afin de vérifier que les expériences du groupe du Pr. Lee produisent uniquement le borirène, il faudrait effectuer une étude cinétique de la réaction pour connaître les rapports de branchement entre les voies qui mènent aux espèces BC₂H₃. Il reste également à déterminer les chemins réactionnels pour les voies de sortie BC₂H₂ + H₂ qui peuvent jouer un rôle.

Toujours dans le cadre de la collaboration avec le groupe du Pr. Lee, on envisage l'étude d'autres réactions mettant en jeu le bore atomique et des hydrocarbures insaturés. Ainsi les expériences de jets croisés ont déjà été réalisées pour les réactions B + CH₃CCH et B + CH₃CCCH₃ dont on peut penser que leurs mécanismes sont proches de celui de la réaction bore-acétylène. Un avantage précieux de notre méthode d'étude se révèle par ailleurs avec ces systèmes de taille croissante: elle n'est pas trop exigeante en temps de calcul. L'étude couplée théorie/expérience de la réaction B + C₂D₂ a également débuté au sein même du laboratoire par une collaboration avec le groupe du Pr. C. Naulin. Disposant d'un montage de jets croisés à énergie de collision variable et en jouant de l'effet isotopique, on espère pouvoir former sélectivement les deux isomères DBCC.

Annexes

Annexe A - Méthodes de la Chimie Quantique

Annexe B - Quelques Précisions sur les Modes de Vibration

Annexe C - Articles Parus

ANNEXE A

Méthodes de la Chimie Quantique

L'opérateur **hamiltonien non relativiste** d'une molécule constituée d'un ensemble de noyaux et d'électrons est:

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}$$

où T_N et T_e sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons, V_{Ne} , V_{ee} , et V_{NN} les opérateurs énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons, électrons-électrons et noyaux-noyaux. Les différents états stationnaires de cette molécule sont obtenus par la résolution de l'**équation de Schrödinger indépendante du temps**:

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

Si il est relativement aisé de s'affranchir du mouvement d'ensemble de rotation et de translation de la molécule, le couplage des mouvements relatifs des noyaux à ceux des électrons rend l'équation (1) analytiquement insoluble. Born et Oppenheimer (1927) ont utilisé le fait que les électrons sont près de 2000 fois plus légers que les noyaux, pour découpler les mouvements nucléaires des mouvements électroniques: c'est l'**approximation Born-Oppenheimer**. Les électrons qui sont beaucoup plus légers et donc beaucoup plus rapides, s'adaptent quasi instantanément aux modifications de la géométrie des noyaux de manière à ce que l'environnement moléculaire n'ait pu changer de manière appréciable. Il paraît alors raisonnable de considérer une séparation des variables lentes et rapides et donc de chercher la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction nucléaire et d'une fonction électronique.

$$\Psi = \Psi_{el.} \cdot \Psi_{nuc.}$$

On définit l'**hamiltonien électronique** sous la forme suivante:

$$H_{el.} = T_e + V_{Ne} + V_{ee}$$

Il est paramétré par les coordonnées des noyaux de même que les énergies électroniques qui lui sont associées dans l'**équation de Schrödinger électronique**:

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (2)$$

L'hamiltonien nucléaire s'écrit:

$$H_{nuc} = T_N + V_{NN} + E_{el}$$

La somme des termes V_{NN} et E_{el} , dépendant des coordonnées nucléaires joue le rôle de fonction potentielle pour les noyaux.

La résolution de l'équation de Schrödinger électronique est le prérequis à l'interprétation de la structure moléculaire et de son évolution. Cependant, ceci est impossible sous forme analytique (sauf pour la molécule H_2^+). Cela tient essentiellement à l'existence des termes de répulsion bi-électronique ainsi qu'à la nature polycentrique du champ d'attraction noyaux-électrons. On a alors communément recours à l'**approximation orbitale** pour proposer des solutions approchées dans lesquelles les fonctions polyélectroniques sont développées à partir de fonctions monoélectroniques appelées orbitales.

1 – LES METHODES *AB INITIO*

Les **méthodes *ab initio*** sont basées sur des modèles orbitales. Toutefois, elles ne comportent des approximations que sur l'expression des orbitales et des fonctions modèles mais pas sur l'expression de l'opérateur hamiltonien électronique. Dans ces méthodes, tous les développements conduisant à l'expression de l'énergie électronique sont explicités.

1.1 – La méthode Hartree-Fock

Il s'agit de considérer que la fonction d'onde totale peut s'écrire sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques:

$$\prod_i F_i(i)$$

Chaque fonction F_i s'écrit sous la forme:

$$F_i = \varphi_i \cdot \sigma_i$$

où φ_i est une fonction des coordonnées d'espace et σ_i une fonction de spin. Pour tenir compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde, on l'exprime sous la forme d'un **déterminant de Slater** noté conventionnellement:

$$\Psi_{el} = |F_1 F_2 \dots F_n| \quad n=n_{el}$$

On se base sur le **théorème des variations** pour déterminer la fonction d'onde électronique optimale. Le problème consiste à chercher les meilleures orbitales orthonormées φ_i qui minimisent l'énergie E (E devant tendre par valeurs positives vers l'énergie électronique de l'état fondamental). La minimisation de E conduit à substituer à l'opérateur hamiltonien polyélectronique un opérateur monoélectronique, appelé **opérateur de Fock**, F . Il représente l'opérateur décrivant un électron dans le champ électrostatique moyen dû aux autres particules (électrons et noyaux). Finalement, on aboutit aux **équations canoniques de Hartree-Fock**:

$$F(\gamma) \varphi_i(\gamma) = \varepsilon_i \cdot \varphi_i(\gamma) \quad \gamma = 1, 2, \dots, n_{el}.$$

En fait il s'agit d'une pseudo équation aux valeurs propres, l'opérateur $F(\gamma)$ est lui-même fonction des orbitales $\varphi_i(\gamma)$. Il faut utiliser un procédé itératif: on part d'un jeu d'orbitales d'essai $\varphi^0(\gamma)$ permettant de construire $F^1(\gamma)$ dont les nouvelles fonctions propres sont $\varphi^1(\gamma)$. Celles-ci vont permettre de construire $F^2(\gamma)$... On procède ainsi jusqu'à ce que les $F(\gamma)$, ε_i et $\varphi_i(\gamma)$ varient de manière négligeable entre deux itérations successives. L'autocohérence est alors atteinte: la solution est stationnaire au sens du théorème des variations. En général, on obtient un minimum correspondant aux meilleurs ε_i et $\varphi_i(\gamma)$. Cette méthode est aussi appelée **méthode du champ autocohérent SCF** (Self Consistent Field).

Roothaan a proposé en 1959 de développer les orbitales moléculaires (OM) $\varphi_i(\gamma)$ sur une base de fonctions $\chi_p(\gamma)$ jouant en général le rôle d'orbitales atomiques des atomes constituant la molécule:

$$\varphi_i(\gamma) = \sum_p c_{pi} \chi_p(\gamma) \quad (3)$$

Il s'agit de la **théorie MO-LCAO** (Molecular Orbital-Linear Combination of Atomic Orbital), les coefficients c_{pi} sont les paramètres variationnels.

L'énergie obtenue dans le modèle Hartree-Fock (E_{HF}) est cependant légèrement supérieure à l'énergie exacte non relativiste; on appelle **énergie de corrélation** la différence. Ceci tient à ce que les mouvements des électrons sont traités quasi indépendamment, chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les autres électrons. Pour une meilleure description, il faut introduire un supplément de corrélation du mouvement des électrons.

1.2 – Les méthodes monoréférences

La méthode Hartree-Fock (HF) ne tient compte que partiellement des interactions entre électrons, par exemple rien n'interdit que deux électrons de spin opposés occupent simultanément la même position dans l'espace. Les OM virtuelles issues du calcul HF présentent des propriétés nodales plus grandes que les OM occupées, on peut les utiliser pour favoriser les situations où les électrons s'évitent. Pour cela, on génère **des configurations**

excitées depuis la configuration fondamentale. La fonction d'onde électronique exacte peut être approchée par une combinaison linéaire de ces configurations:

$$\begin{aligned}\Psi &= \sum_s c_s \Psi_s \\ &= c_0 \Psi_0 + \sum_{i,a} c_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij,ab} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots\end{aligned}\quad (4)$$

Partant du déterminant de Slater Ψ_0 issu du calcul HF et décrivant l'état fondamental, on construit les configurations mono-excitées Ψ_i^a en substituant la spin-orbitale occupée F_i par la spin-orbitale virtuelle F_a . On procède de même pour générer les configurations di-excitées Ψ_{ij}^{ab} , tri-excitées Ψ_{ijk}^{abc} , ... avec la restriction $i < j < k \dots < n_e$, $a < b < c \dots$

La méthode d'Interaction de Configurations (IC) consiste à déterminer par une approche variationnelle les coefficients c_s qui minimisent la valeur de l'énergie. On aboutit à un système d'équations linéaires homogènes appelé **équation séculaire**:

$$\sum_s c_s (H_{st} - E S_{st}) = 0 \quad t = 0, 1, 2, \dots$$

où H_{st} et S_{st} sont des éléments de matrice tels que:

$$H_{st} = \langle \Psi_s | H | \Psi_t \rangle \quad S_{st} = \langle \Psi_s | \Psi_t \rangle$$

Résoudre ce système implique la diagonalisation de matrices carrées dont la taille est égale au nombre de configurations incluses dans la fonction d'onde. Or, même pour un petit nombre d'électrons, le nombre de configurations devient vite gigantesque et le calcul se heurte aux difficultés pratiques qu'il y a à diagonaliser une matrice comportant plusieurs milliers de lignes et de colonnes. Il devient alors indispensable de ne procéder qu'à une interaction de configurations limitée aux configurations les plus importantes, on réalise alors une **IC tronquée**.

Historiquement, la première approximation utilisée de manière systématique fut de restreindre les configurations excitées aux simples et doubles. La méthode dite **CISD** (Configuration Interaction with Single and Double) corrige très largement et dans la plupart des cas les erreurs faites au niveau Hartree-Fock. Elle souffre cependant d'une importante limitation qui affecte toute les méthodes d'IC tronquées: la mauvaise dépendance de l'énergie par rapport au nombre d'électrons (problème de "**size consistency**"). De nouvelles méthodes d'interaction de configurations ont été introduites qui restaurent la proportionnalité entre énergie et nombre d'électrons mais au prix de la perte du caractère variationnel (l'énergie calculée peut être plus basse que l'énergie exacte).

Le modèle Coupled Cluster (CC) introduit en chimie quantique par Cizek (1966) propose d'incorporer les configurations excitées de manière multiplicative (exponentielle) plutôt qu'additive. L'équation fondamentale est:

$$\Psi = e^T \Psi_0 \quad (5)$$

où l'opérateur T s'écrit:

$$T \equiv T_1 + T_2 + T_3 + \dots \quad \text{avec } T_1 = \sum_{i,a} a_i^a t_i^a ; T_2 = \sum_{ij,ab} a_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} \dots$$

L'action de l'opérateur de mono-excitation t_i^a sur Ψ_0 génère la configuration excitée Ψ_1^a , de même t_{ij}^{ab} génère la configuration di-excitée Ψ_{ij}^{ab} ... En effectuant un développement de Taylor de l'exponentielle e^T , on peut aisément démontrer l'équivalence entre l'équation (5) et l'écriture de la fonction d'onde d'interaction de configuration (4) (à la condition que $c_0 = 1$). Cela permet également d'expliciter les relations existant entre les coefficients d'IC, c_1^a , c_{ij}^{ab} ..., et les coefficients a_1^a , a_{ij}^{ab} ...

Le modèle CC ne s'attache pas à déterminer l'énergie électronique totale mais uniquement l'énergie de corrélation. Pour cela, il utilise une normalisation intermédiaire ("**intermediate normalization**") de la fonction d'onde d'IC:

$$\langle \Psi | \Psi_0 \rangle = 1$$

Si l'on multiplie la relation:

$$(H - E_{\text{HF}}) |\Psi\rangle = E_{\text{corr.}} |\Psi\rangle \quad (6)$$

de chaque côté par $\langle \Psi_0 |$, on montre aisément que l'énergie de corrélation s'écrit:

$$E_{\text{corr.}} = \sum_{ij,ab} c_{ij}^{ab} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{ij}^{ab} \rangle$$

L'énergie de corrélation ne dépend explicitement que des coefficients de double excitation, cependant cela ne signifie pas que les configurations di-excitées suffisent seules à décrire la fonction d'onde exacte. En effet, multiplier l'équation (6) par $\langle \Psi_1^a |$, $\langle \Psi_{ij}^{ab} |$ etc, fait apparaître un système d'équations couplant les coefficients c_1^a , c_{ij}^{ab} ... et qu'il faut résoudre pour déterminer l'énergie de corrélation.

Quelle que soit l'extension de l'opérateur T , la méthode demeure "size consistent" et usuellement on se limite au cas où $T = T_1 + T_2$. La méthode porte alors le nom de **CCSD** (Coupled Cluster with Single and Double) et introduit non seulement les configurations mono et di-excitées, mais également une partie des configurations excitées supérieures générées par l'exponentielle de T (le développement de Taylor conduit par exemple aux termes $T_1 \cdot T_2$, $(T_2)^2$, $T_1 \cdot (T_2)^2$...). Le système d'équations ne fait alors intervenir que les coefficients des simples et doubles excitations.

La méthode d'**interaction de configuration quadratique QCISD** (Quadratic Interaction Configuration with Single and Double) peut être considérée comme une forme simplifiée de la méthode CCSD. Ces deux méthodes ne tiennent compte que partiellement de la contribution parfois importante des triples excitations. Celle-ci peut être incluse de manière non itérative (perturbative), les méthodes sont alors renommées CCSD(T) et QCISD(T).

1.3 – Les méthodes multiconfigurationnelles

La pratique décrite ci-dessus consiste en deux calculs distincts et successifs, le premier servant à déterminer les orbitales moléculaires et le second à définir le poids des configurations dans la fonction d'onde constituée d'une combinaison de déterminants de Slater. On peut évidemment penser à faire ces deux calculs simultanément, ce qui présente souvent l'avantage de conduire à un minimum de l'énergie sensiblement meilleur. **Les méthodes multiconfigurationnelles SCF (MCSCF)** se proposent de déterminer par une approche variationnelle les coefficients qui pondèrent les configurations et ceux qui interviennent dans le développement des OM (3). On peut ainsi mettre au point un formalisme général sensiblement plus complexe que le formalisme Hartree-Fock SCF mais qui a l'avantage de conduire immédiatement à une fonction d'onde qui prend en compte la corrélation électronique.

La fonction d'onde MCSCF s'écrit donc comme une combinaison linéaire de configurations:

$$\Psi = \sum_S c_S \Psi_S$$

mais la limite de cette méthode apparaît rapidement. Pour ne pas avoir à traiter un problème comportant un nombre trop élevé de coefficients inconnus, il est indispensable de limiter considérablement le nombre de configurations. La qualité de la fonction d'onde dépend bien sûr de la taille de la base de configurations et du choix des OM. Parmi toutes les méthodes développées, **la méthode CASSCF (Complet Active Space SCF)** proposée par Roos (1987) tend à s'imposer comme un standard. CASSCF signifie que la fonction d'onde sera développée sur un ensemble complet de configurations correspondant à toutes les excitations possibles dans un ensemble d'orbitales dites actives. L'ensemble des orbitales moléculaires est ainsi partagé en trois groupes:

- les **orbitales inactives** ou **orbitales de coeur**: les OM les plus profondes (par exemple les couches internes) qui seront toujours doublement occupées
- les **orbitales actives**: les OM qui sont susceptibles de jouer un rôle important dans le phénomène physique étudié (par exemple une orbitale de liaison liante occupée et l'orbitale antiliante correspondante)
- les **orbitales virtuelles**: les OM qui ne seront jamais occupées

La fonction d'onde CASSCF représente donc une IC complète (totale) pour un espace actif donné, la méthode est donc "size consistent". Le nombre d'orbitales actives est toutefois toujours limité, en général aux orbitales de valence (**CAS de valence**), et le pourcentage de l'énergie de corrélation recueillie est toujours assez faible. En fait, on peut considérer cette

méthode comme faite pour définir des OM bien adaptées pour toutes les situations moléculaires.

L'étape suivante doit permettre de prendre en compte la corrélation dans l'espace externe (les orbitales virtuelles). Une approche possible est d'utiliser la méthode conventionnelle d'interaction de configuration avec pour référence la fonction multiconfigurationnelle MCSCF. On construit de nouvelles configurations par excitation électronique des orbitales occupées de la fonction multiconfigurationnelle vers les orbitales virtuelles. On a bien une fonction d'onde d'interaction de configurations mais avec plusieurs références (les configurations MCSCF). Dans le cas habituel, on limite les excitations aux simples et aux doubles. La méthode porte le nom de **multiréférence CI** (MRCI). Les coefficients d'IC sont déterminés variationnellement et l'on récupère ainsi une grande partie de l'énergie de corrélation exacte. Cependant, cette approche est limitée à des systèmes moléculaires de petite taille et comme toutes les IC tronquées, la méthode MRCI n'est pas "size consistent". Plusieurs techniques ont été introduites par la suite pour corriger ce défaut, la plus répandue est due à Davidson.

2 – LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

La fonction d'onde électronique d'une molécule composée de n électrons dépend de $3n$ coordonnées d'espace et de n coordonnées de spin. L'énergie pouvant être développée en termes d'intégrales sur seulement six coordonnées spatiales, en un sens, la fonction d'onde semble contenir plus d'informations que nécessaire. Cela a motivé d'importantes recherches pour trouver des fonctions dépendant de moins de variables que la fonction d'onde mais qui permettent de calculer l'énergie et d'autres propriétés. En 1964, Hohenberg et Kohn ont démontré que toutes les propriétés d'un système moléculaire dans son état fondamental (énergie, fonction d'onde ...) sont complètement déterminées par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, fonction de seulement trois variables. Formellement, l'énergie E apparaît comme une **fonctionnelle de la densité**. Rappelons que par les approches traditionnelles de la chimie quantique on détermine d'abord la fonction d'onde Ψ puis on en déduit la densité électronique ρ par intégration.

Cependant, **le théorème de Hohenberg et Kohn** ne dit pas comment calculer E à partir de ρ ou comment calculer ρ sans préalablement déterminer Ψ . Une clé est donnée par **Kohn et Sham** (1965) qui ont étendu à la densité le principe variationnel. D'autre part, ils posent qu'à tout système réel on peut toujours faire correspondre un système fictif d'électrons

indépendants de même densité électronique $\rho(r)$. Dans ce cas, l'énergie électronique exacte d'une molécule de n électrons dans son état fondamental est donnée par la relation:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(1) | \Delta_1 | \varphi_i(1) \rangle - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{r_{1\alpha}} dv_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1) \rho(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho] \quad (7)$$

où l'**énergie d'échange-corrélation** $E_{xc}[\rho]$ est une fonctionnelle de ρ qui sera discutée par la suite et les φ_i sont les **orbitales Kohn-Sham**. La densité électronique exacte peut être déterminée à partir des φ_i :

$$\rho = \sum_{i=1}^n n_i |\varphi_i|^2 \quad (8)$$

tandis que les orbitales Kohn-Sham sont obtenues par résolution de l'équation monoélectronique:

$$F_{KS}(1) \varphi_i(1) = \varepsilon_{i,KS} \cdot \varphi_i(1) \quad (9)$$

L'**opérateur Kohn-Sham** F_{KS} est similaire à l'opérateur de Fock sauf que l'opérateur d'échange est remplacé par le **potentiel d'échange-corrélation** V_{xc} dérivant de $E_{xc}[\rho]$.

De même que l'équation canonique de Hartree-Fock, (9) est une pseudo équation aux valeurs propres et on utilise une procédure itérative pour la résoudre. On part d'une densité ρ d'essai permettant d'établir un opérateur F_{KS} initial dont les fonctions propres sont les orbitales Kohn-Sham φ_i (afin de résoudre (9), on exprime généralement les φ_i sur une base de fonctions prédéterminées χ_p). En injectant ces orbitales dans l'équation (8), on obtient une nouvelle densité électronique ρ permettant de construire le nouvel opérateur F_{KS} avec de nouvelles fonctions propres φ_i et ainsi de suite. Lorsque l'autocohérence est atteinte (ρ varie de manière négligeable entre deux itérations successives), l'énergie E est calculée à partir de l'équation (7) en utilisant la densité ρ et les orbitales φ_i convergées.

Jusqu'ici on a négligé un inconvénient majeur de la méthode: personne ne connaît la forme exacte de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. L'énergie d'échange-corrélation rassemble les contributions liées aux effets d'échange et de corrélation. Le problème se ramène à trouver une expression approchée pour les évaluer à partir de la densité ρ . Les recherches sur la formulation des termes d'échange $E_x[\rho]$ et de corrélation $E_c[\rho]$ ont engendré plusieurs méthodes que l'on peut classer en trois catégories:

- **les méthodes locales** issues de l'approximation **LDA** (Local Density Approximation) pour lesquelles E_{xc} ne dépend que de la densité électronique locale (par exemple la méthode X_{α})

- **les méthodes non-locales** issues de l'approximation **GGA** (Generalized Gradient Approximation) pour lesquelles E_{XC} dépend également du gradient de la densité (par exemple les méthodes BLYP, BP86)

- **les méthodes hybrides** qui sont des méthodes non-locales pour lesquelles une partie de l'échange de Slater est substitué par le terme d'échange exact Hartree-Fock (par exemple les méthodes BH&HLYP, B3LYP, B3PW91)

Enfin, il faut souligner que les difficultés liées à la détermination de la fonctionnelle exacte $E_{XC}[\rho]$ sont comparables à celles consécutives à la résolution exacte de l'équation de Schrödinger. Le succès grandissant des **méthodes DFT** tient d'une part au volume des calculs qu'elles demandent, beaucoup plus réduit que dans les méthodes *ab initio*, ce qui les rend précieuses pour l'étude de systèmes comportant un grand nombre d'électrons. Elles présentent d'autre part l'avantage de prendre en compte, au moins partiellement, les effets de la corrélation électronique. L'application de ce type de méthodes paramétrées doit toujours être validée à posteriori.

3 – LES BASES DE FONCTIONS

Les traitements mathématiques induits par la résolution de l'équation de Schrödinger électronique ou des équations Kohn-Sham nécessitent par commodité de développer les orbitales φ_j sur une base de fonctions choisies et fixées χ_p . Dans un cas général, pour représenter une fonction des trois coordonnées de l'électron, on devrait normalement utiliser un très grand nombre de termes dans le développement afin que la fonction φ_j soit correctement décrite. C'est uniquement parce que l'on suppose à l'avance que l'orbitale φ_j ne prendra des valeurs importantes qu'au voisinage des atomes ou entre les atomes sur les liaisons chimiques que l'on peut espérer utiliser un nombre beaucoup plus restreint de fonctions de base. A condition toutefois de choisir pour base des fonctions χ_p appropriées. On utilise en général des fonctions décrivant les orbitales des différents atomes de la molécule.

Les **fonctions de Slater** (STO) qui sont dérivées des solutions exactes pour l'atome d'hydrogène ont été le premier type de fonctions utilisées couramment pour les calculs moléculaires. Cependant celles-ci ne sont pas appropriées pour un calcul rapide des intégrales bi-centriques, on leur préférera les **fonctions gaussiennes** (GTF):

$$G(x,y,z) = N x^i y^j z^k \exp(-\alpha r^2) \quad (10)$$

où $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Ces fonctions présentent un avantage évident: le calcul des intégrales bi-centriques peut se faire analytiquement. En revanche, elles ont le désavantage d'être moins bien

adaptées à la description de la forme des orbitales atomiques près des noyaux et il faut donc plusieurs fonctions gaussiennes pour obtenir la même précision qu'avec une seule fonction de Slater. Une base est définie par ses **fonctions primitives** du type de l'équation (10), c'est-à-dire par un ensemble d'exposants α et de puissances i, j et k . Si $i + j + k = 0$: la fonction est de type s, si $i + j + k = 1$: la fonction est de type p et si $i + j + k = 2$: la fonction est de type d. Les exposants α sont généralement déterminés en optimisant l'énergie de l'atome.

Ainsi qu'il a été dit, il faut plusieurs primitives pour représenter une fonction de Slater. Toute combinaison linéaire de primitives établie à cette effet est appelée **contraction**.

$$\chi_p(x,y,z) = \sum_k a_k G_k(x,y,z)$$

Le choix le plus simple consiste à prendre une contraction pour décrire chaque orbitale atomique, on construit alors des **bases minimales** ou **simple zeta**. Cependant, ces bases ont beaucoup de défauts comme leur incapacité à décrire convenablement l'anisotropie des distributions de charges. On leur préférera les bases dites **double** ou **triple zeta**: on utilise respectivement deux ou trois contractions pour chaque orbitale atomique. Cela permet à la fonction φ_i de s'adapter au mieux en se contractant ou en se gonflant du fait de la meilleure flexibilité de la partie radiale de la base. Une série de bases dites "**split valence**" ont été développées par la suite. Les orbitales de valence sont dans ce cas décrites par plus de contractions que les orbitales de coeur, elles ont donc plus de poids dans les calculs de structure électronique.

Les bases présentées ci-dessus peuvent également être augmentées, et c'est souvent le cas, avec des fonctions de **polarisation** ou **diffuses**. Les fonctions de polarisation correspondent à des fonctions primitives dont le moment angulaire est plus grand que le maximum correspondant aux orbitales occupées de l'atome (par exemple des orbitales p pour H, des orbitales d pour C ...). Elles conduisent à une meilleure répartition des charges et sont nécessaires en particulier pour traiter la corrélation électronique. Les fonctions diffuses sont quant à elles indispensables pour décrire les liaisons faibles et dans les calculs d'affinité électronique. Elles privilégient les situations où le nuage électronique est étendu: ce sont des gaussiennes ayant un faible exposant et donc faiblement décroissantes avec la distance r . On attire l'attention sur le fait que l'addition de fonctions de polarisation ou diffuses augmente sensiblement les temps de calcul.

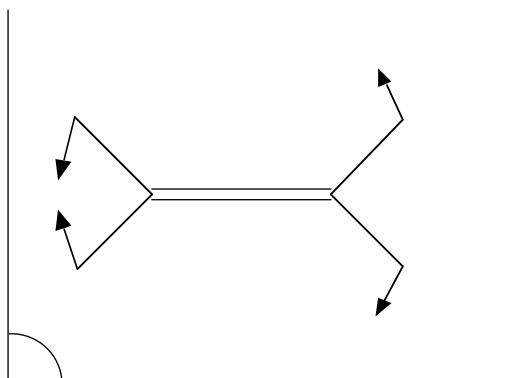
La nomenclature des bases de fonctions gaussiennes reflète la qualité de la base. Plusieurs types de notations sont utilisés, nous n'en présentons que quelques-uns. Le groupe de Pople a développé à partir de 1980 une série de bases "split valence" connues sous l'acronyme n-ijG (ou n-ijkG). Cette notation symbolique s'interprète comme suit: chaque orbitale de coeur est représentée par une contraction de n primitives et chaque orbitale de valence par deux (ou trois) contractions composées respectivement de i et j (et k) primitives.

Des fonctions de polarisation peuvent être ajoutées sur les atomes lourds seulement, la base s'écrit $n\text{-ijG}^*$ ($n\text{-ijkG}^*$), ou sur tous les atomes, la base s'écrit $n\text{-ijG}^{**}$ ($n\text{-ijkG}^{**}$). L'addition de fonctions diffuses sur les atomes lourds se note $n\text{-ij+G}$ ($n\text{-ijk+G}$) et si l'on en ajoute également sur les atomes d'hydrogène, la notation devient $n\text{-ij++G}$ ($n\text{-ijk++G}$). Les bases "correlation consistent" introduites par Dunning (1989) ont pour atout d'avoir été optimisées par des calculs faisant intervenir la corrélation électronique (elles sont adaptées aux méthodes corrélées). Ces bases également "split valence" sont notées cc-pVXZ où le X indique si la base est de valence double (D), triple (T), quadruple (Q) ... zeta. Le caractère p indique que ces bases de fonctions sont par nature polarisées, l'ajout de fonctions diffuses ne peut être réalisé que sur l'ensemble des atomes (aug-cc-pVXZ).

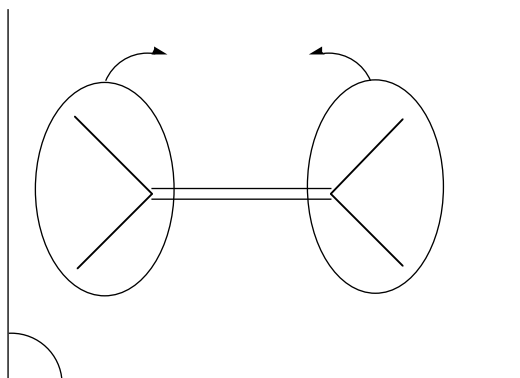
ANNEXE B

Quelques Précisions sur les Modes de Vibration

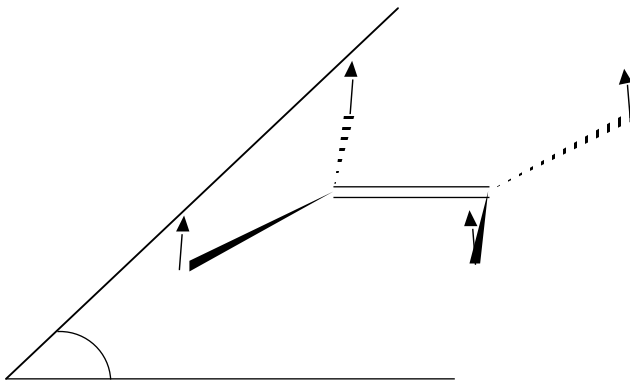
Afin de rendre plus compréhensible (pour les non spécialistes) les modes de vibration des différentes espèces BC_2H_n , nous avons illustré ici quelques modes du spectre de la molécule d'éthylène:



Cisaillement antisymétrique des groupes CH_2 .



Balancement dans le plan des groupes CH_2 .



Balancement hors du plan des groupes CH₂.

ANNEXE C

Articles Parus

Theoretical study of structures, energetics and vibrational properties of BC_2H_3 species

N. Galland, Y. Hannachi, D.V. Lanzisera, L. Andrews, *Chem. Phys.* **230** (1998) 143-151.

Theoretical study of structures, energetics and vibrational properties of BC_2H_5 species

N. Galland, Y. Hannachi, D.V. Lanzisera, L. Andrews, *Chem. Phys.* **255** (2000) 205-215.

Observation of Borirene from Crossed Beam Reaction of Boron Atoms with Ethylene

N. Balucani, O. Asvany, Y.T. Lee, R.I. Kaiser, N. Galland, Y. Hannachi,
J. Am. Chem. Soc. **122** (2000) 11234-11235.

Gas-Phase Detection of the $HBCC$ ($X^1\Sigma$) Molecule: A Combined Crossed Beam and Computational Study of the B (2P) + C_2H_2 ($^1\Sigma_g^+$) Reaction

N. Balucani, O. Asvany, Y.T. Lee, R.I. Kaiser, N. Galland, M.T. Rayez, Y. Hannachi,
J. Comput. Chem. **22** (2001) 1359-1365.

Theoretical study of structures, energetics and vibrational properties of BC_2H_3 species

Nicolas Galland^a, Yacine Hannachi^{a,*}, Dominick V. Lanzisera^b, Lester Andrews^b

^a *Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (CNRS UMR 5803), Université Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex, France*

^b *University of Virginia, Department of Chemistry, McCormick Rd, Charlottesville, VA 22901, USA*

Received 12 December 1997

Abstract

Theoretical study using self-consistent field (SCF), hybrid density functional theory (B3LYP) and quadratic configuration interaction including single and double excitations (QCISD) with the Dunning correlation consistent polarized valence double zeta (cc-pVDZ) basis set have been used to examine the structures and vibrational properties of the singlet species with BC_2H_3 stoichiometry. Relative stabilities are estimated at the CCSD(T)/cc-pVTZ level using QCISD/cc-pVDZ optimized geometries. Five species corresponding to different nuclear arrangements have been studied. The absolute minimum corresponds to the 2π aromatic borirene molecule (HBC_2H_2 with a BC_2 ring). Ethynylborane (H_2BCCH , C_{2v}) and borallene (H_2CCBH , C_{2v}) are respectively 6.4 and 24.3 kcal/mol higher. Vinylborine (C_2H_3B , C_s) and H_2CBCH (C_{2v}) are much less stable, 46.2 and 49.1 kcal/mol respectively higher than borirene. The calculated vibrational spectra agree with experiment and confirm the infrared matrix characterization of the three most stable species. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Ab initio; Organoboranes; BC_2H_3 isomers; Vibrational spectra

1. Introduction

Matrix isolation technique coupled with laser ablation of refractory material has proved to be an efficient way to produce and trap new species with interesting bonding properties. A large number of boron containing species have been formed and characterized by electron spin resonance (ESR) or by infrared absorption (IR) spectroscopy [1–12]. Reactions of laser ablated boron atoms with CH_4 and

C_2H_2 produced new small organoboranes species which have been characterized by infrared spectroscopy [9–12]. *Ab initio* calculated vibrational spectra have been very useful in the assignment of the observed IR bands [12–14].

In the reaction of boron with ethylene, which is under experimental investigation [15,16], several channels have to be considered. The main ones are the boron insertion into a C-H bond and the boron addition on the C-C bond. Largos and Barrientos predicted the CH insertion product and the borirane radical to be 58.9 and 44.6 kcal/mol respectively more stable than $B + C_2H_4$ ground state [17]. The last value is in agreement with a coupled cluster

* Corresponding author. E-mail: hannachi@frbdx11.cribx1.u-bordeaux.fr

(CC) study on the borirane radical which is predicted to be 42.3 kcal/mol more stable than separate C_2H_4 and boron atom [18]. The use of “hot” boron atoms (laser ablated) and the exoenergeticity of the primary reactions make further sequences very likely to occur. Many secondary reaction product species can then be formed. The large number of possible products makes identification of all the species present in matrix a challenging task.

In the reaction of boron with C_2H_2 , three HBC_2 secondary product species have been observed [13]. They are HBCC and HCCB (both $C_{\infty v}$, $^1\Sigma^+$) and HBC_2 (C_{2v} , 2A_1). Furthermore, H_2CBH (C_{2v}) was one of the major species in the $B + CH_4$ reaction [10]. One, therefore, expects BC_2H_3 stoichiometry species to be present in matrix after exothermic $B + C_2H_4$ reactions.

In this paper the calculated structures, energetics and vibrational spectra obtained for closed shell species with BC_2H_3 stoichiometry are presented and discussed. Five structures corresponding to different nuclear arrangements have been considered. To our knowledge only the borirene molecule has been the subject of previous theoretical study [11,12,19–24]. This was motivated by the aromaticity of borirene as first predicted by Volpin et al. [19] and later discussed and quantified by Schleyer et al. [21–23]. The only reported structure and vibrational frequencies at correlated level is that of Andrews et al. at the MP2/DZP level [11,12] for borirene, but no comparison with other possible isomers has been reported. The general method and the choice of basis functions are discussed below; the energetics, structures and vibrational spectra are presented and discussed.

2. Computational methods

Rapid scan of the singlet spin multiplicity potential energy hypersurface of the BC_2H_3 system has been performed at the self-consistent field (SCF) level of theory with the correlation consistent polarized valence double zeta (cc-pVDZ) basis set of Dunning and co-workers [25]. Based on their relative stability five structures corresponding to different nuclear arrangements have been selected. The structures, energetics and vibrational spectra are then recalculated with more sophisticated methods,

namely a density functional based approach, B3LYP (Becke three parameters functional [26] and the non-local transformed correlation correction of Lee, Yang and Parr [27], as described in Ref. [28]) and the quadratic configuration interaction including single and double excitations (QCISD) [29] with same basis set. Previous study showed that B3LYP (in conjunction with basis set of polarized double- ζ quality as cc-pVDZ or higher) gives harmonic vibrational frequencies in good agreement with those computed at the CCSD(T) level and with experiment [28,30]. Relative energies are refined at the CCSD/cc-pVTZ and CCSD(T)/cc-pVTZ levels [31,32,25] using QCISD/cc-pVDZ optimized geometries. Zero point vibrational energy (ZPE) correction to the energies is used without any scaling at its corresponding level. For CC energies, we used the B3LYP/cc-pVDZ ZPE corrections.

Geometries have been optimized at all levels by means of the gradient technique. Harmonic vibrational frequencies were evaluated using either analytical second derivative (SCF and DFT) or by two-sided finite differences of analytical gradients (QCISD). For the CC and QCI calculations the core electrons have been frozen. Unless otherwise noted, the Q_1 diagnostic of Lee and co-workers [33] is smaller than 0.02 showing that multiconfiguration based approach is not necessary to get reliable theoretical data. All calculations have been carried out with the Gaussian94 program [34].

3. Results

The energetics study will be presented and discussed in Section 3.1 while the optimized structures, calculated vibrational frequencies and IR intensities for each species will be presented in Section 3.2.

3.1. Energetics

Table 1 reports relative stabilities estimated at different levels of theory. The most stable species is the 2π aromatic borirene molecule. Ethynylborane (H_2BCCH) and borallene (H_2CCBH) are next, respectively 6.4 and 24.3 kcal/mol less stable at the CCSD(T) level. Vinylborine and H_2CBCH are much

Table 1
Relative stabilities (kcal/mol) calculated at different levels of theory

	SCF ^(a)	B3LYP ^(a)	QCISD ^(a)	CCSD ^(b)	CCSD(T) ^(b)
Borirene					
ΔE ^(c)	0	0	0	0	0
$\Delta E'$ ^(d)	0	0	0	0	0
Ethynylborane					
ΔE	8.9	10.0	7.8	8.7	8.4
$\Delta E'$	6.8	8.0	5.6	6.7	6.4
Borallene					
ΔE	29.8	23.8	25.1	26.6	25.3
$\Delta E'$	28.8	22.8	23.9	25.6	24.3
Vinylborine					
ΔE	44.3	50.3	41.9	45.5	46.1
$\Delta E'$	44.7	50.5	42.1	45.7	46.2
H ₂ CBCH					
ΔE	63.5	51.4	52.6	55.2	50.3
$\Delta E'$	61.7	50.3	51.3	54.0	49.1

^(a) Using cc-pVDZ basis set. ^(b) Using cc-pVTZ basis set at the QCISD/cc-pVDZ optimized geometry. ^(c) Relative energy ΔE .

^(d) Relative energy including unscaled zero point vibrational energy correction ($\Delta E + \Delta ZPE$); CCSD and CCSD(T) energies are corrected using B3LYP/cc-pVDZ vibrational frequencies.

higher in energy. They are 21.9 and 24.8 kcal/mol respectively higher than borallene.

It is surprising that SCF relative stabilities are not that bad compared to CCSD(T) values except for H₂CBCH molecule for which electron correlation is essential. Indeed, Q₁ value for this molecule, 0.045, is way larger than the acceptable value of 0.02 recommended by Lee and co-workers [33]. It is clear that H₂CBCH is not well described by independent electron models. Note that H₂CBCH is predicted at all levels to be the highest energy molecule, except B3LYP which suggests that it is isoenergetic with vinylborine. When traditional *ab initio* methods are used, the energy difference between vinylborane and H₂CBCH is reduced from SCF to CCSD(T). It gets as low as 2.9 kcal/mol at the highest level.

The five species studied here are relatively stable on the energy hypersurface. The highest energy species (H₂CBCH) is predicted at the CCSD(T) level 47.3 kcal/mol more stable than separate BH and C₂H₂. Reaction (1):



is exoenergetic for borirene, ethynylborane and borallene by 33.4, 27.0, and 9.1 kcal/mol respectively while it is endoenergetic for vinylborine and H₂CBCH by 12.9 and 15.8 kcal/mol respectively at the CCSD(T) level.

3.2. Structures and vibrational properties

The five BC₂H₃ species will be described in the order of decreasing stability. Fig. 1 shows the comparison of calculated structure of C₂H₂ and C₂H₄ with experiment [35] which will be helpful in discussing the structures of the BC₂H₃ species.

3.2.1. Borirene

In a previous study, the borirene radical BC₂H₂ (²A₁) has been identified in the reaction of laser

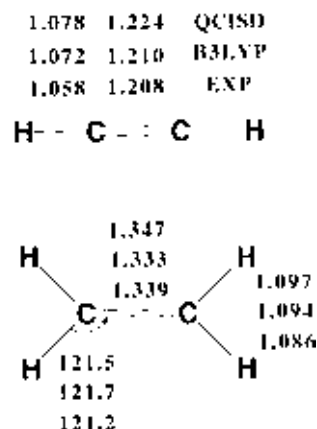


Fig. 1. Comparison of calculated geometrical parameters of C₂H₂ and C₂H₄ with experiment.

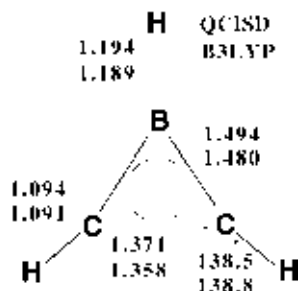
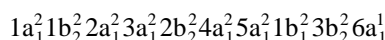
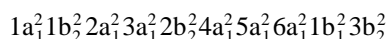


Fig. 2. Calculated geometrical parameters of borirene.

ablated boron atoms with C_2H_2 [12]. Its dominant electron configuration is:



The half occupied molecular orbital (MO) $6a_1$ is located on the boron atom [14]. Adding a hydrogen to the radical species at the boron atom yield the borirene molecule with dominant electron configuration:



where the $6a_1$ MO is now more stable than the $1b_1$ and $3b_2$ MOs.

The optimized geometry for the borirene molecule is shown in Fig. 2. The calculated structural parameters are very close to a previous MP2/DZP study and are remarkably similar to that of the borirene radical [12]. The CC and BC bond lengths are in

good agreement with the 1.380 Å and the 1.45–1.47 Å X-ray values respectively for the substituted borirene ring structure [36,37]. As mentioned previously, the slight elongation of the CC bond as compared to C_2H_4 (Fig. 1) and shortening of the BC bond as compared to that of a typical BC single bond [38,39] provides evidence for delocalisation of the two π electrons among the ring atoms and demonstrates Hückel aromatic behaviour.

Table 2 reports vibrational frequencies and IR intensities calculated at the B3LYP and QCISD levels together with argon matrix observed fundamentals [15]. The smallest calculated vibrational frequency is higher than 600 cm^{-1} showing that the borirene is a rather stable minimum on the potential energy hypersurface as the energetics study showed. The computed vibrational frequencies at the two different levels are close. The changes from B3LYP to QCISD are smaller than 1.4% except for the wagging mode (16 cm^{-1} or about 2.4%), the HCC symmetric deformation (18 cm^{-1} or 2.0%) and the HBC in plane deformation (14 cm^{-1} or 1.8%). The shift from B3LYP to QCISD is not always of the same sign. B3LYP predicts ν_3 , ν_4 , ν_6 , ν_7 and ν_8 modes at higher frequencies than QCISD and the situation is reversed for the remaining modes.

Borirene has a couple of intense IR fundamentals. The agreement between B3LYP and QCISD calculated IR intensities is even more remarkable. The

Table 2

Calculated vibrational frequencies (ν_i in cm^{-1}) and IR intensities (I_i in km/mol) of the borirene molecule (cyclic HBC_2H_2)

	B3LYP		QCISD		Experiment ^(a)	Description ^(b)
	ν_i	I_i	ν_i	I_i		
$\nu_1(A_1)$	3219	3	3261	1		CH_2 s. stretch
ν_2	2747	76	2757	79	2670	BH stretch
ν_3	1547	~ 0	1533	~ 0		ring breath ^(c)
ν_4	1210	47	1205	47	1175	ring deformation ^(d)
ν_5	886	8	904	6		HCC s. deformation
$\nu_6(A_2)$	1023	0	1010	0		twist
$\nu_7(B_1)$	874	40	864	48	833	BCH o. p. deformation
ν_8	673	10	657	14	653	wag
$\nu_9(B_2)$	3193	10	3237	6		CH_2 as. stretch
ν_{10}	1182	18	1198	15	1170	BC_2 as. stretch
ν_{11}	908	19	919	21		HCC as. deformation
ν_{12}	796	5	810	5		HBC in p. deformation

^(a) Ref. [15]. ^(b) Most dominant mode character; s. = symmetric, as. = antisymmetric, in p. = in plane, o. p. = out of plane. ^(c)

This corresponds to BC_2 symmetric stretch coupled symmetrically to CC stretch. ^(d) This corresponds to BC_2 symmetric stretch coupled antisymmetrically to CC stretch.

strongest IR band arises from the BH stretching mode. At the B3LYP level it is located at 2747 cm^{-1} with 76 km/mol IR intensity while it is predicted at 2757 cm^{-1} with 79 km/mol IR intensity at the QCISD level compared to 2670 cm^{-1} observed frequency. The next most intense IR fundamental is ν_4 , corresponding to the ring deformation mode, predicted around 1200 cm^{-1} with a 47 km/mol IR intensity and ν_7 around 870 cm^{-1} with about 40 km/mol corresponding to the out of plane CBH deformation. These two fundamentals are observed at 1175 and 833 cm^{-1} respectively. Three others fundamentals have reasonable IR intensities. ν_8 , ν_{10} and ν_{11} calculated at 673 , 1182 and 908 cm^{-1} (B3LYP) with 10 , 18 and 19 km/mol IR intensities corresponding to the wag, BC_2 antisymmetric stretch and HCC antisymmetric deformation respectively. The two first ones have been observed at 653 and 1170 cm^{-1} . The HCC antisymmetric deformation mode has not been assigned in argon because of overlapping with one fundamental of C_2H_4 . The discrepancy between calculated and observed frequencies is largely due to the neglect of anharmonicity in the calculations. We also have to stress that we are comparing “gas phase” calculated harmonic frequencies with fundamentals observed in argon matrix. Of more importance, the calculated $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ and H/D isotopic shifts (not shown here) are in excellent agreement with the observed shifts [15].

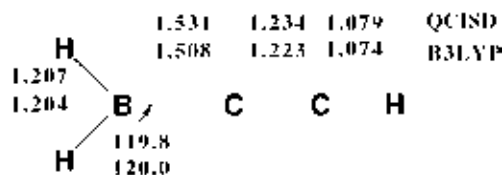
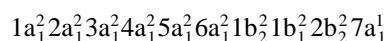


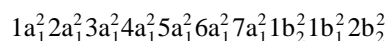
Fig. 3. Calculated geometrical parameters of ethynylborane.

3.2.2. Ethynylborane

Another candidate isomer of BC_2H_3 is ethynylborane (H_2BCCH , C_{2v}). It can be considered as the product of a “hydrogenation” of either HBCCH (C_s) or H_2BCC (C_{2v}) radicals. Flores and Largo have studied both these radical species at the SCF/6-31G** level [14]. The dominant electron configuration of H_2BCC is [14]:



where the half occupied $7a_1$ MO is located at the terminal carbon atom. So adding a hydrogen at the terminal carbon yield the ethynylborane with dominant electron configuration:



The $7a_1$ MO is now lower in energy than the $1b_2$, $1b_1$ and the $2b_2$ MOs. Similarly, adding a hydrogen to HBCCH radical species at the boron impaired electron will also yield H_2BCCH .

The optimized structure of H_2BCCH is shown in Fig. 3. The computed bond lengths are consistent

Table 3

Calculated vibrational frequencies (ν_i in cm^{-1}) and IR intensities (I_i in km/mol) of the ethynylborane molecule (H_2BCCH)

	B3LYP		QCISD		Experiment ^(a)	Description ^(b)
	ν_i	I_i	ν_i	I_i		
$\nu_1(\text{A}_1)$	3464	43	3459	35		CH stretch
ν_2	2594	116	2622	124		BH_2 s. stretch
ν_3	2147	76	2116	85	2058	CC stretch
ν_4	1214	48	1253	73		BH_2 scissor
ν_5	920	27	904	39		BC stretch
$\nu_6(\text{B}_1)$	996	53	1019	70		BH_2 wag
ν_7	792	23	747	22		CCH o. p. deformation
ν_8	269	3	250	4		BCC o. p. deformation
$\nu_9(\text{B}_2)$	2672	105	2703	115	2593	BH_2 as. stretch
ν_{10}	868	15	888	23		BH_2 rock
ν_{11}	620	53	610	46		CCH in p. deformation
ν_{12}	301	2	277	2		BCC in p. deformation

^(a) Ref. [16]. ^(b) Most dominant mode character; s. = symmetric, as. = antisymmetric, in p. = in plane, o. p. = out of plane.

with those of a CC triple bond and a BC single bond. Note, however, a slight elongation of the CC bond as compared to C_2H_2 (Fig. 1) and the slight shortening of the BC bond as compared to a typical BC single bond [38,39] which shows a small degree of delocalisation of the CC π bond perpendicular to the molecular plane on the BC bond.

Table 3 reports the calculated vibrational frequencies and IR intensities for ethynylborane together with observed fundamentals in argon matrix [16]. H_2BCC has six intense IR fundamentals. The strongest bands correspond to the symmetric and antisymmetric BH_2 stretches respectively. At B3LYP level they are located at 2594 and 2672 cm^{-1} with 116 and 105 km/mol IR intensities. The corresponding QCISD values are 2622 and 2703 cm^{-1} (124 and 115 km/mol). The next most intense IR fundamentals are CC stretching, BH_2 scissoring, BH_2 wagging and CCH in plane deformation modes located at the B3LYP level at 2147, 1214, 996 and 620 cm^{-1} with 76, 48, 53 and 53 km/mol respectively. The corresponding QCISD values are 2116, 1253, 1019 and 610 cm^{-1} (85, 73, 70 and 46 km/mol) respectively. The agreement between B3LYP and QCISD is also good although not as good as in the case of borirene. Four other modes have reasonable IR intensities. The only modes with very small IR intensities are the BCC in plane and out of plane deformations (ν_8 and ν_{12}).

Only two fundamentals have been observed in an

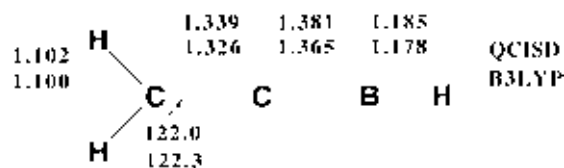


Fig. 4. Calculated geometrical parameters of borallene.

argon matrix [16]. They correspond to the antisymmetric BH_2 and the CC stretch at 2593 and 2058 cm^{-1} , respectively, based on isotopic shifts [16]. The symmetric BH_2 stretch has not been assigned because of the large number of bands in the BH stretching region. As in the case of borirene the calculated $^{11}B/^{10}B$, $^{12}C/^{13}C$ and H/D isotopic shifts for symmetric BH_2 and the CC stretch (not shown here) are in very good agreement with experiment [16].

3.2.3. Borallene

The next candidate is the borallene molecule (H_2CCBH , C_{2v}). Flores and Largo studied the H_2CCB radical (2A_1) at the SCF/6-31G** [14]. The dominant electron configuration of which is:

$$1a_1^2 2a_1^2 3a_1^2 4a_1^2 5a_1^2 1b_2^2 6a_1^2 1b_1^2 2b_2^2 7a_1^1$$

where the $7a_1$ half occupied orbital is located at the boron atom. Adding a hydrogen atom at the boron

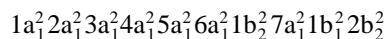
Table 4

Calculated vibrational frequencies (ν_i in cm^{-1}) and IR intensities (I_i in km/mol) of the borallene molecule (H_2CCBH)

	B3LYP		QCISD		Experiment ^(a)	Description ^(b)
	ν_i	I_i	ν_i	I_i		
$\nu_1(A_1)$	3062	37	3118	28		CH_2 s. stretch
ν_2	2861	34	2851	36	2758	BH stretch
ν_3	1952	122	1925	96	1860	CC stretch
ν_4	1461	1	1486	1		CH_2 scissor
ν_5	1112	4	1091	6		BC stretch
$\nu_6(B_1)$	1005	23	994	25		CH_2 wag
ν_7	795	28	784	32		CBH o. p. deformation
ν_8	282	6	263	7		BCC o. p. deformation
$\nu_9(B_2)$	3132	11	3198	9		CH_2 as. stretch
ν_{10}	1045	~ 0	1056	1		CH_2 rock
ν_{11}	576	8	543	8		CBH in p. deformation
ν_{12}	272	10	245	9		BCC in p. deformation

^(a) Ref. [16]. ^(b) Most dominant mode character; s. = symmetric, as. = antisymmetric, in p. = in plane, o. p. = out of plane.

yield the borallene molecule with dominant electron configuration:



where the energy order of some MOs has been changed.

Fig. 4 reports the optimized geometry of borallene obtained at B3LYP and QCISD level. The CC bond length is that of a double bond. Note, however, the small shortening as compared to that of C_2H_4 . The BC bond length is consistent with a BC double bond [40,41].

Table 4 reports the calculated vibrational frequencies and IR intensities of borallene together with observed fundamentals in argon matrix [16]. Borallene has five moderate to intense IR fundamentals. The most intense one corresponds to the CC stretch located at 1952 cm^{-1} with 122 km/mol IR intensity at B3LYP level and at 1925 cm^{-1} with 96 km/mol IR intensity at QCISD level. The next most intense bands corresponds CH_2 symmetric stretch, BH stretch, CH_2 wag and CBH out of plane deformation. They are located at 3062 , 2861 , 1005 and 795 cm^{-1} with 37 , 34 , 23 and 28 km/mol IR intensities at B3LYP level and at 3118 , 2851 , 994 and 784 cm^{-1} with 28 , 36 , 25 and 32 km/mol IR intensities at QCISD level respectively. All the remaining modes have small IR intensities (10 km/mol or less).

The most intense bands ν_2 and ν_3 have been observed in argon at 2758 and 1860 cm^{-1} . The agreement is good taking in account the anharmonicity of the observed bands and the matrix shift. Of more importance, the calculated isotopic shifts (not shown here) are in very good agreement with experiments [16].

3.2.4. Vinylborine

Another possible BC_2H_3 isomer is vinylborine ($CH(B)CH_2$, C_s). Vinylborine can be considered as

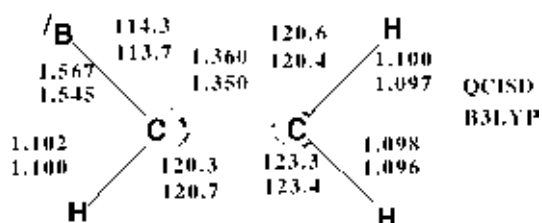


Fig. 5. Calculated geometrical parameters of vinylborine.

Table 5

Calculated vibrational frequencies (ν_i in cm^{-1}) and IR intensities (I_i in km/mol) of the vinylborine molecule (C_2H_3B)

	B3LYP		QCISD		Description ^(a)
	ν_i	I_i	ν_i	I_i	
$\nu_1(A')$	3203	3	3240	5	CH_2 as. stretch
ν_2	3144	2	3183	3	CH stretch
ν_3	3109	6	3145	7	CH_2 s. stretch
ν_4	1617	54	1633	39	CC stretch
ν_5	1421	61	1438	52	CH_2 scissor
ν_6	1285	22	1291	19	CH_2 rock
ν_7	962	48	969	25	CCH in p. deformation
ν_8	930	51	926	88	BC stretch
ν_9	224	15	246	12	BCC in p. deformation
$\nu_{10}(A'')$	1023	11	1021	24	twist
ν_{11}	1019	23	1003	15	CH_2 wag
ν_{12}	432	~ 0	440	~ 0	CCH o. p. deformation

^(a) Most dominant mode character; s. = symmetric, as. = antisymmetric, in p. = in plane, o. p. = out of plane.

an ethylene molecule where one hydrogen atom has been substituted by boron.

Fig. 5 reports the optimized structure of vinylborine. The calculated BC and CC bond lengths are consistent with BC single and CC double bonds. Note, however, the small stretching of the CC bond compared to that of ethylene (Fig. 1). All CH bond lengths are slightly longer compared to that of C_2H_4 except the one located at a trans position with respect to the BC bond which is virtually unchanged.

The vibrational frequencies and IR intensities of vinylborine calculated at B3LYP and QCISD level are reported in Table 5. B3LYP predicts the CH_2 scissors mode to be the most intense fundamental (at 1421 cm^{-1} with 61 km/mol IR intensity) while QCISD predicts the BC stretch to be the most strong IR fundamental (at 926 cm^{-1} with 88 km/mol IR intensity). Both methods agree that there are four moderately intense IR fundamentals corresponding

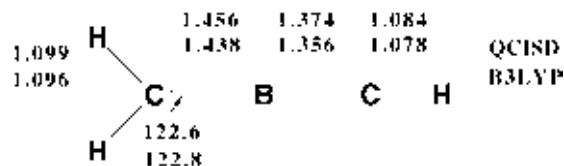


Fig. 6. Calculated geometrical parameters of H_2CBCH .

to the two modes mentioned above, the CC stretch and CCH in plane deformation. They are located at 1617, 1421, 962 and 930 cm^{-1} with 54, 61, 48 and 51 km/mol IR intensities at B3LYP level and at 1633, 1438, 969 and 926 cm^{-1} with 39, 52, 25 and 88 km/mol at the QCISD level. The three CH stretches, and CCH out of plane deformation are predicted at both levels to have small IR intensities. The calculated frequencies for CC and BC stretches are consistent with that of CC double bond and BC single bond as optimized structures already showed.

3.2.5. H_2CBCH

The last considered BC_2H_3 isomer is H_2CBCH molecule (C_{2v}). This is predicted by traditional *ab initio* methods to be the least stable species. As mentioned already, Q_1 diagnostic shows that multi-configurational wave function should be used in order to have reliable theoretical data. However, we feel that B3LYP and QCISD results should be presented in order to have a comparison with other BC_2H_3 isomers.

Fig. 6 reports the optimized structure of H_2CBCH . We first tried to optimize the geometry within C_s symmetry (with BCH angle around 120 degrees in and perpendicular to H_2CB plane) but the structure converged to C_{2v} symmetry. The shortest BC bond is consistent with a double bond [40,41] and the other one is between a double and a single BC bond.

Table 6

Calculated vibrational frequencies (ν_i in cm^{-1}) and IR intensities (I_i in km/mol) of H_2CBCH molecule

	B3LYP		QCISD		Description ^(a)
	ν_i	I_i	ν_i	I_i	
$\nu_1(\text{A}_1)$	3393	10	3395	9	CH stretch
ν_2	3131	3	3158	4	CH_2 s. stretch
ν_3	1806	108	1773	82	BC_2 s. stretch
ν_4	1402	10	1436	11	CH_2 scissor
ν_5	976	2	956	~ 0	BC_2 as. stretch
$\nu_6(\text{B}_1)$	934	15	917	15	CH_2 wag
ν_7	888	5	845	5	HCB o. p. deformation
ν_8	231	5	234	5	BCB o. p. deformation
$\nu_9(\text{B}_2)$	3211	~ 0	3244	1	CH_2 as. stretch
ν_{10}	858	1	878	~ 0	CH_2 rock
ν_{11}	358	70	370	68	HBC in p. deformation
ν_{12}	212	18	199	12	CBC in p. deformation

^(a) Most dominant mode character; s. = symmetric, as. = antisymmetric, in p. = in plane, o. p. = out of plane.

The calculated harmonic vibrational frequencies and IR intensities of H_2CBCH are reported in Table 6. The fundamental which is calculated to be the most intense corresponds to the BC_2 symmetric stretch. It is located at 1806 cm^{-1} with 108 km/mol IR intensity at B3LYP level and at 1773 cm^{-1} with 82 km/mol IR intensity at QCISD level. The next most intense fundamental corresponds to the HBC in plane deformation located at 358 and 370 cm^{-1} with 70 and 68 km/mol at the B3LYP and QCISD levels respectively. The remaining modes have small IR intensities.

4. Discussion and conclusion

Five structures of BC_2H_3 stoichiometry have been studied in this paper. The most stable species is borirene, a 2π aromatic molecule. Ethynylborane and borallene are estimated to be respectively 6.4 and 24.3 kcal/mol less stable. Vinylborane and H_2CBCH are much higher in energy, 21.9 and 24.8 kcal/mol higher than borallene. This contrast with the aluminium-like species. Xie and Schaefer predicted vinylalene to be the most stable AlC_2H_3 structure, 19 and 5.4 kcal/mol , respectively, more stable than aluminirene and ethynylalane [42]. This situation is similar with that of borirane radical which was predicted to be about 40 kcal/mol more stable than $\text{B} + \text{C}_2\text{H}_4$ ground state [17,18] while aluminirane radical is predicted to be higher than $\text{Al} + \text{C}_2\text{H}_4$ ground state [43]. This shows the ability of boron to form stable species with BC_2 ring in contrast to aluminium.

Calculated vibrational spectra, IR intensities and isotopic shifts for the three most stable species agree with matrix isolation experiments [15,16]. This study confirm the identification of borirene, ethynylborane and borallene in an argon matrix.

Acknowledgements

We express our appreciation for the allocation of computer time made available by ‘‘Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique’’ (IDRIS): projects No. 960337 and 970337. National Science Foundation (NSF) and US Air Force Office of Scientific Research support is appreciated.

References

- [1] L. Andrews, T.R. Burkholder, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8554.
- [2] T.R. Burkholder, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 8697.
- [3] P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4910.
- [4] L. Andrews, T.R. Burkholder, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3500.
- [5] L. Andrews, P. Hassanzadeh, T.R. Burkholder, J.M.L. Martin, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 922.
- [6] L.B. Knight, J.O. Herlong, T.J. Kirk, C.A. Arrington, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 5604.
- [7] Y.M. Hamrick, R.J. Van Zee, W. Weltner Jr., W.J. Lauderdale, J.F. Stanton, R.J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2844.
- [8] G.H. Jeong, R. Boucher, K.J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3332.
- [9] P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 9239.
- [10] P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6418.
- [11] J.M.L. Martin, P.R. Taylor, P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2511.
- [12] L. Andrews, P. Hassanzadeh, J.M.L. Martin, P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* 97 (1993) 5839.
- [13] Y. Hannachi, P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6950, and references therein.
- [14] J.R. Flores, A. Largo, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3015.
- [15] D.V. Lanzisera, P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12402.
- [16] L. Andrews, D.V. Lanzisera, P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, to be published.
- [17] A. Largo, C. Barrientos, *Appl. Organomet. Chem.* 10 (1996) 283.
- [18] Y. Hannachi, P. Hassanzadeh, L. Andrews, *Chem. Phys. Lett.* 250 (1996) 421.
- [19] M.E. Volpin, Y.D. Koreshkov, V.G. Dulova, D.N. Kuranow, *Tetrahedron* 18 (1962) 107.
- [20] C.U. Pittman Jr., A. Kress, T.B. Patterson, P. Walton, L.D. Kispert, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 373.
- [21] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J.D. Dill, J.A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589.
- [22] P.H.M. Budzelaar, A.J. Kos, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* 4 (1985) 429.
- [23] P.H.M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2773.
- [24] Y.G. Byun, S. Saebø, C.U. Pittman Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3689.
- [25] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358; T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.
- [26] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [27] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [28] P.J. Stevens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623.
- [29] J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5968.
- [30] J.M.L. Martin, J. El-Yazal, J.P. François, *Mol. Phys.* 86 (1995) 1437; F.J. Devlin, J.W. Finley, P.J. Stevens, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16883; G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3093; M.W. Wong, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 391.
- [31] G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1910; A.C. Scheiner, T.J. Lee, J.E. Rice, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5391. G.E. Scuseria, C.L. Janssen, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 7382;
- [32] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 479; R.J. Bartlett, J.D. Watts, S.A. Kucharski, J. Noga, *Chem. Phys. Lett.* 165 (1990) 513.
- [33] T.J. Lee, A.P. Rendell, P.R. Taylor, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5463.
- [34] Gaussian 94 (Revision D. 1) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, U.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [35] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol. III, D. Van Nostrand Company, New York, 1957.
- [36] J.J. Eisch, B. Shafii, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2526.
- [37] J.J. Eisch, B. Shafii, J.D. Odom, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1847.
- [38] L.V. Vilkov, V.S. Mastruyukov, N.D. Sadova, *Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules*, Mir, Moscow, 1983.
- [39] T. Onak, *Organoborane Chemistry*, Academic Press, New York, 1975, pp. 3–4.
- [40] G. Frenking, H.F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 521.
- [41] C.M. Cook, L.C. Allen, *Organometallics* 1 (1982) 246.
- [42] Y. Xie, H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5393.
- [43] Y. Xie, B.F. Yates, Y. Yamaguchi, H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6163.

Theoretical study of structures, energetics and vibrational properties of BC_2H_5 species

Nicolas Galland^a, Yacine Hannachi^{a,*}, Dominick V. Lanzisera^b,
Lester Andrews^b

^a *Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (CNRS UMR 5803), Université Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex, France*

^b *Department of Chemistry, University of Virginia, McCormick Road, Charlottesville, VA 22901, USA*

Received 31 January 2000

Abstract

Hybrid density functional theory (B3LYP) and quadratic configuration interaction including single and double excitations (QCISD) methods with the Dunning correlation consistent polarized valence double zeta (cc-pVDZ) basis set have been used to examine the structures, vibrational spectra and stabilities of the singlet spin multiplicity molecular species with BC_2H_5 stoichiometry. Six isomers have been located. Total energies, refined at the CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ level, predict vinylborane molecule (H_2BCHCH_2 , C_s) to be the absolute minimum followed by the H_2CBCH_3 molecule (C_s), 2.3 kcal/mol less stable. Borirane ($\text{HB}(\text{CH}_2)_2$, C_{2v} with BC_2 ring) and HBCHCH_3 (C_s) molecules are calculated, respectively, to be 13.5 and 18.5 kcal/mol higher than vinylborane. The $\text{BH}_3:\text{C}_2\text{H}_2$ donor–acceptor complex is found about 42 kcal/mol higher than vinylborane. Ethylborane molecule BCH_2CH_3 , the highest energy isomer, is predicted 45 kcal/mol above the absolute minimum. The calculated vibrational spectra for H_2BCHCH_2 and H_2CBCH_3 agree with the recent matrix isolation experiments and confirm their argon matrix IR characterization. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Ab initio; DFT; Organoboranes; BC_2H_5 isomers; Vibrational spectra

1. Introduction

Small organoborane species can now be “synthesized” and trapped in rare gas matrices for spectroscopic study. Some of these species are obtained by reacting laser-ablated boron atoms with hydrocarbons. Several new molecules or radicals with various B–C bond strength have been

isolated and characterized using infrared (IR) spectroscopy [1–5]. Theoretical prediction of the stability and vibrational spectra has been very helpful in the identification of the produced species [2–10].

BC_2H_5 stoichiometry species have recently been considered as likely products in the reactions of laser-ablated boron atoms with ethylene and ethane. The two most stable BC_2H_5 isomers have been isolated and characterized in argon matrix and their isotopic frequencies (obtained at BP/6-311G** level of theory) were reported together with the experimental results [5]. Some of the

* Corresponding author. Fax: +33-5-56-846645.

E-mail address: hannachi@cribx1.u-bordeaux.fr (Y. Hannachi).

BC_2H_5 isomers have also been theoretically considered by several groups. Taylor et al. addressed the stability of open versus closed three-membered structures on the singlet hypersurface compared to that of the isoelectronic cyclopropyl cation–allyl cation [11]. They concluded that borirane molecule is a stable minimum on the BC_2H_5 hypersurface. Budzelaar et al. studied the effects of boron substituents in boriranes [12], and Krogh-Jespersen et al. studied the aromaticity in small rings containing boron and carbon [13]. Other groups considered some of the singlet BC_2H_5 isomers during the study of substitution effects on either neutral and ionized CC double bond or on allyl radical cation and anion [14–17] or as possible intermediate species in the $\text{BH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$ reaction [18,19].

In this paper, the structures, relative stabilities and vibrational spectra obtained at correlated levels of theory for all singlet spin multiplicity species with BC_2H_5 stoichiometry are presented and discussed. For the $\text{BH}_3:\text{C}_2\text{H}_2$ donor–acceptor complex, only the relative stability will be included here as the structure and vibrational spectra have been recently considered by Fau and Frenking at the MP2 level of theory with large basis sets [20].

2. Computational methods

Possible isomers on the singlet potential energy hypersurface of the BC_2H_5 system have been first optimized at the self-consistent field (SCF) level of theory with the correlation consistent polarized valence double zeta (cc-pVDZ) basis set of Dunning and Woon [21]. The structures, energetics and vibrational properties are refined with more sophisticated methods, namely a density functional based approach, B3LYP (Becke three parameters functional [22] and the non-local transformed correlation correction of Lee et al. [23], as described in Ref. [24]), and the quadratic configuration interaction (QCI) including single and double excitations (QCISD) [25] with the same basis set. Relative energies are recalculated at the CCSD/cc-pVTZ and CCSD(T)/cc-pVTZ levels [21,26–30]

using B3LYP/cc-pVDZ optimized geometries.¹ Unscaled zero point vibrational energy (ZPE) corrections to the energies are used at their corresponding levels. For coupled cluster (CC) energies, we used the B3LYP/cc-pVDZ ZPE corrections.

Geometries have been optimized at all levels by means of the gradient technique. Harmonic vibrational frequencies were evaluated using either analytical second derivative (SCF and DFT) or by two-sided finite differences of analytical gradients (QCISD). For the QCI and CC calculations, the core electrons have been frozen. The Q_1 diagnostics of Lee et al. is smaller than 0.02 for all the species considered here, which shows that multi-configuration-based approaches are not necessary to get reliable theoretical data [31]. All calculations have been carried out with the GAUSSIAN 94 program [32].

3. Results and discussion

The energetics study will be presented and discussed in Section 3.1, while the optimized structures, calculated vibrational frequencies and IR intensities for each species will be presented in Section 3.2.

3.1. Energetics

Table 1 reports the relative stabilities estimated at different levels of theory. Vinylborane molecule is predicted to be the lowest energy isomer at all levels of theory. Very close to vinylborane is H_2CBCH_3 , calculated only 2.3 kcal/mol higher in energy at the most sophisticated level (CCSD(T)). Two other structures are close in energy: borirane ($\text{HB}(\text{CH}_2)_2$, with BC_2 ring) and HBCHCH_3 molecules. They are 13.5 and 18.5 kcal/mol less stable than vinylborane molecule. The highest energy isomer considered, ethylborane (BCH_2CH_3), is about 45 kcal/mol above the absolute minima.

¹ Test calculations at the same level using QCISD/cc-pVDZ geometries gave higher energies except for the $\text{BH}_3:\text{C}_2\text{H}_2$ complex.

Table 1
Calculated relative stabilities (kcal/mol) of the different BC₂H₅ isomers

	B3LYP	QCISD	CCSD ^a	CCSD(T) ^a
<i>Vinylborane</i>				
ΔE	0	0	0	0
$\Delta E'^b$	0	0	0	0
<i>H₂CBCH₃</i>				
ΔE	2.2	4.8	2.5	2.6
$\Delta E'$	1.9	4.5	2.2	2.3
<i>Borirane</i>				
ΔE	13.7	15.4	13.0	13.5
$\Delta E'$	13.7	15.6	13.0	13.5
<i>HBCHCH₃</i>				
ΔE	17.9	19.0	18.3	18.3
$\Delta E'$	18.1	19.1	18.5	18.5
<i>BH₃:C₂H₂ complex</i>				
ΔE	48.0	48.3	46.8	45.5
$\Delta E'$	44.7	44.4	42.9	41.7
<i>Ethylborane</i>				
ΔE	48.5	41.4	43.0	44.1
$\Delta E'$	49.4	42.3	43.9	45.0

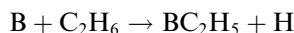
^a Obtained using CC/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ energies and B3LYP/cc-pVDZ ΔZPE . For BH₃:C₂H₂ complex, we used CC/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ energies and QCISD/cc-pVDZ ΔZPE .

^b $\Delta E' = \Delta E + \Delta ZPE$.

Another BC₂H₅ isomer, namely the donor–acceptor BH₃:C₂H₂ complex, is predicted about 42 kcal/mol at the CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ level of theory. In this case, we used the QCISD/cc-pVDZ geometry in the CC single point calculation because DFT-based methods are known to underestimate the intermolecular distance in this type of complexes [33]. This complex has been recently studied at the MP2 level with large basis set by Fau and Frenking [20]. They found a 5.2 kcal/mol ZPE corrected interaction energy at the highest level of theory used. A small barrier (about 2 kcal/mol) was predicted for the rearrangement of the complex yielding vinylborane at the MP2/6-31G(d,p) level in agreement with the value reported by Mc Kee [18]. Our calculated ZPE corrected complexation energy is 3.8 kcal/mol at the CCSD(T)/cc-pVTZ//QCISD/cc-pVDZ level.

All isomers are relatively stable on the energy hypersurface. The highest energy species (ethyl-

borane) is predicted to be 38 kcal/mol more stable than separate BH and C₂H₄ molecules at the CCSD(T) level. The following reaction



is exothermic for H₂BCHCH₂, H₂CBCH₃, borirane and HBCHCH₃ by 29.5, 27.3, 16.0 and 11.0 kcal/mol, respectively, whereas it is only endothermic for ethylborane by 15.5 kcal/mol at the CCSD(T) level. Vinylborane is calculated to be 45.9 kcal/mol more stable than separate BH₃ and C₂H₂ molecules in agreement with the value reported by Mc Kee (43.6 kcal/mol) [18]. The highest energy isomer, ethylborane is calculated to be 0.9 kcal/mol lower than BH₃ + C₂H₂.

The B3LYP relative stabilities are within a few tenths of kcal/mol of that estimated at the CCSD(T) level except for the ethylborane molecule and the BH₃:C₂H₂ complex where the difference between the two methods is about 4 kcal/mol. QCISD values are not as good although relatively close. In general, the CCSD(T) values are between the B3LYP and QCISD ones. This also true for the reactions mentioned above where B3LYP overestimates and QCISD underestimates the reaction energies with respect to CCSD(T). The small effect of the triple excitation on the relative stabilities in the CC calculations agrees with the values (<0.02) of the Q₁ diagnostics [31].

3.2. Structures and vibrational properties

The five BC₂H₅ species will be described in the order of decreasing stability.

3.2.1. Vinylborane

The optimized structure of vinylborane is planar (C_s) as shown in Fig. 1 while the structure having the borane group perpendicular to the vinyl one (also C_s) is a first-order saddle point (one imaginary frequency). The imaginary frequency corresponds to the BC twist mode leading to the planar structure. The calculated relative stabilities give an activation energy for the borane group rotation around the BC bond of 6.3 kcal/mol corrected for ZPE at both the B3LYP and QCISD levels in agreement with previous studies [14,16]. The CC and BC bond lengths of the planar

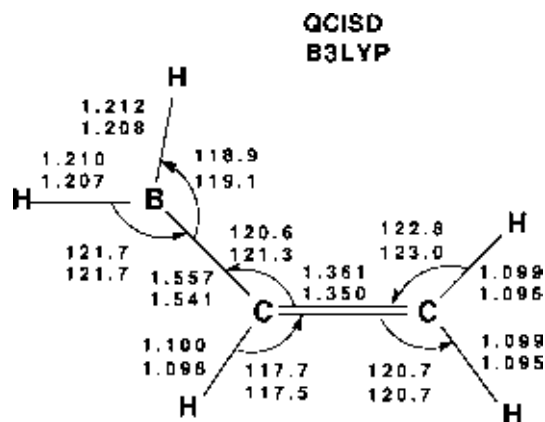
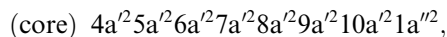


Fig. 1. Calculated geometrical parameters of vinylborane (distances in Å and angles in deg).

structure are consistent with a double bond and single bond, respectively. We note, however, that the CC bond is slightly longer than that in C_2H_4 and that the BC bond is slightly shorter than a typical BC single bond [34,35] showing that the π electrons of the CC bond are slightly delocalized

on the BC bond. The corresponding bond lengths of the transition structure (not shown) are more in line with typical CC double bond and BC single bond.

The dominant electron configuration of vinylborane is



where the highest occupied molecular orbital (HOMO), $1a''$, corresponds to the CC π MO with a small delocalization on the BC bond in agreement with the calculated bond lengths. This delocalization is mostly responsible for the stability of the planar structure versus the non-planar one.

Table 2 reports the harmonic vibrational frequencies and IR intensities calculated at the B3LYP and QCISD levels together with the argon matrix observed fundamentals [5]. Previous studies showed that B3LYP (in conjunction with basis set of polarized double- ζ quality as cc-pVDZ or higher) gives harmonic vibrational frequencies in good agreement with those computed at the CCSD(T) level and with the experiment [36–39].

Table 2

Comparison of the calculated harmonic vibrational frequencies (ν_i in cm^{-1}) and intensities (I_i in km/mol) of the H_2BCHCH_2 molecule with the observed fundamentals in argon matrix

	B3LYP		QCISD		Experiment ^a	Description ^b
	ν_i	I_i	ν_i	I_i		
$\nu_1(A')$	3209	13	3244	14		CH ₂ as. stretch
ν_2	3130	13	3173	11		CH stretch
ν_3	3114	18	3148	16		CH ₂ s. stretch
ν_4	2642	148	2668	149	2570.2	BH ₂ as. stretch
ν_5	2567	131	2592	129		BH ₂ s. stretch
ν_6	1651	58	1662	42	1536.8	CC stretch
ν_7	1432	47	1452	46	1414.1	CH ₂ scissors
ν_8	1310	2	1319	8		CH bend
ν_9	1232	40	1261	47	1213.9	BH ₂ scissors
ν_{10}	1101	5	1109	9		CH ₂ rock
ν_{11}	936	19	935	21		BC stretch
ν_{12}	832	9	840	12		BH ₂ rock
ν_{13}	367	~0	365	1		CCB bend
$\nu_{14}(A'')$	1054	12	1045	28	1031.3	CH bend
ν_{15}	1030	29	1034	64		CH ₂ wag
ν_{16}	1018	44	1014	10		BH ₂ wag
ν_{17}	550	1	546	1		CCB bend
ν_{18}	217	~0	222	~0		BC twist

^a Ref. [5].

^b Approximate mode description as some motions are strongly coupled within a given normal mode: s. is symmetric and as. is anti-symmetric.

The calculated B3LYP harmonic vibrational frequencies are very close to the QCISD values. The maximum deviation (2.3%) is noted for ν_9 mode (BH₂ scissors). All other deviations are smaller than 1.4%. The smallest vibrational frequencies (predicted around 200 cm⁻¹) corresponds to the BC twist mode.

The calculated most intense IR bands are the BH₂ antisymmetric and symmetric stretching modes (ν_4 and ν_5), respectively. They are predicted at 2642 (2668) and 2567 (2592) cm⁻¹ with 148 (149) and 131 (129) km/mol IR intensities respectively at the B3LYP (QCISD) level. Only the antisymmetric mode is observed at 2570.2 cm⁻¹ in argon matrix. The symmetric BH₂ mode has not been assigned, despite its calculated IR intensity, probably because of the large number of absorptions in the BH stretching region. The situation is similar to that of H₂BCCH molecule where the symmetric and antisymmetric BH stretches are calculated to have strong absorption, and only the antisymmetric mode has been assigned in argon matrix [5,8]. The B3LYP predicted next most intense IR bands are ν_6 (CC stretch), ν_7 (CH₂ scissors), ν_9 (BH₂ scissors), ν_{15} (CH₂ wag) and ν_{16} (BH₂ wag). They are calculated at 1651, 1432, 1232, 1030 and 1018 cm⁻¹. The corresponding QCISD values are 1662, 1452, 1261, 1034 and 1014 cm⁻¹. The relative IR intensities for the ν_{15} and ν_{16} (also ν_{14}) are reversed at the QCISD level compared to the B3LYP values. This suggests that the two methods give different CH bend, CH₂ and BH₂ wag weights within the ν_{14} – ν_{16} modes. ν_6 , ν_7 and ν_9 have been assigned at 1536.8, 1414.1 and 1213.9 cm⁻¹, respectively, in argon matrix. The ν_{15} and ν_{16} modes have not been observed, they are probably masked by strong C₂H₄ absorption. Because of a little higher frequency, the ν_{14} mode has been assigned in argon matrix at 1031.3 cm⁻¹. Except for the ν_6 mode, the agreement between the calculated and observed frequencies is very good taking into account that we are comparing “gas phase” calculated harmonic frequencies with the fundamentals observed in argon matrix. The observed 1536.8 cm⁻¹ absorption is unlikely to be due to vinylborane. We do not expect that anharmonicity and matrix effects shift this mode by more than 110 cm⁻¹. It is clear from the observed isotopic

shifts that this band corresponds to a CC stretch but it must belong to another species. The calculated ¹¹B/¹⁰B, ¹²C/¹³C and H/D isotopic shifts (not shown here) are in excellent agreement with the observed shifts except for the ν_{14} modes. This is due to the CH bend, CH₂ and BH₂ wags strong mixing within this mode (mentioned above) which is more difficult to calculate.

3.2.2. H₂CBCH₃

The optimized geometry of H₂CBCH₃ (C_s), as shown in Fig. 2, has a BCH₂ moiety in the same plane as one of the CH bonds of the CH₃ group. The structure with BCH₂ perpendicular to one of the CH bonds of CH₃ (also C_s) is a first-order saddle point. Its imaginary frequency corresponds to the twist mode leading to the minimum. The calculated ZPE corrected energy difference is very small showing that the molecule is very floppy as witnessed by the low frequency (about 100 cm⁻¹) corresponding to the twist mode. The calculated structure of the minimum shows an almost linear C–B–C skeleton with a trigonal (sp²) carbon on one end and a tetrahedral (sp³) carbon on the other end. The BC bond lengths, 1.404 and 1.552 Å (QCISD), are consistent with those of a double bond and a single bond, respectively [34,35,40,41]. The CH₂ and CH₃ (bond length and bond angle) moieties are very close to those found in ethylene and ethane molecules, respectively. The calculated geometrical parameters of the saddle point are very similar to those of the minimum.

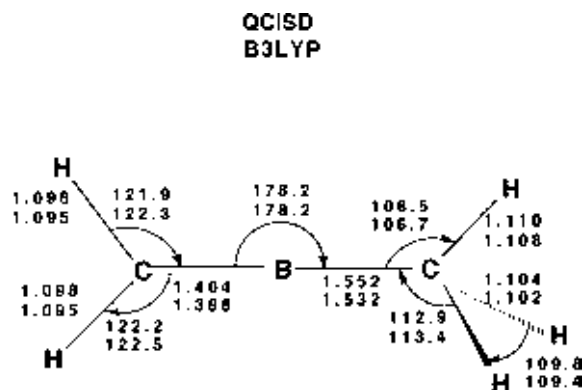
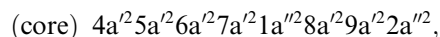


Fig. 2. Calculated geometrical parameters of H₂CBCH₃ (distances in Å and angles in deg).

The dominant electron configuration of H_2CBCH_3 is



where the HOMO, $2a''$, corresponds to the BC π MO.

Table 3 reports the harmonic vibrational frequencies and IR intensities calculated at the B3LYP and QCISD levels together with the argon matrix observed fundamental [5]. As in the case of vinylborane, the calculated B3LYP vibrational frequencies are quite close to the QCISD values. As mentioned above, the calculated vibrational frequency corresponding to the twist mode (ν_{18}) is relatively small ($\approx 100 \text{ cm}^{-1}$) and as such is poorly described within the harmonic approximation.

The calculations predict one strong IR absorption, (ν_5), corresponding to the BC_2 antisymmetric stretch. It is calculated at $1677 (1657) \text{ cm}^{-1}$ with a 180 (137) km/mol IR intensity at the B3LYP (QCISD) level and observed at 1631.2 cm^{-1} in argon matrix. Two other modes are predicted to have moderate intensities: ν_9 , corresponding to CH_3 rock, calculated at 897 (909) with 36 (33) km/

mol IR intensity and ν_{16} , corresponding to CH_2 wag, calculated respectively at $664 (667) \text{ cm}^{-1}$ with 68 (66) km/mol IR intensity at the B3LYP (QCISD) level. Despite their calculated intensities, these two modes have not been observed (assigned) in argon matrix. The strongest absorption calculated (ν_{16}) is very close to an absorption band of CO_2 which is always present in matrices as atmospheric contaminant. The agreement between the calculated and the observed frequency for the ν_5 mode is excellent. In addition, the observed isotopic $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ and H/D shifts are -46 , -20.8 and -37.2 cm^{-1} in excellent agreement with the calculated -52 , -22 and -35 cm^{-1} B3LYP values (QCISD isotopic shifts are similar, -50 , -22 , -35 cm^{-1} , respectively).

3.2.3. Borirane

The optimized geometry is shown in Fig. 3. The obtained structural parameters are very close to a previous CCSD/DZP study [7] except for the BH and CH bond lengths which are calculated somewhat longer in this study. This is due to the use of more diffuse polarization functions in the

Table 3

Comparison of the calculated harmonic vibrational frequencies (ν_i in cm^{-1}) and intensities (I_i in km/mol) of the vinylborane molecule with the observed fundamental in argon matrix

	B3LYP		QCISD		Experiment ^a ν_i	Description ^b
	ν_i	I_i	ν_i	I_i		
$\nu_1(\text{A}')$	3215	~ 0	3256	~ 0		CH_2 as. stretch
ν_2	3144	9	3172	5		CH_2 s. stretch
ν_3	3080	8	3131	7		CH_3 as. stretch
ν_4	3016	~ 0	3051	1		CH_3 s. stretch
ν_5	1677	180	1657	137	1631.2	BC_2 as. stretch
ν_6	1430	6	1463	5		CH_3 as. bend
ν_7	1312	1	1340	1		CH_3 s. bend
ν_8	1279	9	1305	6		CH_2 scissors
ν_9	897	36	909	33		CH_3 rock
ν_{10}	794	4	783	4		BC_2 s. stretch
ν_{11}	575	2	587	2		CH_2 rock
ν_{12}	259	~ 0	254	~ 0		CBC bend
$\nu_{13}(\text{A}'')$	3108	3	3162	4		CH_3 as. stretch
ν_{14}	1403	7	1435	6		CH_3 as. bend
ν_{15}	905	3	917	1		CH_3 rock
ν_{16}	664	68	667	66		CH_2 wag
ν_{17}	310	1	292	~ 0		CBC bend
ν_{18}	101	1	104	1		twist

^a Ref. [5].

^b Same as in Table 2.

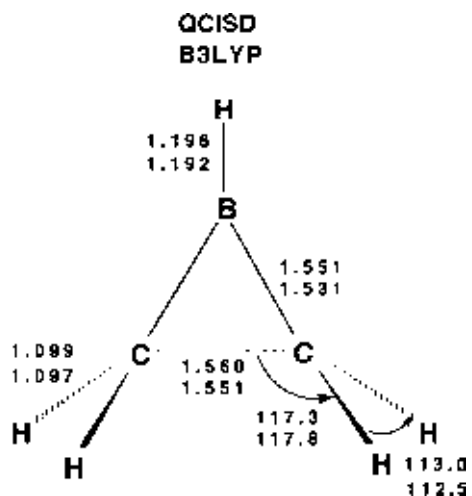
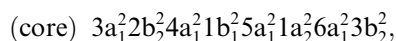


Fig. 3. Calculated geometrical parameters of borirane (distances in Å and angles in deg).

cc-pVDZ basis set as compared to those used in the DZP one [42]. The CC and BC bond lengths are consistent with those of single bonds [34,35]. Note, however, a 0.03 Å elongation of the CC

bond as compared to that of C₂H₆. The BCC ring is near to be an equilateral triangle.

The dominant electron configuration of borirane is



where the HOMO, 3b₂, corresponds to the anti-symmetric combination of the σ BC bonds.

Table 4 reports the harmonic vibrational frequencies and IR intensities calculated at the B3LYP and QCISD levels. Again the B3LYP vibrational frequencies are very close to the QCISD values. The smallest calculated vibrational frequency is that of ν₁₃ (b₁ BH bend) about 400 cm⁻¹ showing that borirane molecule is a rather stable minimum on the potential energy hypersurface as already showed by Taylor et al. [11].

The strongest calculated IR band corresponds to the BH stretch (ν₂). It is predicted at 2716 (2734) cm⁻¹ with an 84 (81) km/mol IR intensity at the B3LYP (QCISD) level. Four other vibrational modes are predicted to have moderate IR intensities: ν₅, corresponding to the symmetric CH₂ wag; ν₁₁, corresponding to CH₂ twist; ν₁₆, corresponding

Table 4

Calculated vibrational frequencies (ν_i in cm⁻¹) and intensities (I_i in km/mol) of the borirane molecule

	B3LYP		QCISD		Description ^a
	ν _i	I _i	ν _i	I _i	
ν ₁ (A ₁)	3096	~0	3138	~0	CH ₂ stretch
ν ₂	2716	84	2734	81	BH stretch
ν ₃	1402	18	1437	13	CH ₂ scissors
ν ₄	1188	14	1183	13	Ring breadth ^b
ν ₅	943	31	969	26	CH ₂ wag
ν ₆	834	1	845	1	Ring bend ^c
ν ₇ (A ₂)	3158	0	3208	0	CH ₂ stretch
ν ₈	1175	0	1191	0	CH ₂ rock
ν ₉	457	0	475	0	CH ₂ twist
ν ₁₀ (B ₁)	3174	6	3222	7	CH ₂ stretch
ν ₁₁	1003	26	1018	28	CH ₂ twist
ν ₁₂	678	1	683	~0	CH ₂ rock
ν ₁₃	431	8	424	10	BH bend
ν ₁₄ (B ₂)	3093	7	3132	7	CH ₂ stretch
ν ₁₅	1367	3	1399	3	CH ₂ scissors
ν ₁₆	1025	23	1047	21	BC ₂ stretch
ν ₁₇	923	33	940	40	CH ₂ wag
ν ₁₈	738	15	750	13	BH bend

^a Same as in Table 2.

^b This corresponds to BC₂ symmetric stretch coupled symmetrically to CC stretch.

^c This corresponds to BC₂ symmetric stretch coupled antisymmetrically to CC stretch.

to the BC_2 antisymmetric stretch and ν_{17} , which corresponds to the antisymmetric CH_2 wag. Unfortunately, these characteristic signatures were not found in our spectra when boron was reacted with ethylene or ethane [5].

3.2.4. HBCHCH₃

The optimized geometry, as shown in Fig. 4, corresponds to a C_s symmetry. The structure where the methyl group is rotated 60° with respect to the CC bond is a transition state. Its imaginary frequency corresponds to the CH_3 torsional mode leading to the minimum structure. The calculated ZPE corrected energies give an activation energy for the methyl rotation around the CC bond of 1.4 (1.5) kcal/mol at the B3LYP (QCISD) level, consistent with a rotation around a CC single bond. The calculated BC bond length is that of a double bond [40,41] while the CC bond length is that of a single bond. One can notice a 0.01 Å shortening of the CC bond compared to that of C_2H_6 obtained at the same level of theory.

The dominant electron configuration of HBCHCH₃ is

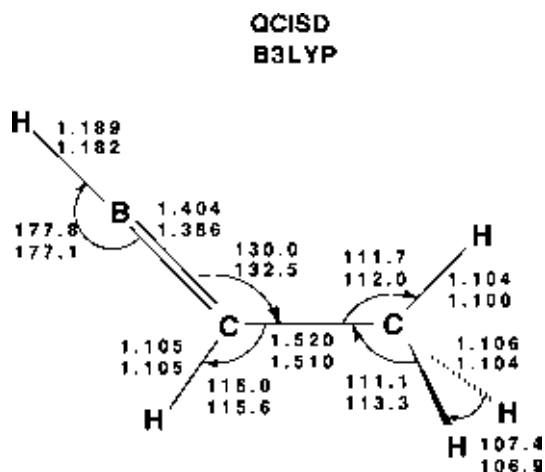
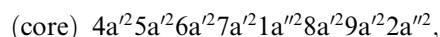


Fig. 4. Calculated geometrical parameters of HBCHCH₃ (distances in Å and angles in deg).

where the HOMO, $2a''$, corresponds to the BC π MO.

Table 5 reports the harmonic vibrational frequencies and IR intensities calculated at the B3LYP and QCISD levels. The calculations predict the CH_3 symmetric stretch (ν_3) to be the strongest IR absorption for this molecule. It is

Table 5

Calculated vibrational frequencies (ν_i in cm^{-1}) and intensities (I_i in km/mol) of the HBCHCH₃ molecule

	B3LYP		QCISD		Description ^a
	ν_i	I_i	ν_i	I_i	
$\nu_1(A')$	3109	22	3144	24	CH_3 as. stretch
ν_2	3063	6	3125	6	CH stretch
ν_3	3013	52	3050	48	CH_3 s. stretch
ν_4	2828	19	2822	21	BH stretch
ν_5	1591	16	1572	13	BC stretch
ν_6	1461	4	1488	3	CH_3 as. bend
ν_7	1394	10	1418	10	CH_3 s. bend
ν_8	1167	2	1177	1	CH bend
ν_9	1000	19	1020	19	CC stretch
ν_{10}	929	6	937	4	CH_3 rock
ν_{11}	778	11	775	12	BH bend
ν_{12}	202	2	207	1	CCB bend
$\nu_{13}(A'')$	3063	24	3118	25	CH_3 as. stretch
ν_{14}	1458	4	1487	3	CH_3 as. bend
ν_{15}	1040	~0	1053	~0	CH_3 rock
ν_{16}	607	13	610	41	BH bend
ν_{17}	600	29	566	~0	CH bend
ν_{18}	201	1	202	1	CC twist

^a Same as in Table 2.

calculated at 3013 (3050) cm^{-1} with 52 (48) km/mol IR intensity. Unfortunately, the parent molecules (C_2H_4 and C_2H_6) have strong absorptions in the CH stretching region. Unlike the other BC_2H_5 species, the BH stretch has relatively small IR absorption. All other modes have moderate to small IR intensities.

3.2.5. Ethylborine

The optimized geometry is shown in Fig. 5. This corresponds to boron substituted ethane molecule with typical BC and CC single bonds and as such the minimum structure corresponds to the staggered one. The eclipsed structure is a transition state. The ZPE corrected energy difference, i.e., the energy barrier for rotation around the CC bond is 1.3 (1.6) kcal/mol at the B3LYP (QCISD) level consistent with a CC single bond.

The dominant electron configuration of ethylborine is

$$(\text{core}) 4a'^2 5a'^2 6a'^2 1a''^2 7a'^2 2a''^2 8a'^2 9a'^2,$$

where the HOMO, $9a'$, corresponds to the boron lone pair.

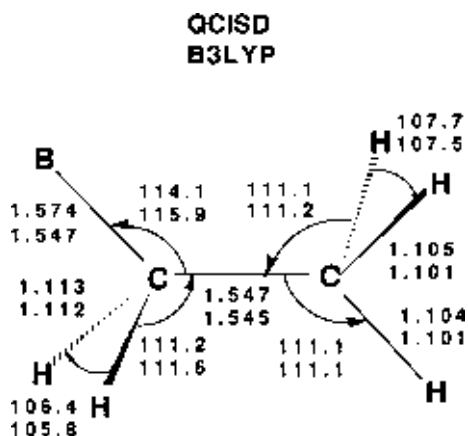


Fig. 5. Calculated geometrical parameters of ethylborine (distances in Å and angles in deg).

Table 6 reports the harmonic vibrational frequencies and IR intensities calculated at the B3LYP and QCISD levels. The calculations predict the CH_2 wag (ν_7) to be the strongest IR absorption for ethylborine. All other absorptions have relatively small IR intensities.

Table 6

Calculated vibrational frequencies (ν_i in cm^{-1}) and intensities (I_i in km/mol) of the ethylborine molecule

	B3LYP		QCISD		Description ^a
	ν_i	I_i	ν_i	I_i	
$\nu_1 (A')$	3115	14	3149	18	CH_3 as. stretch
ν_2	3040	25	3064	25	CH_3 s. stretch
ν_3	2962	14	3014	14	CH_2 s. stretch
ν_4	1475	11	1500	8	CH_3 as. bend
ν_5	1394	~0	1417	1	CH_3 s. bend
ν_6	1369	16	1405	14	CH_2 scissors
ν_7	1288	71	1300	54	CH_2 wag
ν_8	1014	36	1031	26	CC stretch
ν_9	928	21	934	16	CH_3 rock
ν_{10}	850	22	858	40	BC stretch
ν_{11}	229	19	247	14	CCB bend
$\nu_{12} (A'')$	3115	18	3145	23	CH_3 as. stretch
ν_{13}	3003	1	3065	3	CH_2 as. stretch
ν_{14}	1477	7	1505	6	CH_3 as. bend
ν_{15}	1212	1	1235	1	CH_3 rock
ν_{16}	888	14	896	12	CH_2 rock
ν_{17}	520	6	552	7	CCB bend
ν_{18}	161	7	183	5	CC twist

^a Same as in Table 2.

4. Conclusion

Six BC_2H_5 isomers have been located on the singlet energy hypersurface. The most stable isomer corresponds to the vinylborane molecule with H_2CBCH_3 being very close in energy. The borirane molecule is calculated about 13 kcal/mol higher than vinylborane. The highest energy isomer, ethylborane, is about 45 kcal/mol above the absolute minima. This is in contrast to the aluminium-like structures for which ethylalane is the absolute minima [43]. Vinylalane and aluminirane are respectively 5.6 and 26.3 kcal/mol higher in energy. This situation is similar to that of BC_2H_3 system as compared to the AlC_2H_3 [8,43]. The global minimum for the aluminium compounds corresponds to the monovalent aluminium bonding situation whereas for the boron compounds, it corresponds to species having some multiple BC bond character.

Calculated vibrational spectra, IR intensities and isotopic shifts for the two most stable species agree with the matrix isolation experiments [5]. This study confirms the identification of vinylborane and H_2CBCH_3 molecules in an argon matrix.

Acknowledgements

We express our appreciation for the allocation of computer time which was made available by “Institut du Developpement et des Ressources en Informatique Scientifique” (CNRS, IDRIS): Project no. 0337.

References

- [1] G.H. Jeong, R. Boucher, K.J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3332.
- [2] P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6418.
- [3] L. Andrews, P. Hassanzadeh, J.M.L. Martin, P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* 97 (1993) 5839.
- [4] D.V. Lanzisera, P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12402.
- [5] L. Andrews, D.V. Lanzisera, P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 3259.
- [6] Y. Hannachi, P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6950.
- [7] Y. Hannachi, P. Hassanzadeh, L. Andrews, *Chem. Phys. Lett.* 250 (1996) 421.
- [8] N. Galland, Y. Hannachi, D.V. Lanzisera, L. Andrews, *Chem. Phys.* 230 (1998) 143.
- [9] J.R. Flores, A. Largo, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3015.
- [10] A. Largo, C. Barrientos, *Appl. Organomet. Chem.* 10 (1996) 283.
- [11] C.A. Taylor, M.C. Zerner, B. Ramsey, *J. Organomet. Chem.* 317 (1986) 1.
- [12] P.H.M. Budzelaar, A.J. Kos, T. Clark, P.v.R. Schleyer, *Organometallics* 4 (1985) 429 and references therein.
- [13] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J.D. Dill, J.A. Pople, P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2594.
- [14] N. Heinrich, W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 593.
- [15] K.B. Wiberg, J.R. Cheeseman, J.W. Ochterski, M.J. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6535.
- [16] A.A. Korkin, *Int. J. Quant. Chem.* 38 (1990) 245.
- [17] T.S. Slee, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 606.
- [18] M.L. Mc Kee, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 8001.
- [19] X. Wang, Y. Li, Y.-D. Wu, M.N. Paddon-Row, N.G. Rondan, K.N. Houk, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 2601.
- [20] S. Fau, G. Frenking, *Mol. Phys.* 96 (1999) 519.
- [21] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358.
- [22] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [23] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [24] P.J. Stevens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623.
- [25] J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5968.
- [26] G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1910.
- [27] A.C. Scheiner, T.J. Lee, J.E. Rice, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5391.
- [28] G.E. Scuseria, C.L. Janssen, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 7382.
- [29] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 479.
- [30] R.J. Bartlett, J.D. Watts, S.A. Kucharski, J. Noga, *Chem. Phys. Lett.* 165 (1990) 513.
- [31] T.J. Lee, A.P. Rendell, P.R. Taylor, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5463.
- [32] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, U.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, *GAUSSIAN 94*, revision D.1, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1995.
- [33] E. Ruiz, D.R. Salahub, A. Vela, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12265.
- [34] L.V. Vilkov, V.S. Mastruyukov, N.D. Sadova, *Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules*, Mir, Moscow, 1983.

- [35] T. Onak, *Organoborane Chemistry*, Academic Press, New York, 1975, pp. 3–4.
- [36] J.M.L. Martin, J. El-Yazal, J.P. François, *Mol. Phys.* 86 (1995) 1437.
- [37] F.J. Devlin, J.W. Finley, P.J. Stevens, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16883.
- [38] G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3093.
- [39] M.W. Wong, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 391.
- [40] G. Frenking, H.F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 521.
- [41] C.M. Cook, L.C. Allen, *Organometallics* 1 (1982) 246.
- [42] T.H. Dunning, P.J. Hay, in: H.F. Schaefer III (Ed.), *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, NY, 1977.
- [43] Y. Xie, H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3393.

Observation of Borirene from Crossed Beam Reaction of Boron Atoms with Ethylene

Nadia Balucani,[†] Oskar Asvany, Yuan T. Lee, and Ralf I. Kaiser[‡]

*Institute of Atomic and Molecular Sciences
1, Section 4, Roosevelt Road, 107 Taipei, Taiwan, ROC*

Nicolas Galland and Yacine Hannachi

*Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire
(CNRS UMR 3803) Université Bordeaux I, 351
Cours de la Libération, 330405 Talence Cedex, France*

Received April 26, 2000

The small-ring Hückel 2π aromatic compound borirene, $(\text{CH})_2\text{BH}$, has received considerable attention since Volpin et al.¹ suggested that trivalent boron could replace a carbon atom of the isoelectronic cyclopropenyl cation C_3H_3^+ . Ab initio studies of borirene and its derivatives demonstrated the aromatic character of the molecule, which was found to have about 70% of the resonance energy of cyclopropenyl cation and was predicted to be thermodynamically stable.² Isolation of borirene, however, eluded chemists for a long time, and only substituted borirenes were prepared in the laboratory.³ More recently, matrix isolation spectroscopy allowed identification of the borirene molecule formed from reaction of laser ablated boron with ethylene;⁴ the experimental observation of the aliphatic isomers as additional reaction products in the matrix study⁵ stimulated theoretical calculations on the structures and energetics of singlet $\text{C}_2\text{H}_3\text{B}$ species and on the possible reaction pathways.^{5,6} The most stable isomer of gross formula $\text{C}_2\text{H}_3\text{B}$ was found to be borirene (whose aromatic character was confirmed) followed by ethynylborane ($\text{H}_2\text{-BCCH}$) and borallene (H_2CCBH) which are 27 and 102 kJ mol^{-1} , respectively, higher in energy.⁶ The two other possible isomers, $\text{C}_2\text{H}_3\text{B}$ and H_2CBCH , were found to be much less stable.⁶ Andrews et al. suggested the reaction pathways be B addition to the double C–C bond or B insertion into one of the C–H bond;^{4,5} however, the effect of matrix trapping, the poorly defined energy and the unknown composition of the laser-ablated boron reagent do not allow a definite assignment of the reaction mechanism.

Investigation at the molecular level, in a collision-free environment where it is possible to observe the consequences of a single reactive event, can provide a direct insight into the reaction mechanism.^{7,8} Surprisingly, experimental investigation of B atom reactions at the microscopic level has practically eluded the array

of the elaborate experimental techniques devised in the field of reaction dynamics, although such techniques have been successfully used to investigate the reaction dynamics of light, second-row atoms (Li, C, N, O, and F).⁷ We recall that, among those techniques, the crossed molecular beam (CMB) method with mass spectrometric detection turned out to be particularly suitable for investigating reactions giving polyatomic products which are not a priori predictable and whose spectroscopic properties are unknown.^{7,8} The application of such a technique has one stringent prerequisite, that is it must be possible to produce a beam of the unstable (atomic or radical) species of sufficient intensity to carry out angular and velocity distribution measurements of the reaction products.⁸ In our laboratory, we have recently succeeded in generating a pulsed beam of boron atoms by laser ablation of a boron rod⁹ and undertaken a systematic investigation of $\text{B}(\text{P})$ reactions with simple unsaturated hydrocarbons of potential practical interest. The aim is also to gain an insight into the chemical behavior of this atomic species which is still unexplored.

In this contribution, we report the first account on the dynamics of a ground-state $\text{B}(\text{P})$ reaction, namely that with ethylene. By using the CMB technique with mass spectrometric detection and combining our results with electronic structure calculations, our study gives a clear evidence of formation of borirene as primary reaction products under collision free conditions.

We have performed a first scattering experiment at a collision energy, E_c , of 17.6 kJ mol^{-1} using the 35" universal CMB apparatus.¹⁰ Two well-collimated, supersonic beams of the reagents are crossed at 90° in a scattering chamber maintained in the 10^{-7} -mbar range. The reaction products are detected by a rotatable electron impact quadrupole mass spectrometer, contained in an ultrahigh-vacuum ($<8 \times 10^{-13}$ mbar) chamber. Product velocity distributions are obtained using the time-of-flight (TOF) technique at different laboratory scattering angles and for different mass-to-charge ratios (m/e) of the ionized products. Characterization on axis of the pulsed boron beam (obtained by seeding the ablated boron in neat helium) shows that no boron clusters were present. A chopper wheel located after the ablation zone and the skimmer of the primary source selected a slice of the boron beam with a peak velocity of $1611 \pm 15 \text{ m s}^{-1}$ and speed ratio of 8.7 ± 0.2 . The second pulsed beam of ethylene was obtained by expanding 500 Torr of pure C_2H_4 ; peak velocity and speed ratio were $895 \pm 15 \text{ m s}^{-1}$ and 13.0 ± 0.5 , respectively.

Reaction products were detected at $m/e = 38, 37, 36, 35$, and 34 corresponding to the ions $\text{C}_2\text{H}_3^{11}\text{B}^+$, $\text{C}_2\text{H}_2^{11}\text{B}^+/\text{C}_2\text{H}_3^{10}\text{B}^+$, $\text{C}_2\text{H}^{11}\text{B}^+/\text{C}_2\text{H}_2^{10}\text{B}^+$, $\text{C}_2^{11}\text{B}^+/\text{C}_2\text{H}^{10}\text{B}^+$, and $\text{C}_2^{10}\text{B}^+$, respectively. The laboratory distributions of the different ions were found to be superimposable, which unambiguously indicates⁸ that the only detected product is $\text{C}_2\text{H}_3\text{B}$ and that it partly fragments to daughter ions in the electron impact ionizer. No radiative association to $\text{C}_2\text{H}_4\text{B}$ was detected because under single collision conditions, differently from the case of matrix experiments, the initially formed adduct fragments due to its high energy content. Because of the best signal-to-noise ratio, all the final measurements were carried out at $m/e = 37$; the product laboratory angular distribution is shown in Figure 1 (top). Quantitative information on the reaction dynamics is obtained by moving from the lab coordinate system to the CM one and analyzing the product angular, $T(\theta)$, and translational energy, $P(E_T)$, distributions into which the CM product flux can be factorized.⁷ The solid line superimposed on the experimental results in Figure 1 is the calculated curve when using the best-fit CM functions. A convenient way to summarize the dynamical features of the reactive event is to report the CM product flux contour map, where the intensity is given as a function of product CM velocity, u , and scattering angle, θ (Figure 2). The shape of our CM angular distribution is isotropic, that is with the same intensity in the whole angular range, as well visible

[†] Visiting scientist; permanent address: Dipartimento di Chimica, Università di Perugia, 06123 Perugia, Italy.

[‡] Also: Department of Physics, Technical University Chemnitz, 09107 Chemnitz, Germany; and Department of Physics, National Taiwan University, Taipei, 106, Taiwan, ROC.

(1) Volpin, M. E.; Koreshkov, Yu. D.; Dulova, V. G.; Kursanov, D. N. *Tetrahedron* **1962**, *18*, 107–122.

(2) Krogh-Jespersen, K.; Cremer, D.; Dill, J. D.; Pople, J. A.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594. Byun, Y.-G.; Saebo, S.; Pittman, C. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3689–3696.

(3) Eisch, J. J.; Shafii, B.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2526.

(4) Lanzisera, D. V.; Hassanzadeh, P.; Hannachi, Y.; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12402–12403.

(5) Andrews, L.; Lanzisera, D. V.; Hassanzadeh, P.; Hannachi, Y. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3259–3267.

(6) Galland, N.; Hannachi, Y.; Lanzisera, D. V.; Andrews, L. *Chem. Phys.* **1998**, *230*, 143–151.

(7) (a) Casavecchia, P. *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 355–414. (b) Casavecchia, P.; Balucani, N.; Volpi, G. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 347–376.

(8) Lee, Y. T. In *Atomic and Molecular Beam Methods*; Scoles, G., Ed.; Oxford University Press: New York, 1987; Vol. 1, pp 553–568.

(9) Balucani, N.; Asvany, O.; Lee, Y. T.; Kaiser, R. I. Manuscript in preparation.

(10) We rather find an intermediate where the B atom attacks only one C atom via a barrier of 10–20 kJ mol^{-1} to form a $\text{BCH}_2\text{-CH}_2$ radical. The most favorable reaction channel of the latter is subsequent ring closure (barrier $\sim 2 \text{ kJ mol}^{-1}$) to borirane.

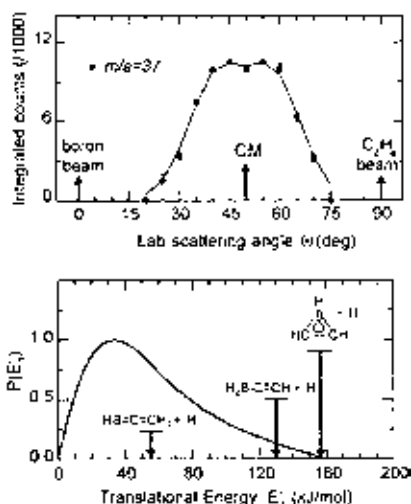


Figure 1. (Top) The C_2H_3B product laboratory angular distribution (detected at $m/e = 37$) from the reaction $B(^2P) + C_2H_4(X^1A_g)$ at a relative collision energy $E_c = 17.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. The solid line represents the angular distribution obtained from the best-fit CM angular and translational energy distributions; (Bottom) CM product translational energy distribution. The arrows delimit the maximum energy reachable by the three different isomers corresponding to the general formula C_2H_3B .

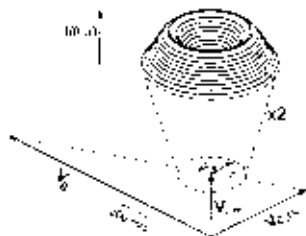


Figure 2. Velocity vector ("Newton") diagram showing the kinematics of the reactive experiment. A three-dimensional perspective of the CM product flux is given as a function of product CM speed, u , and scattering angle, θ . The dashed circle delimits the maximum CM speed achievable by borirene molecule when assuming that all the available energy is released as product translational energy.

in the contour map; this is indicative of the formation of a bound C_2H_4B intermediate during the reaction. The best-fit product translational energy distribution $P(E_T)$ peaks at about 34 kJ mol^{-1} and is characterized by a tail which extends up to 158 kJ mol^{-1} (see Figure 1, bottom). In addition, our experimental results clearly indicate that product(s) of general formula C_2H_3B is (are) formed through the B versus H exchange channel.

To conclusively address the questions: *which is the dominant reaction pathway?*, we can combine our experimental findings with previous⁶ and new electronic structure calculations of the BC_2H_4 potential energy surface; the possible reaction channel together with the computed relevant minima and transition states along the pathway leading to borirene is shown in Figure 3. In principle, $B(^2P)$ can either add to the π bond of the C_2H_4 molecule or insert into one of the C–H bonds leading to the bound intermediates borirane radical, $(CH_2)_2B$, and vinylborane radical, CH_2CHBH , respectively. Our electronic structure calculations unveil that $B(^2P)$ adds indeed without entrance barrier to the ethylene molecule, thus forming the borirane radical, $(CH_2)_2B$, which is stabilized by 217 kJ mol^{-1} with respect to the reactants (B3LYP/cc-pVDZ level; zero-point energy corrected). The borirane radical does not correlate with the ground state of the reactants. However, there is a π -complex correlating with the reactants. In C_s symmetry, this will give $^2A'$ state which would have an avoided crossing with the borirane radical. This radical undergoes then a H atom shift to form the rearranged borirane radical, $CH(BH)CH_2$. Our result correlates strongly with Andrews studies as borirane is the major radical observed in the matrix

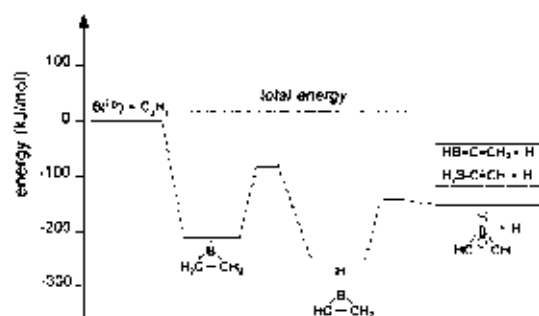


Figure 3. Schematic energy level and correlation diagram for the reaction $B(^2P) + C_2H_4(X^1A_g)$.

experiment as well.⁵ A hydrogen atom elimination from the gas-phase $CH(BH)CH_2$ complex leads finally to borirene formation.

The extent of the translational energy release, determined by the shape of $P(E_T)$, gives us a useful criterion through the energy conservation rule^{7,8} to support our conclusions. The value of the heat of reaction, $\Delta_r H^0$, indeed, can be derived from the falloff of the $P(E_T)$. The best-fit of the experimental data is achieved when using the function reported in Figure 1 where the tail extends up to 158 kJ mol^{-1} . This range of energy is consistent with the formation of the borirene molecule. Moreover, the total angular momentum is conserved during the reactive collisions and therefore, since the departing H atom is light compared to the borirene molecule, about 70–85% of the initial angular momentum has to be channeled into rotational excitation of products, implying that part of the available energy is converted into internal excitation of the molecular moiety. This is well documented by the isotropic angular part of the flux contour map since a peaking of the poles at 0° and 180° is clearly not observed.

Based solely on the energetics as calculated at the CCSD(T) level⁶ also the singlet closed shell molecules H_2BCCH and $HBCCH_2$ could be formed as minor reaction products. However, the only route to form these species is via H atom elimination from the allene-like intermediate H_2BCCH_2 , which in turn can be derived from the vinylborane radical, CH_2CHBH , through H migration. However, our ab initio calculations do not locate a transition state for an insertion of $B(^2P)$ into an ethylenic C–H bond.¹⁴

It is also instructive to compare our findings to those for similar systems $X + C_2H_4$. Interestingly, in all cases the interaction of open-shell electrophilic atomic species with the π electrons of ethylene was found to be the dominant approach. A survey of these systems reveals that the most similar case to the title reaction is that of $N(^2D) + C_2H_4$, also recently studied in crossed beam experiments.^{11a} The electronically excited nitrogen atoms can, indeed, add to the π bond of ethylene (forming a cyclic intermediate analogous to the borirane radical) or insert into one of the C–H bonds; the addition pathway was found to be the only active for energies lower than 50 kJ mol^{-1} because of a high energy barrier for direct insertion of $N(^2D)$ into the C–H bond. Interestingly, RRKM simulations show that the formation of cyclic product $2H$ -azirine following an H emission from the initial addition intermediate is by far the main reaction pathway.

In conclusion, our study gives a first insight into the mechanism of a reaction of atomic boron with a simple hydrocarbon ethylene to form a neutral heterocyclic 2π aromatic system in the gas phase, that is, the elusive borirene molecule. This is the first time borirene has been detected in the gas phase under well-defined experimental conditions.

Acknowledgment. R.I.K. is indebted to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for a *Habilitation* fellowship (IIC1-Ka1081/3-1). The work was further supported by Academia Sinica and the Taiwanese Petrol Organization. Y.H. thanks IDRIS (CNRS) for providing computer time (Project No. 337). This work was performed within the *International Astrophysics Network* (<http://po.iam.s.sinica.edu.tw/~kaiser/network.htm>). JA001447A

Gas-Phase Detection of the HBCC ($X^1\Sigma$) Molecule: A Combined Crossed Beam and Computational Study of the $B(^2P) + C_2H_2(^1\Sigma_g^+)$ Reaction

N. BALUCANI,^{1,*} O. ASVANY,¹ Y. T. LEE,¹ R. I. KAISER,^{1,2,†}
N. GALLAND,³ M. T. RAYEZ,³ Y. HANNACHI³

¹*Institute of Atomic and Molecular Sciences, 1, Section 4, Roosevelt Road, 107 Taipei, Republic of China*

²*Department of Physics, Technical University Chemnitz, 09107 Chemnitz, Germany*

³*Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (CNRS UMR 5803), Université Bordeaux 1351, Cours de la Libération, 330405 Talence Cedex, France*

Received 22 January 2001; accepted 26 February 2001

Dedicated to Professor Paul von R. Schleyer

ABSTRACT: A novel supersonic beam of ground-state boron atoms [$B(^2P)$] was employed to investigate the reaction of $B(^2P)$ with acetylene [$C_2H_2(^1\Sigma_g^+)$] at an average collision energy of 16.3 ± 0.4 kJ mol⁻¹ at the most fundamental microscopic level. The crossed molecular beam technique was used to record time of flight spectra at mass to charge ratios of 36 ($^{11}BC_2H^+$), 35 ($^{10}BC_2H^+ / ^{11}BC_2^+$), and 34 ($^{10}BC_2^+$) at different laboratory angles. Forward-convolution fitting of the laboratory data showed that only a product with the gross formula BC_2H was formed via a boron versus hydrogen exchange. By combining experimental results with electronic structure calculations, the conclusion was that the reaction proceeded via the initial addition of $B(^2P)$ to the two carbon atoms of acetylene, leading to the formation of a first intermediate, the borirene radical ($c-BC_2H_2$). This intermediate underwent various isomerization processes on the BC_2H_2

*Permanent address: Dipartimento di Chimica, Università di Perugia, 06123 Perugia, Italy

†Present address: Department of Chemistry, University of York, York YO10 5DD, U.K.

Correspondence to: R. I. Kaiser; e-mail: rik1@york.ac.uk

Contract/grant sponsor: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG); contract/grant number: IIC1-Ka1081/3-1

Contract/grant sponsor: Academia Sinica

Contract/grant sponsor: IDRIS (CNRS); contract/grant number: 337

potential energy surface before decomposing into the linear HBCC($X^1\Sigma$) isomer via a hydrogen atom elimination. © 2001 John Wiley & Sons, Inc. J Comput Chem 22: 1359–1365, 2001

Keywords: boron; crossed beam; HBCC molecule; chemical reaction dynamics; gas phase

Introduction

The crossed molecular beam (CMB) method with mass spectrometric detection is well established as a powerful tool to unravel the mechanism of reactions that form polyatomic products, the spectroscopy of which is not known and is hence not accessible to optical detection schemes, such as laser induced fluorescence.^{1,2} Even though CMB experiments are now available on the reactions of most of the light atoms of the periodic table, an experimental investigation on the reaction dynamics of boron atoms has not been performed. The present knowledge of ground-state (2P) atomic boron reactions is primarily based on kinetic measurements monitoring the decay of the boron concentration³ and matrix studies of atomic boron reacting with O_2 , H_2O , N_2 , CO , HCN , NH_3 , H_2 , and hydrocarbons (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , and C_2H_6).^{4,5} However, these investigations can only speculate on the inherent reaction mechanism(s), because the effects of matrix trapping, the composition of the beam, and the poorly defined energy of the boron reagent do not allow a definite assignment of the elementary steps of the mechanism that are involved. Therefore, new systematic studies of these important reactions under well-defined experimental conditions are needed to understand the chemical behavior of this atomic species.

Thus far, the reaction mechanism was investigated only for the reaction of electronically excited boron [$B(^2D)$] with molecular hydrogen via excitation of a $B-H_2$ van der Waals complex; the formation of atomic hydrogen and electronically excited boron monohydride (BH) in the $A^1\Pi$ and $a^3\Pi$ states⁶ was observed. This system is a prototype for the reactions of electronically excited boron atoms, but the reaction mechanism of the ground-state atomic boron was expected to be different.

In the reaction with unsaturated hydrocarbons the addition to the π system was expected to be dominant, because atomic boron is strongly electrophilic; this was actually observed in the first CMB study of the ground-state atomic boron reaction, which elucidated the reaction mechanism

of the $B(^2P) + C_2H_4(^1A_g^+)$ reaction.⁷ Matrix studies by Andrews and coworkers also suggested an additional pathway proceeding through insertion of boron atoms into C—H bonds.⁵

In this article we focus on the $B(^2P) + C_2H_2(^1\Sigma_g^+)$ reaction studied under single collision conditions as provided in crossed beam experiments. These detailed insights into the reaction dynamics allowed us to characterize the pathways leading to BC_2H -isomers. We also performed a high level computational study to characterize the relevant stationary points along the BC_2H_2 potential energy surface (PES).

Besides its fundamental interest, the title reaction also has some practical implications; for instance, no organo-boron molecule has been detected in extraterrestrial environments so far. The results of our studies provide a clue to the boron-bearing organic molecule that must be searched in the interstellar medium or in circumstellar envelopes.

Experiment and Data Processing

The experiments were performed with a 35'' CMB apparatus described in detail in a previous study.⁸ The atomic boron beam was produced by using the same ablation source that was successful in generating the carbon atom and cyano radicals beams.⁹ Briefly, a pulsed supersonic boron beam was generated via laser ablation of boron at 266 nm. The 30 Hz, 35–40 mJ output of a Spectra Physics GCR 270-30 Nd-YAG laser was focused onto a rotating boron rod, and ablated atoms were subsequently seeded into helium gas released by a Proch-Trickl pulsed valve. No boron clusters were present; the intensities of the integrated time of flight (TOF) spectra at mass to charge ratios (m/e) of 10 (^{10}B) and 11 (^{11}B) reflected the natural isotopic abundance ratio of 80% ^{11}B versus 20% ^{10}B . A chopper wheel mounted after the laser ablation zone selected a 9- μs segment of the pulse of a peak velocity (v_p) of $1846 \pm 5 \text{ ms}^{-1}$ and a speed ratio (S) of 7.9 ± 0.1 . This pulse crossed a pulsed acetylene beam ($v_p = 900 \pm 10 \text{ ms}^{-1}$, $S = 9.0 \pm 0.1$) perpendicularly at an averaged collision energy of $16.3 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ in the

interaction region. The scattered species were monitored via TOF spectra using a triply differentially pumped UHV ($<8 \times 10^{-13}$ mbar) detector consisting of a Brink-type electron impact ionizer, a quadrupole mass filter, and a Daly ion detector.

Information on the reaction dynamics was extracted from the TOF spectra and the laboratory angular distribution (LAB) by using a forward-convolution technique. This iterative approach initially guesses the angular flux distribution in the center of mass (CM) coordinate system [$T(\theta)$] and the translational energy flux distribution in the CM system [$P(E_T)$], which are assumed to be independent of each other. The final outcome is the generation of a velocity flux contour map $I(\theta, u) \sim P(u) \times T(\theta)$ in the CM frame showing the intensity as a function of angle θ and velocity u . This map serves as an image of the title reaction and contains the basic information of the scattering process.

Computational Study

The stationary points on the BC_2H_2 PES were first located at the B3LYP/cc-pVDZ level of theory.^{10,11} The harmonic frequencies were calculated at the same level to characterize the stationary points [minima vs. the transition state (TS)] to obtain zero-point vibrational energy (ZPVE) and to generate force constant data needed in the intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations.¹² The IRC calculations were performed at the B3LYP/cc-pVDZ level to check that the TSs connected the presumed minima. Total energies were refined at the CCSD(T)/cc-pVTZ level¹³ using B3LYP/cc-pVDZ optimized geometries with B3LYP/cc-pVDZ ZPVE corrections. All calculations were conducted with Gaussian 94.¹⁴

Experimental Results

The reactive scattering signal was observed at m/e of 36 ($^{11}BC_2H^+$) (Figs. 1, 2), 35 ($^{10}BC_2H^+ / ^{11}BC_2^+$), and 34 ($^{10}BC_2^+$). The TOF spectra at m/e values of 35 and 34 could be fit with the same CM functions, revealing that only a molecule with the gross formula BC_2H was formed via a boron atom versus hydrogen replacement channel. Mass to charge ratios higher than 36 were not observed.

The LAB distribution of the BC_2H product(s) as shown in Figure 2 peaked at the CM angle of $49.0 \pm 1.0^\circ$. This distribution had a slight asymmet-

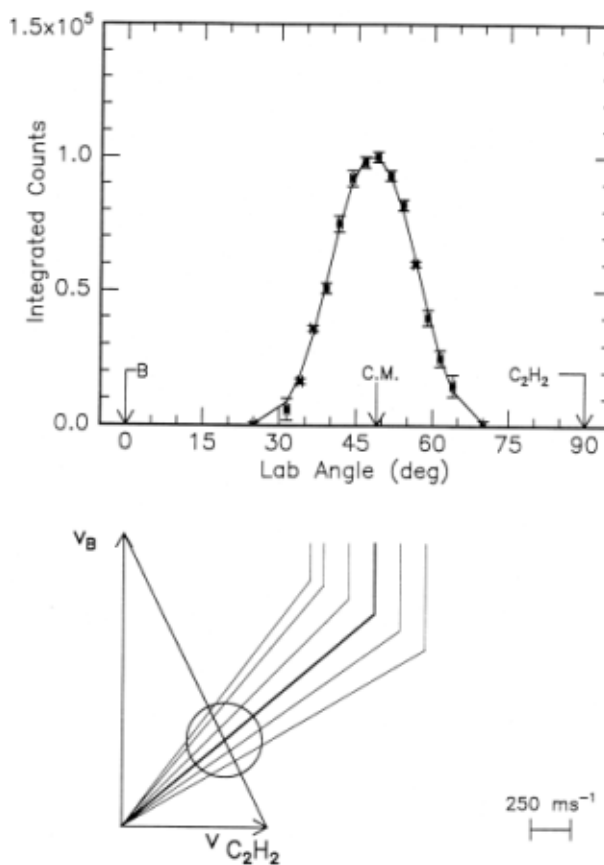


FIGURE 1. (a) The laboratory angular distribution of the product channel at $m/e = 36$. The error bars indicate experimental data; (—) the calculated distribution. (b) The Newton diagram for the $B(^2P) + C_2H_2(^1\Sigma_g^+)$ reaction. The circle is the maximum center of mass recoil velocity of the BCCH product.

ric shape, depicted a higher intensity at angles close to the boron beam, and was very broad and extended 40° in the scattering plane defined by the boron and acetylene beams. This suggested that a significant amount of the total available energy was released into translation of the reaction products. In addition, the $P(E_T)$, and hence the velocity flux contour (Fig. 3) map, should have a maximum away from zero as it was actually found at 10–15 kJ mol^{-1} . In our experiments the best fit of the LAB distribution and TOF spectra was achieved with $P(E_T)$ s extending to 35–60 kJ mol^{-1} . If we accounted for the collision energy of 16.3 kJ mol^{-1} , the title reaction was found to be exothermic by 19–41 kJ mol^{-1} .

The angular part of the contour plot was useful to extract additional information on the chemical reaction dynamics. This plot showed intensity in

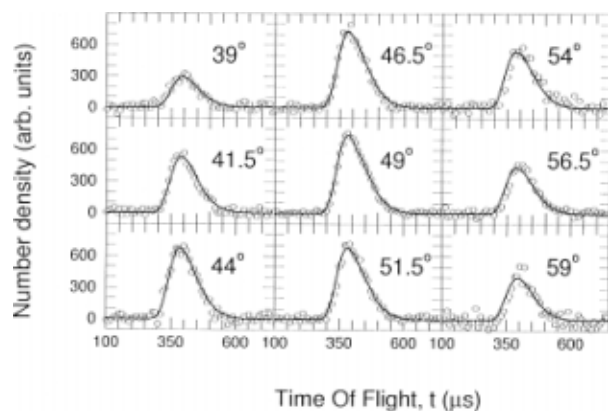


FIGURE 2. The time of flight data for selected laboratory angles at $m/e = 36$.

the full angular range from 0 to 180°, suggesting the formation of a BC_2H_2 complex(es). Also, the contour map was slightly forward scattered with respect to the boron beam, suggesting that either an osculating complex holding a lifetime comparable to its rotational period was formed or two distinct microchannels were active. The weak polarization was the result of poor coupling between the initial (L) and final orbital angular momentum (L'), indicating that most of the total angular momentum channeled into rotational excitation of the BC_2H product. In addition, the B and the leaving hydrogen atom must be located on opposite sites of the rotation axis to account for the forward scattering of BC_2H .

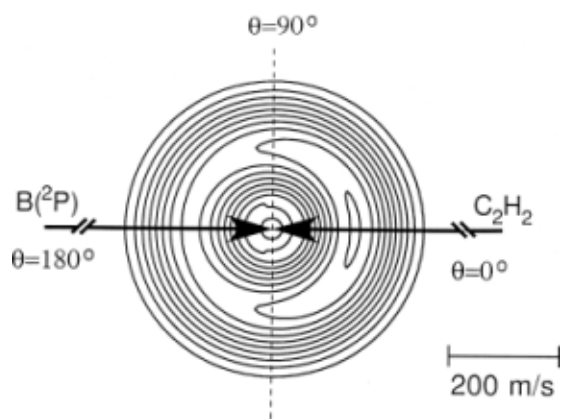


FIGURE 3. The velocity flux contour map in the center of mass reference frame for the reaction $\text{B}(^2\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{BC}_2\text{H} + \text{H}$. The contour lines connect data points with an identical flux.

Computational Results

Our *ab initio* calculations showed that, in agreement with a previous study, the linear HBCC ($X^1\Sigma$) isomer (**6**) was the global minimum on the BC_2H PES (cf. Fig. 4).⁵ The overall reaction was exothermic by 6.9 kJ mol^{-1} at the CCSD(T)/cc-pVTZ ZPVE level; G2 data yielded an exothermicity of about 18 kJ mol^{-1} closer to the experimentally derived value. The next most stable isomer was the linear HCCB molecule in its $^1\Sigma$ ground state (**7**). Because the reaction of $\text{B} + \text{C}_2\text{H}_2$ to HCCB plus atomic hydrogen was predicted to be endothermic by 24.7 kJ mol^{-1} (19.2 kJ mol^{-1} at the G2 level), but our collision energy was only 16.7 kJ mol^{-1} , only HBCC was energetically accessible. Other HC_2B isomers were even higher in energy and are the subject of a forthcoming publication.¹⁵ Therefore, we focused on the channels leading to the HBCC isomer. Two entrance channels were located via addition of $\text{B}(^2\text{P})$ to one carbon of acetylene forming *trans*- BCHCH (X^2A' , **1**)¹⁶ or to both carbon atoms yielding the aromatic borirene radical $c\text{-BC}_2\text{H}_2$ (X^2A_1 , **2**). The first channel leading to **1** had a large entrance barrier (50.5 kJ mol^{-1}) and therefore would not contribute to the reaction at our collision energy. The second entrance channel was without a barrier. Some comments need to be made because **2** does not correlate in C_{2v} with the reactant ground states. However, there was a π complex (X^2B_2) that correlated with the reactants. Going from a C_{2v} to C_s approach of the B atom to acetylene, the symmetry was reduced to $^2A'$, which would have avoided crossing with **2** as pointed out by Flores and Largo.¹⁷ This was consistent with the matrix isolation experiment of Andrews et al. in which the absorption bands of the borirene radical grew with annealing above 18 K, leading to the conclusion that **2** was produced by the reaction of cold boron atoms with C_2H_2 .⁵ The borirene radical can rearrange through **2'** via a H shift to **4**; **2'** can be best described as a H-bridged hydrogen-deficient carbon-bearing borane species that is only metastable and rearranges rapidly to **4**. The latter represented the global minimum of the BC_2H_2 PES and was stabilized by 312.4 kJ mol^{-1} with respect to the separated reactants. The **4** compound can either ring open to **3** or **5** and/or lose a hydrogen atom to form the HBCC product via an exit barrier of 12.6 kJ mol^{-1} . In addition, **3** and **5** can emit a hydrogen atom without a barrier to yield **6**. The geometry of **3** at the B3LYP level was very close to the one obtained in Andrews et al.⁵ at the QCISD level of theory: only the B—C length

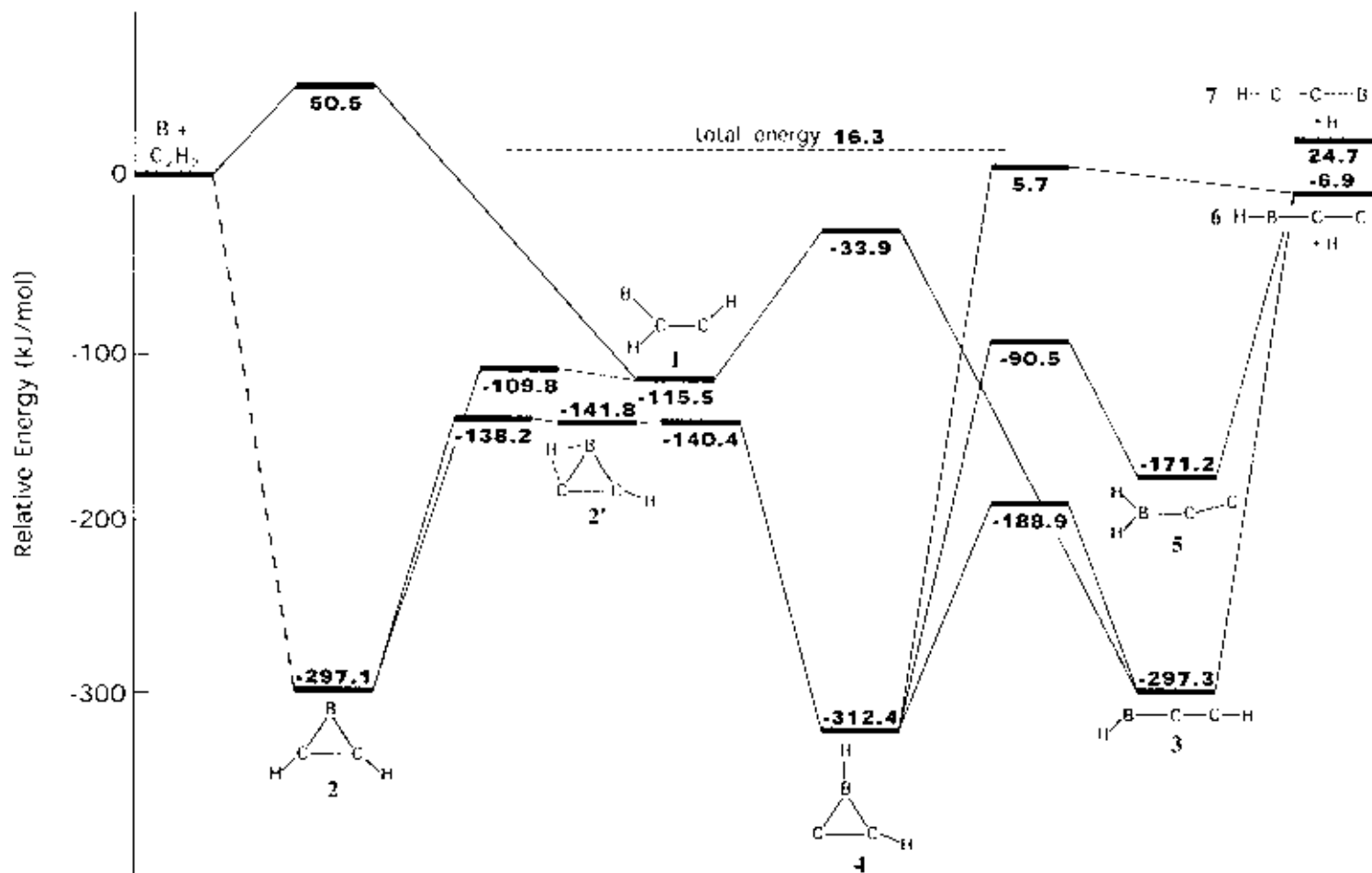


FIGURE 4. The potential energy surface for the reaction of B(2P) with C₂H₂($^1\Sigma_g^+$). The reported relative energies were obtained at the CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVDZ level with B3LYP/cc-pVDZ ZPVE corrections. Only those pathways leading to the HBCC isomer are shown. The transition state (TS) X/Y in the text denotes the transition structure connecting X and Y minima. The bond orders are not indicated on the schematic structures of the minima and products.

was found to be 0.03 Å shorter, tests were performed to investigate the energetics of this species (CCSD(T)/cc-pVTZ) at geometries obtained at the B3LYP/cc-pVDZ and QCISD/cc-pVDZ levels, and the values were virtually equal.

Discussion

If we combine our experimental and theoretical results, the following chemical reaction dynamics are likely. First, the solid identification of the boron versus hydrogen exchange pathway together with the calculated reaction energies clearly identify the linear HBCC isomer in its $^1\Sigma$ electronic ground state as the only reaction product. The experimentally derived reaction exothermicity lies closer to the theoretical G2 data. Second, the reaction proceeds via the initial addition of B(2P) to two carbon atoms to the c-BC₂H₂ (**2**) intermediate, which undergoes H atom migration to **4**. Because of an optimum orbital overlap, the initial collision complex **2** likely rotates around the B axis, which in turn is parallel to the total angular momentum vector **J**.

The cyclic isomer (**4**) was identified as the most important reaction intermediate. This complex can fragment via atomic hydrogen loss to the HBCC product in its electronic ground state. Due to angular momentum conservation, this linear isomer must be rotationally excited to B-like rotations as demonstrated by a weakly polarized contour plot. Likewise, the leaving hydrogen and incorporated B atom were on opposite sites of the B rotation axes and hence could account for the observed forward scattering. Further, **4** isomerized to **3** prior to a barrierless decomposition of this intermediate to atomic hydrogen and the HBCC isomer. Because of the larger barrier of TS **4–5** compared to TS **3–4**, we anticipated that isomer **5** played only a minor role in the reaction, if any. Finally, **4** can decompose via a tight exit TS to HBCC. This was verified experimentally as the translational energy distribution peaks well away from zero translational energy. Only a decomposing intermediate (**3**) was expected to result in a $P(E_T)$ peaking at zero energy that was attributable to the absence of any exit barrier.

At the present stage, we cannot assign the relative contributions of **3** and **4** in decomposing to HBCC (**6**). Thus, we must investigate further if the observed forward peaking is the result of an osculating complex or the effect of two microchannels with distinct scattering dynamics as found in the C(3P)/C₂H₂ system.¹⁸ For this purpose, experiments at different collision energies are necessary.

Nevertheless, the explicit identification of the linear HBCC isomer is the first gas-phase assignment of this hydrogen-deficient species. Our proposed barrierless mechanism to **2** correlated nicely with matrix studies by Andrews et al., who found an increasing absorption signal of this isomer from a reaction of matrix trapped, cold B(2P) atoms.⁵ However, we concluded that the matrix isolated HBCCH isomer (**3**) was not the reaction product of translationally hot boron atoms inserting into the C—H bond but rather an isomerization product of **4**.

Finally, the large dipole moment of 3.97 debye as based on our electronic structure calculations makes HBCC an ideal search candidate for the first interstellar boron-bearing species. Interstellar boron atoms were detected with fractional abundances of 9.1×10^{-11} relative to hydrogen toward the Orion region and could react with acetylene to the HBCC isomer in this source.¹⁹

Acknowledgment

The fourth author (R.I.K.) is indebted to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for a Habilitation fellowship. The last author (Y.H.) thanks IDRIS (CNRS) for providing computer time. This work was performed within the International Astrophysics Network.

References

- Levine, R. D.; Bernstein, R. B. *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1987.
- (a) Casavecchia, P. *Rep Prog Phys* 2000, 63, 355; (b) Casavecchia, P.; Balucani, N.; Alagia, M.; Cartechini, L.; Volpi, G. G. *Acc Chem Res* 1999, 32, 503; (c) Casavecchia, P.; Balucani, N.; Volpi, G. G. *Annu Rev Phys Chem* 1999, 50, 347; (d) Balucani, N.; Alagia, M.; Cartechini, L.; Casavecchia, P.; Volpi, G. G.; Sato, K.; Takayanagi, T.; Kurosaki, Y. *J Am Chem Soc* 2000, 122, 4443; (e) Shu, J.; Lin, J. J.; Lee, Y. T.; Yang, X. *J Chem Phys* 2001, 114, 4.
- NIST Kinetics Database.
- (a) Lanzisera, D. V.; Andrews, L.; Taylor, P. R. *J Phys Chem A* 1997, 101, 7134; (b) Lanzisera, D. V.; Andrews, L. *J Phys Chem A* 1997, 101, 824; (c) Thompson, C. A.; et al. *J Phys Chem* 1995, 99, 13839; (d) Hannachi, Y.; Hassanzadeh, P.; Andrews, L. *J Phys Chem* 1994, 98, 6950; (e) Hannachi, Y.; Hassanzadeh, P.; Andrews, L. *J Phys Chem* 1994, 98, 6950; (f) Tague, T. J.; Andrews, L. *J Am Chem Soc* 1994, 116, 4970.
- Andrews, L.; Hassanzadeh, P.; Martin, J. M. L.; Taylor, P. R. *J Phys Chem* 1993, 97, 5839.
- Yang, X.; Hwang, E.; Dagdigan, P. *J Chem Phys* 1996, 104, 8165.

7. Balucani, N.; Asvany, O.; Lee, Y. T.; Kaiser, R. I.; Galland, N.; Hannachi, Y. *J Am Chem Soc* 2000, 122, 11234.
8. Balucani, N.; Asvany, O.; Chang, A. H. H.; Lin, S. H.; Lee, Y. T.; Kaiser, R. I.; Bettinger, H. F.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer III, H. F. *J Chem Phys* 1999, 111, 7457.
9. Kaiser, R. I.; Ting, J.; Huang, L. C. L.; Balucani, N.; Asvany, O.; Lee, Y. T.; Chan, H.; Stranges, D.; Gee, D. *Rev Sci Instrum* 1999, 70, 4185.
10. (a) Becke, A. D. *J Chem Phys* 1993, 98, 5648; (b) Lee, C.; Wang, W.; Parr, R. G. *Phys Rev B* 1988, 37, 785; (c) Stevens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, F.; Frisch, M. J. *J Phys Chem* 1994, 98, 11623.
11. Dunning, T. H. *J Chem Phys* 1998, 90, 1007.
12. (a) Fukui, K. *J Chem Phys* 1997, 66, 2153; (b) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J Phys Chem* 1990, 94, 5523.
13. Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chem Phys Lett* 1989, 157, 479.
14. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Pang, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94* (Revision D.4); Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1995.
15. Hannachi, Y., manuscript in preparation.
16. Trans refers to the position of both hydrogen atoms.
17. Flores, J. R.; Largo, A. *J Phys Chem* 1992, 96, 3015.
18. Kaiser, R. I.; Ochsenfeld, C.; Head-Gordon, M.; Lee, Y. T.; Suits, A. G. *J Chem Phys* 1997, 106, 1729.
19. Jura, M.; Meyer, D. M.; Hawkins, I.; Cardelli, J. A. *Astrophys J* 1996, 456, 589.

Résumé :

Depuis plus d'un siècle, la chimie des organoboranes a intéressé considérablement les chimistes. En revanche, la réactivité élémentaire du bore atomique est un domaine de recherche relativement vierge. Dans un premier temps, nous avons participé aux travaux de caractérisation des produits isolés en matrice d'argon pour les réactions du bore avec l'éthylène et l'éthane. Les propriétés structurales, spectrales et énergétiques d'une série d'espèces BC_2H_n ($n = 3, 4, 5$) ont été déterminées à l'aide de méthodes *ab initio* et DFT. La comparaison des spectres infrarouges expérimentaux à ceux prédits par le calcul a permis d'identifier plusieurs nouveaux organoboranes simples. Afin de mieux comprendre la réactivité du bore, nous nous sommes ensuite intéressés à la détermination des mécanismes réactionnels mis en jeu. Avec l'étude de la réaction $B + H_2O$, nous avons développé et testé une stratégie de calcul, couplant méthodes *ab initio* et DFT, destinée à l'étude de mécanismes réactionnels. Ces travaux ont de plus démontré l'existence d'une petite barrière d'activation pour la réaction cohérente avec la constante de vitesse mesurée et nous proposons un mécanisme pour la formation de BO ($A^2\Pi$) jusqu'alors non rationalisée. Enfin, la méthodologie précédente a été utilisée pour déterminer le mécanisme des réactions bore-acétylène et bore-éthylène. Cette étude réalisée en parallèle à des expériences de jets croisés, a permis d'identifier sans ambiguïté le produit formé dans ces conditions par chacune de ces réactions, respectivement HBCC et la molécule aromatique borirène ($c\text{-HBC}_2\text{H}_2$). Ce travail a également montré que les deux réactions peuvent avoir lieu spontanément si elles débutent par l'addition du bore sur la liaison π CC. S'agissant de la réaction bore-éthylène, les calculs prédisent plusieurs processus susceptibles de concurrencer la formation du borirène.

Mots-clés :

Chimie du bore
Réactivité élémentaire
Mécanisme réactionnel
Organoboranes

Chimie quantique
Surface d'énergie potentielle
Prédiction de spectres infrarouges
Développements méthodologiques

Summary :

The organoborane chemistry is of great interest for chemists since more than one hundred years. On the other hand, the atomic boron chemistry is a quasi-virgin field of research. In the first part, we have participated to the identification of several bore-ethylene and bore-ethane reactions products isolated in argon matrix. Structures, energetic and vibrational properties for a number of BC_2H_n ($n = 3, 4, 5$) species have been examined using *ab initio* and DFT methods. The comparison between the calculated IR spectra and the observed ones allowed to identify new small organoboranes. In second part, we have established the mechanisms for some boron reactions in order to better understand the boron atom reactivity. During the study of the $B + H_2O$ reaction, we have tested and validated a methodology for the determination of reaction mechanisms. This work combining *ab initio* and DFT calculations demonstrated the existence of an activation barrier for this reaction, in agreement with measured rate constant. Moreover, we proposed a mechanism for the previously unexplained formation of BO ($A^2\Pi$) species. At last, the previous methodology was used to predict the mechanism of the bore-acetylene and bore-ethylene reactions. This study was led in same time as crossed beams experiments and allowed to identify unambiguously the products formed in this conditions: the HBCC molecule for the first reaction and the aromatic borirene molecule ($c\text{-HBC}_2\text{H}_2$) for the second one. These works have also showed that the two reactions could occur spontaneously if the boron atom adds initially to the π CC bond. About the bore-ethylene reaction, the calculations exhibit several pathways able to compete with the borirene molecule formation.

Keywords :

Boron chemistry
Elementary reactivity
Reaction mechanism
Organoboranes

Quantum chemistry
Potential energy surface
Vibrational spectra computations
Methodological developments