

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université Abbes Laghrour Khenchela  
Faculté : Sciences et Technologie



## Thèse

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE  
**Doctorat en Sciences**

Filière : Sciences de la Matière

Spécialité : Chimie

Thème :

---

# Etude théorique de la structure et la stabilité de quelques cations silyles

---

Présenté Par :  
**BADIS Zakaria**

Thèse soutenue le 20/07 /2025 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Hezil naouel	Pr	Université Abbes Laghrour Khenchela	Présidente
02	AICHI Mohammed	MCA	Université Abbes Laghrour Khenchela	Rapporteur
03	MESSAI Amel	Pr	Université Abbes Laghrour Khenchela	Examinatrice
04	MESSAOUDI Abdelatif	Pr	Université Batna 1	Examinateur
05	AMRAOUI Nour El Yakine	MCA	Université Batna 1	Examinatrice
06	HAFIED Meriem	Pr	Université Batna 2	Invitée

# Remerciements

À vous, qui avez prêté votre esprit, votre temps et votre science à l'examen de cette œuvre, je dois plus qu'un simple remerciement : je vous dois une reconnaissance empreinte de respect profond et de gratitude sincère.

Que **Madame la Professeure Hezil Naouel**, qui a bien voulu présider ce jury, reçoive ici l'expression de ma haute estime. Par son regard éclairé et l'attention bienveillante qu'elle a portée à ce travail, elle a élevé le débat et honoré ma recherche.

À **Monsieur le Maître de Conférences Aichi Mohammed**, je rends un hommage tout particulier. En acceptant la charge exigeante de rapporteur, il a su, par ses remarques pénétrantes et ses critiques constructives, faire jaillir la clarté là où l'ombre menaçait encore.

Je me tourne avec gratitude vers **Madame la Professeure Messai Amel**, dont la présence savante et les interventions mesurées ont conféré à cette soutenance un souffle académique salubre.

Mes remerciements s'adressent également à **Monsieur le Professeur Messaoudi Abdelatif**, dont l'engagement et l'analyse rigoureuse ont enrichi la réflexion et éclairé plusieurs aspects de ce travail.

Je salue aussi **Madame la Maître de Conférences A Amraoui Nour El Yakine**, dont le regard attentif et les commentaires judicieux ont apporté une contribution précieuse à l'approfondissement de cette recherche.

Enfin, je n'oublie pas **Madame la Professeure Hafied Meriem**, dont la présence au sein de ce jury, en qualité d'invitée, fut bien plus qu'un honneur : ce fut un encouragement discret mais profondément ressenti.

À vous tous, mes juges éclairés, je dis merci — non point un merci ordinaire, mais celui qu'un esprit nourri d'efforts et d'espérance adresse à ceux qui, par leur science et leur humanité, lui ont permis de franchir un seuil.

# Dédicace

À la mémoire de mon père **Amor** et de mon frère **Lamine**,  
âmes chères désormais unies à l'éternité,  
dont l'ombre douce veille encore sur mes pas.  
Leur amour silencieux, leurs paroles d'autrefois,  
leurs regards éteints mais toujours vivants en moi,  
m'accompagnent comme un souffle dans le vent —  
fidèles, invisibles, immortels.  
Je leur dédie cette œuvre avec le respect que l'on doit aux pères fondateurs de nos rêves.

À **ma mère Rebaia** ,  
pilier silencieux de ma destinée,  
dont les prières ont tissé la toile invisible de ma réussite.  
Son amour inconditionnel et ses sacrifices muets  
sont la source cachée de cette lumière.

À **mon épouse bien-aimée**,  
compagne de mes jours et de mes nuits d'étude,  
dont la patience fut un refuge, et l'amour, un flambeau.  
Dans les tempêtes comme dans l'accalmie, elle fut l'ancre et l'étoile.

À **mes enfants**,  
ces êtres lumineux,  
moteurs de mon courage, sources de ma volonté.  
C'est pour eux que j'ai persévéré,  
et c'est à travers leurs yeux que je mesure la valeur de chaque pas accompli.

À **mon frère Nacereddine**,  
dont la présence discrète mais constante m'a toujours réconforté.

À **mon frère Abdelhafidh**,  
dont les encouragements et la force tranquille ont été pour moi un exemple.

À **mon frère Abdelhak**,  
dont la générosité de cœur m'a profondément soutenu.

À **mon frère Haroun**,  
dont les mots justes et les gestes simples ont été pour moi un réconfort sincère.

À **mon frère Khaled**,  
dont la loyauté indéfectible fut un appui silencieux, mais essentiel.

À **mon frère Mouhamed**,  
dont l'attention fraternelle et la bonté naturelle m'ont accompagné dans le silence des jours.

**À ma sœur Sabah,**

dont l'affection sincère et la délicatesse ont illuminé mes pas.

**À ma sœur Malika,**

dont la présence aimante et la bienveillance ont été des sources de sérénité.

**À mon ami Nadhir,**

présent discret dans les heures sombres,  
dont le soutien moral et l'écoute fidèle  
ont été des remparts contre l'abandon.

**À tous ceux —**

présents ou absents, proches ou lointains —  
qui ont marqué mon chemin, soutenu mes pas,  
et nourri ce rêve jusqu'à son accomplissement,  
je dédie cette œuvre avec une reconnaissance infinie.

# Sommaire

## SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale .....	1
Problématique et justification de l'étude.....	1
Objectifs de la thèse .....	2
Structure de la thèse .....	3
 <i>Chapitre 1 : Concepts et méthode de Calculs théoriques</i>	
Introduction .....	5
1.1. Bases de la chimie quantique.....	6
1.1.1. Équation de Schrödinger.....	6
1.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	7
1.1.3 Approximation orbitale .....	7
1.2. Méthodes de calcul.....	8
1.2.1. Méthodes semi-empiriques .....	9
1.2.2. Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la fonction d'onde	9
1.2.3. Méthodes des calculs quantiques basées sur la densité électronique (DFT) .....	10
1.3. Analyse NBO et applications.....	10
1.4 Limites des méthodes théoriques .....	11
Conclusion.....	18

*Chapitre 2 : Chimie du Silicium ; du Phosphore et d'azote (Propriétés, Réactions et Applications)*

Introduction .....	20
2.1. Propriétés fondamentales du silicium .....	20
2.2. Les cations silyles : de la chimie organométallique à la technologie des matériaux. 21	
2.2.1. Mécanismes Réactionnels des Cations Silyles.....	21
2.2.1.1. Réactions d'Addition Nucléophile.....	21
2.2.1.2. Réactions de Transfert de Groupe.....	22
2.2.1.3. Réactions de Substitution.....	22
2.3. Applications en Chimie Organométallique.....	23
2.3.1. Silylation et Polymérisation.....	23
2.3.2. Les Cations Silyles en Spectroscopie RMN .....	23
2.3.3. Applications industrielles du silicium et des cations silyles .....	24
2.3.4. Silicium dans la technologie des semi-conducteurs .....	25
2.3.5. Silicium et durabilité : les défis de l'industrie moderne .....	25
2.3.6. Perspectives futures du silicium.....	25
2.4. Phosphore : Propriétés, Composés et Applications.....	25
2.4.1. Propriétés Générales du Phosphore.....	26
2.4.2. Les Composés du Phosphore .....	26
2.4.3. Le Phosphore dans la Nature et la Biologie.....	27
2.4.4. Applications Industrielles du Phosphore .....	27
2.4.5. Mécanismes Réactionnels du Phosphore.....	28
2.5. Phosphore Trivalent et les Bases de Phosphines de Lewis .....	28
2.6. Mécanismes Réactionnels des Phosphines de Lewis .....	29
2.6.1. Réactions de Coordination avec des Métaux de Transition.....	29
2.6.2 Réactions d'Acide-Bases de Lewis .....	30
2.6.3. Réactions de Substitution Nucléophile.....	30

2.7. Applications des Phosphines de Lewis .....	31
2.7.1 Catalyse Organométallique .....	31
2.7.2. Synthèse de Polymères .....	31
2.7.3. Réactions de Réduction et Activation des Molécules .....	31
2.7.4 Le Phosphore Trivalent et la Spectroscopie.....	31
2.8. Azote : Propriétés, Composés et Applications.....	32
2.8.1. Propriétés Générales de l'Azote.....	32
2.8.2. Les Composés de l'Azote .....	32
2.8.3. L'Azote dans la Nature et la Biologie .....	33
2.8.4. Applications Industrielles de l'Azote .....	33
2.8.5. Mécanismes Réactionnels de l'Azote.....	33
2.9. Azote Trivalent et les Bases Azotées de Lewis .....	34
2.10. Mécanismes Réactionnels des Bases Azotées .....	35
2.10.1. Réactions de Coordination avec des Métaux de Transition.....	35
2.10.2. Réactions d'Acide-Bases de Lewis .....	35
2.10.3. Réactions de Substitution Nucléophile.....	35
2.11. Applications des Bases Azotées de Lewis.....	35
2.11.1. Catalyse Organométallique .....	35
2.11.2. Synthèse de Polymères .....	36
2.12.3. Réactions de Réduction et Activation des Molécules .....	36
2.12.4. Azote Trivalent et la Spectroscopie.....	36
Conclusion.....	37

### ***Chapitre 03 : Résultats et discussions***

Introduction .....	39
3.1. Matériels et Méthodes .....	41

3.1.1. Cations Silyles .....	41
3.2 Méthodes de Calcul.....	42
d. modèle de continuum polarisable (PCM).....	43
3.3. Résultats .....	45
3.3.1. Complexes silyles-phosphines .....	45
3.3.1.1 Paramètres Géométriques .....	45
3.3.1.1.1. Effets Stériques dans les Cations.....	46
3.3.1.1.2. Effets Stériques dans les Bases de Phosphine .....	47
3.3.1.2. Analyse des Énergies de Liaison.....	49
3.3.1.2.1. Interaction de Liaison la Plus Forte.....	49
3.3.1.2.2. Effet du Changement de la Base .....	50
3.3.1.2.3. Influence du Cation .....	50
3.3.1.2.4. Tendances à Travers les Cations .....	50
3.3.1.3 Distribution de Charge .....	51
3.3.1.3.1. Transfert de Charge (e-).....	52
3.3.1.3.2 Tendances Générales .....	52
3.3.1.4 Analyse NBO.....	54
3.3.1.4.1 Interprétation de la taille des bulles.....	54
3.3.1.4.2 Dépendance de l'intensité de l'interaction à la base.....	54
3.3.2 Complexes silyles-bases azotées.....	56
3.3.2.1. Influence des substituants sur la géométrie cationique.....	56
3.3.2.2. Accessibilité du site azoté et encombrement stérique .....	57
3.3.2.4. Transfert de charge et localisation de la charge positive .....	58
3.3.2.5. Interaction donneur-accepteur et effets stériques.....	59
3.3.2.6. Synthèse des tendances structurelles et électroniques .....	59

3.3.2.7 modèles de continuum polarisable (PCM) .....	59
3.4. Discussion.....	60
3.4.1 Analyse structurale et longueurs de liaison Si-P et Si-N.....	60
3.4.2. Etude comparative d'effet stérique .....	62
3.4.3. Etude comparative d'effet électroniques .....	62
3.4.4. Énergies de liaison et forces d'interaction.....	63
3.4.5. Etude comparative Énergies de Liaison et Forces d'Interaction.....	64
3.4.6. Propriétés électroniques et répartition de charge .....	65
3.4.7. Effets combinés avec le cation B ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> ).....	66
3.4.8. Énergies d'interaction selon l'analyse NBO.....	66
3.4.9. Effet des solvants sur la stabilisation.....	69
3.4.10. Etude statistique .....	70
3.5. Résultats de régression – familles séparées.....	71
Conclusion générale .....	74

Références bibliographiques

Résumé

Abstract

ملخص

## Liste des figures

<b>Figure 1.</b> Comparaison de la longueur de liaisons Si-P Bond de $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ , et $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ avec Trimethyl- and Triethylphosphine .....	48
<b>Figure 2.</b> Comparaison de Si-P-R angles de liaisons de $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ , et $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ avec Trimethyl- et Triethylphosphine .....	49
<b>Figure 3.</b> Heatmap d'énergie de liaison Cation-Phosphine Complexes : Comparaison de $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ , et $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ avec $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ .....	51
<b>Figure 4.</b> Distribution de Charge de cations silyle avec Bases de lewis : Si Charge (Naturelle) et Charge Transférée de Différentes Cation-Base Combinations .....	53
<b>Figure 5.</b> Relation entre NBO et $\sigma$ -Donation des interactions entre Cation-base de lewis .....	55
<b>Figure 6.</b> Influence d'angle sur l'effet stérique .....	56
<b>Figure 7.</b> Influence de la longueur de liaison sur l'effet stérique .....	57

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.</b> Une synthèse des principales équations utilisées en chimie quantique .....	13
<b>Tableau 2.</b> Variation des Longueurs de Liaison Si-P et des Angles de Liaison selon les cations silyles et les Bases Phosphines .....	48
<b>Tableau 3.</b> Énergie de Liaison des Cations Silyles avec Différentes Bases Phosphines.....	51
<b>Tableau 4.</b> Charge Naturelle du Silicium et Transfert de Charge selon les Cations et Bases Phosphines.....	53
<b>Tableau 5.</b> Énergie d'Interaction NBO et Donation de liaison $\sigma$ selon les Cations et Bases Phosphines.....	55
<b>Tableau 6.</b> Paramètres géométriques des cations silyles.....	56
<b>Tableau 7.</b> Paramètres géométriques des bases azotées.....	57
<b>Tableau 8.</b> Analyse des énergies de liaison.....	58
<b>Tableau 9.</b> Distribution de charge et transfert électronique .....	58
<b>Tableau 10.</b> Analyse NBO (Natural Bond Orbital) .....	59
<b>Tableau 11.</b> Synthèse des tendances générales.....	59
<b>Tableau 12.</b> Modèles de continuum polarisable (PCM).....	60
<b>Tableau 13.</b> Regroupement des paramètres des complexes silyles phosphines .....	70
<b>Tableau 14.</b> Regroupement des paramètres des complexes silyles bases azotées.....	71
<b>Tableau 15.</b> Résultats de régression – silyles–phosphines .....	71
<b>Tableau 16.</b> Résultats de régression – silyles–amines .....	72

## Liste des abréviations

$\Psi$ : Fonction d'onde

$\text{Å}$ : Angstrom

**AC** : Approximations de Calcul

**BO** : Approximation de Born-Oppenheimer

**CBS** : Complete Basis Set (Ensemble de Base Complète)

**CCSD(T)** : Coupled Cluster avec double excitation et correction de triple excitation

**DFT** : Density Functional Theory (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)

**EI** : Énergie d'Interaction

**HF** : Hartree-Fock

**MO** : Molecular Orbital (Orbitales Moléculaires)

**MP2** : Møller-Plesset perturbation theory de second ordre

**NBO** : Natural Bond Orbital (Orbitales de Liaison Naturelles)

**O** : Orbitales

**SCF**: Self-Consistent Field (Champ Auto-Consistant)

$\rho$  : Matrice de densité

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

Les cations silyles, caractérisés par un atome de silicium chargé positivement, occupent une place importante en chimie organique et inorganique grâce à leurs propriétés électroniques singulières et à leur réactivité remarquable. Contrairement aux cations carbonés, leurs homologues, les cations silyles se distinguent par des attributs spécifiques tels que la faible électronégativité et la grande taille atomique du silicium. Ces particularités confèrent à ces espèces une forte électrophilie, les rendant particulièrement intéressantes pour un large éventail de réactions chimiques (Jones et al., 2020). Cependant, leur manipulation reste un défi, en raison de leur instabilité intrinsèque liée à la concentration de charge positive sur l'atome de silicium (Smith & Taylor, 2018).

En chimie organique, les cations silyles interviennent dans la synthèse de nombreux composés organosiliciés, notamment les silanes, les siloxanes et les polymères organosiliciés. Ils jouent également un rôle essentiel dans des réactions catalytiques, telles que la catalyse acide, où ils permettent de guider des transformations chimiques complexes avec une précision accrue (Miller et al., 2019). Du côté de la chimie inorganique, ces cations participent activement à l'élaboration de matériaux avancés, tels que les céramiques et les verres spécialisés, et ils sont indispensables pour stabiliser des espèces particulièrement rares ou réactives, comme les complexes de gaz nobles (Brown & Zhao, 2021).

L'un des principaux défis scientifiques concernant ces cations réside dans leur stabilisation. À cet effet, les bases de Lewis jouent un rôle crucial en tant que stabilisants électroniques. Ces dernières, parmi lesquelles on trouve les amines, les éthers ou encore les halogénures, interagissent avec les cations silyles par donation électronique, formant ainsi des complexes stables qui réduisent leur caractère électrophile. Ce type d'interaction ne se limite pas à prolonger la durée de vie de ces cations, mais influence également leur géométrie et leurs propriétés électroniques (Garcia & Nguyen, 2020). Par ailleurs, la rigidité structurelle, l'encombrement stérique et la force de donation électronique de la base utilisée jouent un rôle déterminant dans l'efficacité de la stabilisation (Kumar & Patel, 2022).

## **Problématique et justification de l'étude**

Malgré l'intérêt croissant pour les cations silyles et leurs nombreuses applications potentielles, les mécanismes précis régissant leurs interactions avec les bases de Lewis

demeurent encore partiellement compris. Les approches expérimentales, bien qu'essentielles, se heurtent à des limites inhérentes à la nature éphémère de ces cations et aux défis d'isolation des complexes stables. Dans ce contexte, les méthodes théoriques et computationnelles se révèlent indispensables pour surmonter ces obstacles (Johnson et al., 2020).

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est particulièrement adaptée pour explorer avec précision les structures électroniques et géométriques des complexes formés entre les cations silyles et les bases de Lewis. En complément, l'analyse par orbitales naturelles de liaison (NBO) permet de décortiquer les interactions électroniques en identifiant les rôles des orbitales donneuses et accepteurs. Ensemble, ces outils fournissent des réponses à des questions fondamentales :

- Quelles sont les structures optimales des complexes cation/base de Lewis ?
- Quelles bases de Lewis offrent la meilleure stabilisation pour les cations silyles ?
- Comment la nature des interactions cation-base influence-t-elle leurs propriétés électroniques et leur réactivité (Lee & Kim, 2019) ?

## **Objectifs de la thèse**

Cette thèse se propose d'explorer en détail les interactions entre les cations silyles et les bases de Lewis à l'aide d'outils théoriques. Les objectifs spécifiques sont les suivants :

1. Étudier les structures moléculaires et géométries des complexes cation-base grâce à des calculs DFT.
2. Évaluer la stabilité des complexes à travers des analyses thermodynamiques, incluant les énergies d'interaction et les contributions électroniques.
3. Explorer les propriétés électroniques des complexes via l'analyse NBO, afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents à leur stabilisation.
4. Comparer l'efficacité des différentes bases de Lewis dans la stabilisation des cations silyles, en prenant en compte les effets structuraux et électroniques.

## **Structure de la thèse**

Cette thèse s'articule en plusieurs chapitres :

- Le **Chapitre 1** : Expose les méthodologies utilisées, notamment les principes de la DFT et de l'analyse NBO, ainsi que la sélection des systèmes chimiques étudiés.
- Le **Chapitre 2** : Illustre la Chimie du Silicium, du phosphore et d'azote : Propriétés, Réactions et Applications
- Le **Chapitre 3** : Rapporte les résultats obtenus concernant les structures, les stabilités et les propriétés électroniques des complexes.

***Chapitre 1 : Concepts et méthode de  
Calculs théoriques***

## **Introduction**

Au cours des vingt dernières années, les avancées des outils informatiques, tant en termes de puissance de calcul que de procédures numériques, ont considérablement évolué. Cela a permis le développement d'un grand nombre d'études théoriques et d'applications, notamment dans le domaine des vibrations moléculaires. En effet, les calculs sur des systèmes de plus en plus complexes, composés de nombreux atomes, connaissent un essor important. Malgré la complexité croissante des systèmes étudiés, il est devenu essentiel de pouvoir établir des liens entre les données expérimentales et celles obtenues par des calculs théoriques.

Les méthodes empiriques et semi-empiriques, bien que moins exigeantes en termes de ressources informatiques, permettent souvent d'obtenir de bons résultats. Cependant, ces méthodes nécessitent une paramétrisation spécifique et ne sont généralement pas adaptées aux composés atypiques, comme les hybrides ou les métastables. En d'autres termes, si elles donnent des résultats satisfaisants pour des composés proches de ceux utilisés pour la paramétrisation, elles sont bien moins efficaces pour des systèmes significativement différents.

Ce chapitre a pour objectif d'introduire les principales notions de chimie théorique utilisées dans ce manuscrit (Atkins 1983 ; Rivai 1994 Atkins 1983).

Plutôt que de les présenter de manière exhaustive, car elles sont disponibles dans d'autres ouvrages, nous les mettrons en contexte, notamment pour le calcul des modes de vibration. Cela permettra au lecteur, même peu familier avec ce domaine, de mieux comprendre et interpréter les résultats obtenus.

La majeure partie de ce chapitre se concentrera sur la méthode de calcul que nous avons choisie, ainsi que sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Un rappel des outils de la chimie théorique employés dans différentes approximations facilitera la comparaison entre les méthodes, leurs applications, ainsi que leurs limites.

Ce chapitre est conçu comme un guide pratique, basé sur des ressources accessibles aux non-théoriciens (Forquet 2014). Le calcul de la structure électronique des systèmes complexes, impliquant de nombreux atomes et électrons, est un défi de taille. Il comporte deux enjeux principaux : d'une part, déterminer la géométrie optimale, c'est-à-dire la plus stable énergétiquement, et d'autre part, fournir une description complète des propriétés spectroscopiques, thermodynamiques, et même magnétiques.

## **1.1. Bases de la chimie quantique**

La chimie quantique est une discipline qui applique les principes de la mécanique quantique pour comprendre et prédire les propriétés des systèmes moléculaires et atomiques. Cette approche permet de décrire le comportement des électrons dans les molécules et les atomes à partir des équations fondamentales de la mécanique quantique. En particulier, elle fournit une description des états électroniques, des spectres d'énergie et de la réactivité chimique. Cependant, la complexité des calculs et la nécessité d'approximations pour des systèmes plus grands restent des défis majeurs.

### **1.1.1. Équation de Schrödinger**

#### **Description**

L'équation de Schrödinger est la pierre angulaire de la chimie quantique. Elle décrit l'évolution de la fonction d'onde d'un système quantique et permet de prédire les propriétés énergétiques et dynamiques des systèmes atomiques et moléculaires. Pour un système à une dimension, l'équation de Schrödinger indépendante du temps est formulée comme suit :

#### **Applications**

L'équation de Schrödinger est utilisée dans le calcul des spectres d'énergie des systèmes atomiques et moléculaires. Elle permet de prédire les niveaux d'énergie quantiques, les transitions électroniques, ainsi que les propriétés de réactivité chimique. Elle est essentielle pour la simulation des molécules et des solides à l'échelle quantique.

#### **Limites**

Le principal inconvénient de l'équation de Schrödinger est que sa solution exacte est souvent impossible pour des systèmes complexes. Pour des systèmes à plusieurs électrons, comme les molécules, l'équation devient très difficile à résoudre sans approximations. Les méthodes modernes de chimie quantique, telles que Hartree-Fock ou DFT, sont souvent utilisées pour contourner ces difficultés. (Atkins, P 2011)

### **1.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer**

#### **Description**

L'approximation de Born-Oppenheimer simplifie les calculs en séparant les mouvements des noyaux et des électrons. Étant donné que les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons, leurs mouvements peuvent être considérés comme quasi-immobiles par rapport à ceux des électrons. Cette approximation permet de traiter les électrons indépendamment du mouvement des noyaux.

#### **Applications**

L'approximation de Born-Oppenheimer est utilisée dans de nombreux calculs de chimie quantique, notamment pour la simulation de structures géométriques, de spectres d'énergie et de réactions chimiques. Elle permet de réduire la complexité des calculs en traitant les noyaux comme fixes, ce qui est particulièrement utile pour les molécules à grande échelle.

#### **Limites**

Cette approximation néglige les effets de couplage entre les mouvements des noyaux et des électrons, ce qui peut entraîner des erreurs dans certains systèmes. Les effets quantiques des noyaux, notamment dans les réactions chimiques rapides ou les molécules légères (comme l'hydrogène), peuvent ne pas être capturés avec cette approximation. (Born, M., 1927).

### **1.1.3 Approximation orbitale**

#### **Description**

L'approximation orbitale suppose que les électrons occupent des orbitales distinctes, et la fonction d'onde totale d'un système peut être exprimée comme un produit des fonctions d'onde de ces électrons. Cela permet de simplifier les calculs en négligeant la corrélation entre les électrons.

#### **Applications**

Cette approximation est largement utilisée dans les méthodes de calcul de structure électronique, telles que la méthode Hartree-Fock. Elle permet de décrire les états électroniques

d'un atome ou d'une molécule de manière efficace, en réduisant la complexité des équations à résoudre.

### **Limites**

L'Approximation orbitale ne tient pas compte des interactions de corrélation entre les électrons, ce qui peut conduire à des erreurs dans les résultats, en particulier pour les systèmes où ces corrélations sont importantes. Pour améliorer les résultats, des méthodes plus avancées, comme les méthodes de corrélation d'électrons ou les approches DFT, sont nécessaires. (Slater, 1951).

## **1.2. Méthodes de calcul**

### **Description**

Les méthodes de calcul en chimie quantique visent à résoudre l'équation de Schrödinger ou à approcher sa solution. Ces méthodes sont classées en fonction de leur précision et de leur complexité. Les deux grandes catégories sont les méthodes basées sur la fonction d'onde et celles basées sur la densité électronique.

### **Applications**

Ces méthodes permettent de simuler des propriétés moléculaires complexes, telles que la structure géométrique, l'énergie, les spectres de résonance magnétique, et la réactivité. Elles sont également utilisées dans la conception de nouveaux matériaux et médicaments.

### **Limites**

Les principales limitations des méthodes de calcul quantique sont leur coût computationnel élevé et la difficulté d'obtenir des résultats précis pour des systèmes très grands. Les approximations nécessaires pour rendre les calculs pratiques peuvent aussi limiter la précision des résultats.

### **1.2.1. Méthodes semi-empiriques**

#### **Description**

Les méthodes semi-empiriques combinent les principes théoriques avec des ajustements empiriques basés sur des données expérimentales. Ces méthodes réduisent la complexité des calculs en introduisant des paramètres ajustés à partir de données expérimentales, comme dans les méthodes AM1 ou PM3.

#### **Applications**

Les méthodes semi-empiriques sont utilisées pour étudier des systèmes moléculaires complexes tout en réduisant le coût de calcul. Elles sont particulièrement utiles dans la chimie organique pour la prédiction de propriétés moléculaires et dans la conception de nouvelles molécules.

#### **Limites**

Ces méthodes peuvent être moins précises que les méthodes de calcul *ab initio*, car elles dépendent fortement des paramètres empiriques. Elles ne sont pas toujours applicables aux systèmes fortement corrélés ou à des molécules de grande taille. (Stewart, 1989)

### **1.2.2. Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la fonction d'onde**

#### **Description**

Les méthodes basées sur la fonction d'onde résolvent directement l'équation de Schrödinger pour déterminer la fonction d'onde d'un système et ses propriétés associées. Parmi ces méthodes, on trouve la méthode Hartree-Fock et ses extensions post-Hartree-Fock.

#### **Applications**

Ces méthodes sont utilisées pour prédire la structure électronique et l'énergie des molécules, ainsi que pour simuler des réactions chimiques. Elles sont également employées pour la modélisation de matériaux complexes et la chimie médicinale.

## **Limites**

Les principales limitations de ces méthodes sont leur coût élevé en ressources computationnelles et leur incapacité à traiter correctement la corrélation d'électrons dans des systèmes complexes. (Kohn, 1965)

### **1.2.3. Méthodes des calculs quantiques basées sur la densité électronique (DFT)**

#### **Description**

Les méthodes DFT (Density Functional Theory) sont basées sur l'idée que les propriétés d'un système peuvent être déterminées à partir de sa densité électronique. Elles sont plus efficaces que les méthodes basées sur la fonction d'onde et permettent d'étudier des systèmes de grande taille.

La DFT est utilisée pour une large gamme de calculs, notamment pour la prédiction de propriétés électroniques, la géométrie des molécules, et l'énergie d'interaction entre différentes molécules. Elle est largement utilisée dans les calculs de structure électronique des matériaux et dans les études de catalyse.

#### **Limites**

Les limitations de la DFT proviennent des approximations dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ces approximations peuvent entraîner des erreurs pour certains systèmes, notamment pour les systèmes fortement corrélés ou les interactions non locales (Kohn, 1965)

### **1.3. Analyse NBO et applications**

L'analyse NBO (Natural Bond Orbital) est une méthode puissante permettant d'explorer les interactions électroniques au sein des systèmes moléculaires. Elle offre une approche intuitive pour décomposer les interactions en contributions spécifiques, telles que les dons d'électrons, les rétro-dons et les effets de polarisation (Weinhold & Landis, 2005).

## **Principe de l'analyse NBO**

L'analyse NBO repose sur la décomposition de la densité électronique d'une molécule en orbitales naturelles. Ces orbitales représentent les liaisons chimiques et les interactions non-liantes de manière directement interprétable. Cette méthode est particulièrement utile pour étudier des interactions complexes dans des systèmes aussi bien covalents que non covalents.

## **Applications majeures**

1. **Caractérisation des liaisons chimiques** : L'analyse NBO permet d'identifier les interactions liantes et non-liantes, ce qui aide à mieux comprendre la nature des interactions moléculaires (Reed et al., 1985).
2. **Évaluation des interactions donneur-accepteur** : Elle analyse les transferts de charge entre orbitales, ce qui est crucial dans les systèmes où des bases de Lewis interagissent avec des cations (Glendening et al., 2013).
3. **Étude des systèmes complexes** : L'analyse est utile pour explorer les interactions dans des systèmes fortement corrélés, comme les cations silyles.

## **Exemples d'applications**

Un exemple concret de l'utilisation de l'analyse NBO concerne les cations silyles. Elle permet de quantifier le rôle des bases de Lewis, comme les phosphines, dans la stabilisation des charges. En identifiant les contributions des orbitales donneuses et accepteurs, l'analyse NBO apporte une compréhension détaillée des mécanismes de stabilisation (Aichi et al., 2021).

## **1.4 Limites des méthodes théoriques**

Malgré les avancées significatives des méthodes théoriques, elles présentent certaines limitations, particulièrement lorsqu'elles sont appliquées à des systèmes complexes (Kohn & Sham, 1965).

## **Coût computationnel élevé**

Les méthodes basées sur la fonction d'onde, telles que Hartree-Fock ou les approches post-Hartree-Fock, sont particulièrement coûteuses en termes de ressources informatiques, surtout pour les grands systèmes (Szabo & Ostlund, 1989). Bien que les calculs DFT soient plus

efficaces, le choix des fonctionnelles d'échange-corrélation peut entraîner des compromis et affecter la précision des résultats (Parr & Yang, 1994).

### **Approximation des modèles**

La DFT repose sur des fonctionnelles qui ne capturent pas toujours de manière parfaite les corrélations électroniques ou les interactions non locales (Becke, 1993). De plus, les méthodes semi-empiriques introduisent des paramètres ajustés à partir de données expérimentales, ce qui peut limiter leur applicabilité universelle (Stewart, 1989).

### **Systèmes complexes**

Les effets relativistes, en particulier dans les systèmes contenant des atomes lourds, peuvent être mal modélisés (Dyall & Fægri, 2007). De plus, des approximations telles que Born-Oppenheimer, qui négligent les couplages vibrationnels électron-noyaux, peuvent conduire à des erreurs pour les systèmes très dynamiques (Born & Oppenheimer, 1927).

### **Validité des résultats**

Les résultats théoriques dépendent fortement des choix méthodologiques, tels que la base de calcul et les approximations utilisées. Cela peut introduire des biais ou des incertitudes, ce qui affecte la fiabilité des prédictions obtenues (Helgaker et al., 2000).

Le tableau 1 présente une synthèse des principales équations utilisées en chimie quantique, accompagnées de leurs formulations, applications et limites. Ces équations constituent la base des modèles théoriques permettant de décrire et de prédire les propriétés des systèmes moléculaires et atomiques. En exposant leurs domaines d'application et leurs contraintes, ce document offre une perspective critique sur l'utilisation des outils mathématiques et numériques dans la recherche en chimie théorique. Il vise à faciliter la compréhension et l'adoption de ces équations dans divers contextes scientifiques, de l'étude des interactions électroniques aux simulations de structures complexes.

**Tableau 1.** Synthèse des Équations Théoriques en Chimie Quantique : Formulations, Applications et Limites

<b>Nom</b>	<b>Formule</b>	<b>Application</b>	<b>Limites</b>
1. Hamiltonien Total avec Interactions Complexes	$H\Psi = E\Psi$	Description complète des interactions dans un système moléculaire.	Complexité élevée à résoudre analytiquement.
2. Équation de Schrödinger Électronique	$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$	Calcul de l'énergie électronique dans un champ fixe de noyaux.	Nécessite une approximation pour des systèmes complexes.
3. Hamiltonien Total avec Énergie Électronique et Interactions Noyaux-Noyaux	$H = H_{el} + V_{NN}$	Détermination de l'énergie totale du système.	Négligence des effets relativistes pour de grands atomes.
4. Hamiltonien en termes d'Énergie Électronique	$H = E_{el} + V_{NN}$	Simplification pour inclure les contributions de l'énergie nucléaire.	Approche statique qui néglige les couplages dynamiques.
5. Fonction d'Onde Factorisée	$\Psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) \dots \dots \psi_n(n)$	Modélisation de systèmes indépendants.	Ne capture pas les corrélations électroniques.
6. Fonction d'Onde avec Spin	$\chi(i) = \psi(i)\eta(i)$	Ajout de la composante spin à la fonction d'onde.	Ignorance des effets relativistes.
7. Composantes de Spin	$\eta(i) = \alpha(i) \text{ ou } \beta(i)$	Séparation des états de spin $\alpha$ et $\beta$ .	Ne s'applique pas aux particules sans spin.
8. Fonction d'Onde Multi-Spin	$\Psi = \chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_n(n)$	Combinaison de fonctions d'onde de spin individuels.	Approximations dans les systèmes corrélés.
9. Fonction d'Onde Antisymétrique (Déterminant de Slater)	$\Psi = 1/\sqrt{(n!)}  \chi_1(1) \chi_2(1) \dots \chi_n(1); \chi_1(2) \chi_2(2) \dots \chi_n(2); \dots $	Utilisé pour des systèmes fermioniques respectant le principe d'exclusion de Pauli.	Limité par la complexité calculatoire pour des grands systèmes.

10. Expansion des Orbitales Moléculaires en Orbitales de Base	$\psi_i = \sum c_{\mu i} \phi_{\mu}$	Approximation des fonctions d'onde électroniques.	Qualité dépend de la base choisie.
11. Équation de Roothaan-Hall	$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i}$	Résolution des orbitales dans la méthode Hartree-Fock.	Ne considère pas explicitement la corrélation électronique.
12. Matrice Fock	$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu   \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma   \lambda\nu) \right]$	Calcul de l'énergie totale dans Hartree-Fock.	Complexité augmente avec la taille du système.
13. Population de Matrices	$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}$	Calcul des densités électroniques.	Approximations sur les coefficients nécessaires.
14. Intégrale d'Interaction Électronique	$(\mu\nu   \lambda\sigma) = \int_{(1)} \int_{(2)} \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$	Détermination des interactions électroniques.	Dépendance forte sur les bases choisies.
15. Expression de l'Énergie Totale	$E = \langle \Psi   \hat{H}   \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \chi_i(\mathbf{1})   H^c(\mathbf{1})   \chi_i(\mathbf{1}) \rangle$	Utilisé pour les calculs énergétiques totaux.	Limitations dues aux approximations d'ondes.
16. Terme d'Énergie Électronique	$+ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{i-1} \left[ \langle \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2})   \frac{1}{r_{12}}   \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2}) \rangle - \langle \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2})   \frac{1}{r_{12}}   \chi_i(\mathbf{2}) \chi_j(\mathbf{1}) \rangle \right]$	Calcul des interactions entre électrons.	Exige des intégrales numériques complexes.
17. Équation des Orbitales Moléculaires	$F(\mathbf{1}) \psi_i(\mathbf{1}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{1})$	Modélisation des orbitales électroniques.	Ne capture pas tous les effets corrélatifs.
18. Opérateur Fock	$F(\mathbf{1}) = H^c(\mathbf{1}) + \sum_i J_i(\mathbf{1}) - K_i(\mathbf{1})$	Utilisé dans Hartree-Fock.	Ne prend pas en compte la corrélation électronique.
19. Énergie de Corrélation	$E_{\text{corr}} = E_{\text{HF}}^{\infty} - E$	Estimation des corrections énergétiques.	Complexité des calculs pour grands systèmes.
20. Hamiltonien Perturbé	$H_T = H_0 + V$	Modélisation d'interactions faibles dans des systèmes perturbés.	Néglige les interactions fortes.
21. Fonction d'Onde de Configuration Interaction (CI)	$\Psi_{IC} = c_0 \Psi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{a<b<c,r<s<t} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst}$	Calcul des états électroniques excités.	Exige des ressources calculatoires importantes.

22. Fonctionnelle d'Énergie Dépendante de la Densité	$E[\rho(r)] = U[\rho(r)] + T[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$	Base de la théorie de la fonctionnelle de densité.	Exactitude dépend de la fonctionnelle choisie.
23. Énergie Potentielle	$U[\rho(r)] = - \sum_A \int \frac{Z_A \rho(r)}{ r - R_A } + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{ r - r' } dr dr'$	Calcul des contributions nucléaires et électroniques.	Peut nécessiter des approximations supplémentaires.
24. Densité Électronique	$\rho(r) = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r) = \sum_{i=1}^{N_i^\alpha}  \psi_i^\alpha(r) ^2 + \sum_{i=1}^{N_i^\beta}  \psi_i^\beta(r) ^2$	Décrit la distribution électronique.	Limité par la précision des fonctions de base.
25. Énergie Cinétique	$T[\rho(r)] = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_i^{N_i^\sigma} \int \psi_i^\sigma \frac{-\Delta}{2} \psi_i^\sigma(r) dr$	Utilisé dans DFT pour les calculs énergétiques.	Dépendance de l'approximation utilisée.
26. Condition de Minimisation de l'Énergie	$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho^\alpha(r)} = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho^\beta(r)} = 0$	Optimisation des densités pour minimiser l'énergie.	Exige des calculs denses pour les grands systèmes.
27. Équation de Kohn-Sham	$\left\{ -\frac{\Delta}{2} - \left( \sum_A \frac{Z_A}{ r - R_A } \right) + \int \frac{\rho'}{ r - r' } dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho^\alpha(r)} \right\} \psi_i^\alpha(r) = \epsilon_i \psi_i^\alpha(r)$	Résolution des orbitales en DFT.	Approximations dans la fonctionnelle.
28. Énergie Hybride Échange-Corrélation	$E_{\text{hybride}}^{xc} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC}$	Combine les approches Hartree-Fock et DFT.	Dépendance des coefficients hybrides.
29. Séquence d'Orbitales	AOs $\rightarrow$ NAOs $\rightarrow$ NHOs $\rightarrow$ NBOs $\rightarrow$ NLMOs $\rightarrow$ MOs	Conversion entre bases pour des analyses spécifiques.	Précision limitée par les transformations successives.
30. Matrice de Densité	$\rho = \begin{pmatrix} \rho^{AA} & \rho^{AB} & \rho^{AC} \\ \dots & \dots & \dots \\ \rho^{AB} & \rho^{BB} & \rho^{BC} \\ \dots & \dots & \dots \\ \rho^{AC} & \rho^{BC} & \rho^{CC} \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$	Décrit les interactions électroniques en termes de densité.	Complexité croissante avec la taille du système.
31. Opérateur Densité et Spin	$\hat{\gamma} \theta_i = n_i \theta_i$ $n_i = \langle \theta_i   \hat{\gamma}   \theta_i \rangle$ $\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$ $( C_A^2  +  C_B^2 ) = 1$ $\sigma^* AB = c_A h_A - c_B h_B$	Décrit les états spin et densité dans les systèmes.	Applicable uniquement aux systèmes avec spin clair.

32. Correction d'Énergie en Théorie Perturbative	$E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -n_i \frac{\langle \sigma_i / \hat{F} / \sigma_j^* \rangle^2}{\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i}$ $\varepsilon_i = \langle \sigma_i / \hat{F} / \sigma_i \rangle; \varepsilon_{j^*} = \langle \sigma_{j^*}^* / \hat{F} / \sigma_{j^*}^* \rangle$ $\Omega_i = c_{ii} \sigma_i + \sum_j c_{ji} \sigma_j^*$	Évaluation des corrections perturbatives.	Ne s'applique qu'aux perturbations faibles.
--	---	---	---

## Conclusion

Les méthodes de la chimie quantique sont essentielles pour comprendre et simuler les propriétés des systèmes moléculaires et atomiques. Chaque méthode présente des avantages et des limites qui dépendent du type de système étudié et de la précision recherchée. Bien que des approximations soient nécessaires pour traiter des systèmes complexes, ces méthodes ont largement contribué à la prédiction de nouvelles molécules et matériaux dans la chimie, la biologie et la physique.

***Chapitre 2 : Chimie du Silicium ; du  
Phosphore et d'azote (Propriétés, Réactions  
et Applications)***

## **Introduction**

Le silicium et l'azote sont les éléments les plus abondants sur Terre, et ses utilisations dans diverses industries, notamment l'électronique, les matériaux de construction, et la chimie organique, en fait un composant central de la technologie moderne.

Ce chapitre présente une analyse détaillée du silicium et d'azote, de ses propriétés et de ses composés dérivés, notamment le silicium tétravalent et l'azote trivalent et leurs réactivités avec les cations silyles, avec une attention particulière portée à leurs rôles dans les avancées technologiques et industrielles récentes.

### **2.1. Propriétés fondamentales du silicium**

Le silicium est un élément de la famille des métalloïdes, et ses propriétés uniques résultent de sa capacité à former des liaisons covalentes avec d'autres atomes. Cela lui permet de participer à la création de structures très variées, allant des silicates géologiques aux matériaux semi-conducteurs utilisés dans les technologies modernes. Cette section examinera en détail la configuration électronique du silicium, ses propriétés physiques et chimiques, ainsi que ses interactions avec d'autres éléments, en particulier l'oxygène, qui forment les silicates (Narayanan & Hisano, 2019 ; Grätzel, 2020).

Le silicium tétravalent est la forme la plus courante du silicium, où l'atome de silicium forme quatre liaisons covalentes avec d'autres atomes ou groupes d'atomes. Ce phénomène confère au silicium une grande stabilité et la possibilité de créer une grande variété de structures.

Les liaisons **Si–O–Si**, par exemple, sont essentielles pour la formation des réseaux silicatés, qui forment la base des minéraux dans la croûte terrestre et des matériaux utilisés dans l'industrie de la construction.

Le silicium tétravalent est également au cœur de la technologie des semi-conducteurs, où il est utilisé pour fabriquer des dispositifs comme les puces électroniques et les transistors (Harris & Sun, 2022 ; Brenner et al., 2021).

Les propriétés électroniques du silicium, notamment sa bande interdite de **1,1 eV**, en font un excellent matériau pour l'électronique.

En raison de sa capacité à former une structure cristalline stable, le silicium est utilisé comme substrat dans la fabrication de circuits intégrés, et son rôle dans l'industrie des semi-conducteurs est indiscutable (Shao et al., 2021).

## **2.2. Les cations silyles : de la chimie organométallique à la technologie des matériaux**

Les cations silyles sont des espèces chimiques dans lesquelles un atome de silicium porte une charge positive, ce qui crée un centre réactif. Ces cations peuvent être simples, comme le  $\text{Si}^+$ , ou plus complexes, comme le **triméthylsilyl ( $\text{TMS}^+$ )**, où le silicium est lié à trois groupes méthyles.

Ces cations jouent un rôle clé dans la formation de liaisons entre le silicium et d'autres atomes, comme le carbone, dans des réactions de chimie organométallique.

Les cations silyles sont utilisés pour créer des liaisons entre le silicium et des groupes organiques, ce qui est essentiel dans la synthèse de composés organosilicium, qui sont utilisés dans des applications allant des matériaux polymères aux revêtements et adhésifs (Gruber & Miller, 2023 ; Chen et al., 2021).

Les cations silyles, comme le  $\text{TMS}^+$ , sont également utilisés dans la spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire) pour des applications en chimie organique. Ils permettent de mieux analyser la structure des molécules organiques en raison de leur réactivité spécifique avec les noyaux de carbone et d'hydrogène (Gruber & Miller, 2023).

### **2.2.1. Mécanismes Réactionnels des Cations Silyles**

Les cations silyles sont des espèces chimiques où l'atome de silicium porte une charge positive, ce qui crée un site réactif. Ces cations peuvent interagir avec une grande variété de nucléophiles, ce qui les rend essentiels pour de nombreuses réactions organométalliques. Voici les principaux mécanismes réactionnels impliquant des cations silyles :

#### **2.2.1.1. Réactions d'Addition Nucléophile**

Les cations silyles, tels que le **triméthylsilyl ( $\text{TMS}^+$ )**, réagissent fréquemment par addition avec des nucléophiles, en particulier des anions tels que **l'hydroxyde ( $\text{OH}^-$ )**, **des amines ( $\text{NH}_3$ )**, ou **des ions halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , etc.)**. Le mécanisme de réaction typique implique que le nucléophile attaque l'atome de silicium chargé positivement, ce qui conduit à

la formation de nouvelles liaisons **Si-X** (où **X** est un groupe organique ou un atome comme l'oxygène ou l'azote). Un exemple classique de cette réaction est l'attaque d'une molécule d'eau ou d'un alcool sur un cation silyl, ce qui conduit à la formation de **silanols** ou de **siloxanes** (Gruber & Miller, 2023).

**Exemple de réaction d'addition :**



Dans ce mécanisme, l'alcool (**ROH**) attaque l'atome de silicium, formant une liaison **Si-O** et générant un ion **TMS-O-R<sup>+</sup>**.

### 2.2.1.2. Réactions de Transfert de Groupe

Les cations silyles sont également impliqués dans des réactions de transfert de groupe, où un groupe fonctionnel est transféré d'un atome de silicium vers un autre atome ou groupe.

Par exemple, dans les réactions de silylation, un groupe silyl (comme le groupe triméthylsilyl, **TMS**) est transféré d'un réactif contenant un cation silyl à un substrat, généralement une molécule organique contenant un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote.

Les cations silyles peuvent réagir avec des alcools, des thiols, ou des amines pour former des composés organosilicium. Cela est particulièrement utile dans la chimie de la synthèse des polymères organosilicium, où le cation silyl permet de modifier les propriétés de surface de certains matériaux (Chen et al., 2021).

**Exemple de réaction de transfert de groupe :**



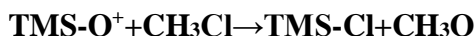
Ici, le groupe **TMS** est transféré à un substrat organique, formant un composé organosilicium.

### 2.2.1.3. Réactions de Substitution

Une autre réaction clé dans laquelle les cations silyles sont impliqués est la substitution nucléophile. Cette réaction se produit lorsque le cation silyl est substitué par un autre groupe fonctionnel. Par exemple, lorsqu'un cation triméthylsilyl (**TMS<sup>+</sup>**) réagit avec un anion halogénure comme le chlorure de méthyle (**CH<sub>3</sub>Cl**), le groupe **TMS** peut être remplacé par un

groupe méthyle ( $\text{CH}_3$ ) sur un autre composé organique, comme un alcool ou un thiol.

Exemple de réaction de substitution :



Dans ce cas, le groupe TMS est substitué par un groupe méthyle, et le cation TMS est déplacé par l'ion chlorure.

## 2.3 Applications en Chimie Organométallique

Les cations silyles jouent un rôle majeur dans la chimie organométallique en raison de leur capacité à former des complexes avec d'autres réactifs et catalyseurs. Ces complexes sont utilisés dans des réactions de polymérisation, des synthèses de produits chimiques, et des processus de formation de liaisons entre le silicium et des groupes organiques.

### 2.3.1. Silylation et Polymérisation

La silylation est l'une des applications les plus importantes des cations silyles. Cette réaction consiste à transférer un groupe silyl (généralement TMS) à une molécule organique, modifiant ses propriétés chimiques et physiques. Par exemple, dans la synthèse de polysiloxanes, les cations silyles réagissent avec des groupes hydroxy ou des thiols pour former des chaînes polymères avec des liaisons  $\text{Si-O-Si}$  ou  $\text{Si-S-Si}$  (Gruber & Miller, 2023).

Les cations silyles sont également utilisés dans les réactions de polymérisation pour contrôler la croissance des chaînes polymères et la distribution des poids moléculaires.

Les cations silyles, tels que le  $\text{TMS}^+$ , sont utilisés pour la silylation des composés aromatiques, comme le benzène ou le toluène. Cette réaction permet d'introduire des groupes silyl dans des structures aromatiques, ce qui peut modifier leurs propriétés électroniques et leurs réactions chimiques. Cela est particulièrement utile dans la modification de matériaux pour la production de polymères ou d'autres matériaux fonctionnels.

### 2.3.2. Les Cations Silyles en Spectroscopie RMN

Une autre application importante des cations silyles réside dans leur utilisation en spectroscopie RMN (**Résonance Magnétique Nucléaire**).

En **RMN**, les cations silyles sont utilisés comme agents de décalage chimique ou pour la résonance de certains noyaux, notamment le proton (**H**) et le carbone (**C**).

Les cations silyles tels que le **TMS<sup>+</sup>** sont souvent utilisés comme étalon dans la spectroscopie **RMN**, car ils produisent un signal de résonance à une fréquence facilement identifiable.

Le **TMS<sup>+</sup>** est particulièrement utilisé pour étalonner les spectres **RMN** de protons et de carbones, car il présente un signal très faible dans la région des spectres de protons et de carbones (Gruber & Miller, 2023).

Les cations silyles permettent également de mieux comprendre les interactions entre les groupes organiques et les groupes fonctionnels dans les molécules organiques complexes. En **RMN**, la réactivité du **TMS<sup>+</sup>** avec certains noyaux de carbone ou d'hydrogène peut être utilisée pour déterminer la structure d'une molécule organique, en fournissant des informations sur la connectivité des atomes et les configurations de liaison.

### **2.3.3. Applications industrielles du silicium et des cations silyles**

Le silicium et ses dérivés trouvent une multitude d'applications industrielles. Le silicium est le matériau de base pour la fabrication de semi-conducteurs, un domaine essentiel dans la fabrication de puces électroniques, de transistors, et de dispositifs photovoltaïques. L'utilisation du silicium dans les panneaux solaires est un exemple parfait de son potentiel pour générer de l'énergie renouvelable. La capacité du silicium à contrôler les flux d'électrons est à la base de son efficacité dans les dispositifs électroniques (Shao et al., 2021).

Dans l'industrie des matériaux, le silicium est également largement utilisé pour la fabrication de silicones et d'autres polymères. Ces matériaux sont utilisés dans des applications allant des produits pharmaceutiques aux revêtements résistants à la chaleur et à l'humidité (Kume & Kato, 2019). Les cations silyles, quant à eux, sont utilisés dans la production de polymères organosilicium, qui offrent des propriétés uniques de résistance thermique, d'hydrophobicité et de durabilité (Chen et al., 2021). Ces matériaux sont utilisés dans des domaines aussi divers que l'électronique, l'automobile, et la construction.

#### **2.3.4. Silicium dans la technologie des semi-conducteurs**

La technologie des semi-conducteurs repose largement sur les propriétés du silicium. En tant que matériau de base, il est utilisé pour fabriquer des dispositifs électroniques comme les transistors, les diodes, et les puces de processeur. La technique la plus courante pour exploiter le silicium dans cette industrie est le dopage, qui consiste à ajouter des impuretés spécifiques pour améliorer ses propriétés de conduction (Brenner et al., 2021). Le silicium est également utilisé dans la fabrication des cellules solaires, où il convertit l'énergie solaire en électricité. La compréhension de la physique des semi-conducteurs, y compris les bandes de conduction et de valence du silicium, est essentielle pour optimiser les performances de ces dispositifs (Shao et al., 2021).

#### **2.3.5. Silicium et durabilité : les défis de l'industrie moderne**

L'un des principaux défis associés au silicium réside dans sa durabilité et son impact environnemental. Bien que le silicium soit largement disponible, son extraction et son traitement nécessitent d'importantes quantités d'énergie. De plus, la production de silicium haute pureté, utilisée dans les semi-conducteurs, peut entraîner des émissions de gaz à effet de serre. L'industrie se tourne donc vers des solutions plus durables, telles que le recyclage du silicium et le développement de méthodes de production plus écologiques (Gray & Lutz, 2020).

#### **2.3.6. Perspectives futures du silicium**

Les recherches sur le silicium se poursuivent à un rythme soutenu, avec de nouvelles applications émergentes dans des domaines comme l'énergie solaire, les dispositifs électroniques flexibles et les capteurs intelligents. Le silicium continue de jouer un rôle central dans les technologies de demain, mais les défis associés à ses propriétés et à sa production nécessitent des solutions innovantes pour assurer une utilisation durable dans les années à venir (Tanner et al., 2021).

### **2.4. Phosphore : Propriétés, Composés et Applications**

Le phosphore est un élément chimique crucial dans la chimie organique, biologique et industrielle. Avec le symbole chimique **P** et le numéro atomique **15**, il appartient au groupe des pnictogènes dans le tableau périodique. Le phosphore est essentiel dans une large gamme de réactions chimiques et dans des processus biologiques vitaux, tout en étant un composant

majeur dans des matériaux industriels.

### 2.4.1. Propriétés Générales du Phosphore

Le phosphore est un élément non-métallique qui existe sous plusieurs formes allotropiques, chacune ayant des propriétés distinctes. Il est connu principalement sous trois formes :

- **Phosphore blanc** : C'est la forme la plus réactive et la plus commune, qui est également connue pour sa toxicité et sa luminosité caractéristique (lorsqu'il s'oxyde au contact de l'air). Le phosphore blanc est une molécule tétraédrique de  $P_4$ , dans laquelle les atomes de phosphore sont liés entre eux dans une structure relativement instable, ce qui rend cette forme hautement réactive.
- **Phosphore rouge** : Cette forme est plus stable que le phosphore blanc et est formée à partir du phosphore blanc sous haute pression. Le phosphore rouge possède une structure polymérique qui lui confère une stabilité thermique et chimique plus élevée.
- **Phosphore noir** : Moins commun, le phosphore noir est la forme la plus stable et la moins réactive du phosphore. Il a une structure en couches semblable à celle du graphite, avec des propriétés électroniques et des applications intéressantes dans les matériaux semi-conducteurs.

Le phosphore, dans toutes ses formes, est un élément très réactif, formant des composés avec l'oxygène, l'hydrogène, le chlore, le soufre et de nombreux autres éléments.

### 2.4.2. Les Composés du Phosphore

Le phosphore forme une variété de composés qui sont utilisés dans différents domaines scientifiques et industriels. Parmi les plus connus, on trouve :

- **Les oxydes de phosphore** : Le phosphore forme des oxydes comme le pentoxyde de phosphore ( $P_4O_{10}$ ), un composé hygroscopique utilisé dans la fabrication d'acides phosphoriques.
- **Les acides phosphoriques** : Le  $H_3PO_4$  est un acide très important dans l'industrie, utilisé dans la production de fertilisants, de détergents et de matériaux synthétiques.
- **Les phosphines ( $PR_3$ )** : Comme mentionné précédemment, les phosphines sont des bases de Lewis importantes en chimie organométallique, utilisées dans la catalyse organométallique et d'autres réactions chimiques complexes. Les composés de

phosphore trivalents ( $\text{PR}_3$ ) sont utilisés pour activer des métaux de transition, facilitant ainsi de nombreuses transformations chimiques.

- **Les sels de phosphonium ( $\text{PR}_4^+$ )** : Ces sels sont formés lorsque des phosphines réagissent avec un acide de Lewis, comme le  $\text{H}^+$ , créant des ions phosphonium qui jouent un rôle dans diverses réactions chimiques, en particulier dans les processus de substitution et de coordination.

### 2.4.3. Le Phosphore dans la Nature et la Biologie

Le phosphore est essentiel à la vie et joue un rôle fondamental dans la biochimie. Il est présent dans les **acides nucléiques (ADN et ARN)** et dans l'**ATP** (adénosine triphosphate), une molécule clé pour le stockage et le transfert de l'énergie dans les cellules vivantes. Le phosphore est également un composant majeur des os et des dents, où il est présent sous forme de phosphates, contribuant à leur structure et à leur fonction.

- **Acides nucléiques** : Le phosphore est un composant clé des groupes phosphate dans l'**ADN et l'ARN**, jouant un rôle dans la transmission de l'information génétique.
- **ATP et Métabolisme Énergétique** : L'**ATP**, qui contient des groupes phosphate, est essentiel dans le métabolisme énergétique des cellules. Lors de l'hydrolyse de l'**ATP**, des molécules de phosphate sont libérées, libérant ainsi de l'énergie utilisée par les cellules pour diverses fonctions biologiques.

### 2.4.4. Applications Industrielles du Phosphore

Le phosphore et ses composés ont de nombreuses applications dans diverses industries :

- **Fertilisation** : Le phosphore est un composant majeur des engrais phosphatés, qui sont utilisés pour augmenter la productivité des sols agricoles. Les engrais à base de phosphore fournissent l'un des trois nutriments essentiels (azote, phosphore, potassium) nécessaires à la croissance des plantes.
- **Produits chimiques** : Le phosphore est utilisé dans la fabrication de nombreux produits chimiques, y compris des plastiques, des détergents, des retardateurs de flamme et des produits pharmaceutiques. Le phosphate de calcium est également utilisé dans la production de ciments et de matériaux de construction.
- **Électronique** : Le phosphore noir et d'autres formes de phosphore sont explorés pour des applications dans l'électronique et les semi-conducteurs, notamment dans des

matériaux tels que le phosphore de gallium (GaP), utilisé dans les diodes électroluminescentes (LED) et d'autres dispositifs optoélectroniques.

- **Matériaux de haute technologie** : Le phosphore est également utilisé dans la production de matériaux pour les panneaux solaires, les batteries et les systèmes de stockage d'énergie.

#### 2.4.5. Mécanismes Réactionnels du Phosphore

Le phosphore participe à une large variété de mécanismes réactionnels, de la formation de liaisons covalentes à la participation dans des mécanismes catalytiques complexes. En raison de sa capacité à adopter différents états d'oxydation (comme +3 et +5), le phosphore peut former des composés avec des caractéristiques réactives variées. Voici quelques mécanismes clés :

- **Formation de complexes avec des métaux** : Le phosphore peut se coordonner avec des métaux de transition, en particulier sous forme de phosphines, créant des complexes utilisés dans la catalyse organométallique.
- **Réactions acide-base** : Le phosphore, avec sa capacité à agir comme un acide de Lewis (notamment dans le cas des acides phosphoriques) ou comme une base de Lewis (comme dans les phosphines), participe à des réactions acide-base complexes qui sont fondamentales dans les mécanismes biochimiques et industriels.
- **Réactions d'oxydation-réduction** : En raison de sa capacité à changer d'état d'oxydation (par exemple, de P(III) à P(V)), le phosphore est impliqué dans de nombreuses réactions redox, cruciales dans des processus tels que la synthèse de polymères et le traitement des déchets chimiques.

#### 2.5. Phosphore Trivalent et les Bases de Phosphines de Lewis

Les composés du phosphore, en particulier les phosphines trivalentes, jouent un rôle central dans de nombreuses réactions chimiques et applications industrielles. Le phosphore trivalent, qui possède un électron libre sur l'atome de phosphore, se comporte souvent comme une base de Lewis. Cette section examine le phosphore trivalent, ses propriétés et mécanismes réactionnels, ainsi que le rôle des bases de phosphines de Lewis dans diverses transformations chimiques. Le phosphore trivalent, en particulier dans les composés comme les phosphines ( $\text{PR}_3$ ), où R représente un groupe organique, est un exemple de base de Lewis typique. L'atome de phosphore dans ces composés possède un électron libre sur son **orbital p**, ce qui lui permet

de se comporter comme une base en formant une liaison avec un acide de Lewis, tel qu'un proton ( $\text{H}^+$ ) ou un autre électrophile. Cela confère aux phosphines des propriétés fondamentales pour diverses applications en chimie organométallique, en catalyse et dans des réactions de coordination avec des métaux de transition.

Les phosphines trivalentes, comme le phosphine méthylé ( $\text{CH}_3\text{PH}_2$ ), ont une structure trigonal pyramidal, où l'atome de phosphore est au sommet de la pyramide et les trois groupes R sont disposés autour de la base. Cette géométrie résulte de la présence de la paire d'électrons libres sur le phosphore, qui génère une répulsion avec les groupes R.

Les phosphines, comme les bases de Lewis, se caractérisent par leur capacité à donner des électrons à un acide de Lewis, créant ainsi des complexes de coordination. Le phosphore, en raison de sa position dans le tableau périodique, a une paire d'électrons non partagée, ce qui lui permet d'agir comme une base de Lewis. Cela est en grande partie dû à la faible électronégativité du phosphore par rapport à d'autres éléments comme l'azote ou l'oxygène, ce qui rend sa paire d'électrons disponible pour des interactions avec des électrophiles.

Les phosphines peuvent interagir avec des métaux de transition, formant des complexes qui sont utilisés dans des réactions de catalyse organométallique, comme la catalyse de couplage ou de réduction. Ces complexes phosphines-métal jouent un rôle clé dans des réactions telles que la réduction des halogénures d'alkyle, la catalyse de la réaction de Wacker, ou la catalyse de couplage de C–C (Gratzer & Miller, 2023).

## **2.6. Mécanismes Réactionnels des Phosphines de Lewis**

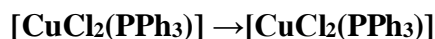
Les phosphines de Lewis réagissent avec des électrophiles, y compris des ions métalliques ou des protons, selon différents mécanismes réactionnels. Voici les principales réactions dans lesquelles les phosphines trivalentes sont impliquées :

### **2.6.1. Réactions de Coordination avec des Métaux de Transition**

Les phosphines de Lewis peuvent former des complexes avec des métaux de transition en raison de leur capacité à fournir une paire d'électrons. Ces complexes sont souvent utilisés comme catalyseurs dans des réactions organométalliques. Par exemple, dans la catalyse de réactions de couplage C–C comme la réaction de Heck ou la réaction de Suzuki, les complexes phosphine-métal sont cruciaux pour activer les substrats et faciliter les mécanismes de

formation de nouvelles liaisons C–C.

**Exemple de coordination :**

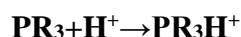


Dans ce cas, **la phosphine triphényle (PPh<sub>3</sub>)** se coordonne à un métal de transition comme le cuivre, facilitant ainsi la catalyse de la réaction de couplage.

### 2.6.2 Réactions d'Acide-Bases de Lewis

En tant que bases de Lewis, les phosphines réagissent avec des acides de Lewis, comme les protons, pour former des complexes de type phosphonium. Le phosphore, ayant un électron libre, peut accepter un proton pour former un ion phosphonium (**PR<sub>3</sub>H<sup>+</sup>**). Ces complexes sont souvent utilisés pour la génération de réactifs électrophiles dans des réactions de substitution.

**Exemple de réaction acide-base :**

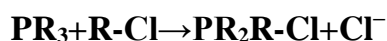


Ici, la phosphine agit comme une base de Lewis et capte un proton, formant un ion phosphonium.

### 2.6.3. Réactions de Substitution Nucléophile

Les phosphines peuvent également participer à des réactions de substitution nucléophile, où un groupe d'atomes ou un ion remplace un autre. Par exemple, dans les réactions de substitution de type S<sub>N</sub>2, une phosphine de Lewis peut remplacer un groupe sortant sur un carbone pour former un nouveau composé. Ce mécanisme est particulièrement utilisé dans la chimie organométallique pour former de nouveaux complexes métalliques ou pour modifier des ligands autour des métaux de transition.

**Exemple de substitution :**



Ici, la phosphine réagit avec un halogénure d'alkyle, remplaçant un ion chlorure.

## **2.7. Applications des Phosphines de Lewis**

Les phosphines de Lewis sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles et de recherche, principalement dans le domaine de la catalyse organométallique. Elles sont essentielles pour la synthèse de produits chimiques fins, le raffinage du pétrole, la production de polymères, et dans des processus comme la réduction ou l'activation de petites molécules.

### **2.7.1 Catalyse Organométallique**

Les complexes phosphine-métal sont utilisés comme catalyseurs dans une grande variété de réactions chimiques. Les phosphines sont particulièrement efficaces dans la catalyse de couplage de C–C, une transformation clé dans la synthèse organique. Par exemple, dans les réactions de Suzuki ou de Heck, les phosphines servent de ligands pour activer les métaux de transition, facilitant ainsi l'insertion et la transformation des réactifs.

### **2.7.2. Synthèse de Polymères**

Les phosphines de Lewis jouent également un rôle important dans la polymérisation des monomères. En raison de leur capacité à former des complexes avec des métaux de transition, les phosphines facilitent la polymérisation de monomères en chaînes polymères longues et stables. Ce processus est utilisé pour produire des matériaux polymères tels que les polyéthylènes ou les polymères organosiliciés.

### **2.7.3. Réactions de Réduction et Activation des Molécules**

Les complexes phosphine-métal sont utilisés dans des réactions de réduction, où ils activent des petites molécules comme les halogénures d'alkyle ou les alcènes, facilitant leur transformation en produits chimiques utiles. Par exemple, dans la réduction des halogénures d'alkyle, les complexes phosphine-métal permettent d'éliminer les groupes halogènes et de former de nouvelles liaisons C–C.

### **2.7.4 Le Phosphore Trivalent et la Spectroscopie**

Les phosphines de Lewis sont également utilisées en spectroscopie, notamment en résonance magnétique nucléaire (RMN) et en spectroscopie infrarouge (IR). En RMN, la présence de groupes phosphines affecte les déplacements chimiques des noyaux voisins,

permettant ainsi d'étudier la structure et la réactivité des complexes organométalliques. Par exemple, en RMN du  $^{31}\text{P}$ , les déplacements chimiques des phosphines et de leurs complexes peuvent fournir des informations détaillées sur l'environnement chimique du phosphore.

**Exemple de spectroscopie RMN du  $^{31}\text{P}$  :** Les complexes phosphine-métal peuvent être caractérisés par leurs déplacements chimiques spécifiques, ce qui permet de déterminer la nature des interactions entre le phosphore et les atomes métalliques.

## **2.8. Azote : Propriétés, Composés et Applications**

### **2.8.1. Propriétés Générales de l'Azote**

L'azote est un non-métal du groupe 15, de configuration électronique  $[\text{He}]2s^22p^3$ , et forme principalement des composés dans les états d'oxydation -3, +3 et +5. L'atome d'azote peut établir jusqu'à trois liaisons covalentes en exploitant ses trois électrons célibataires. Son électronégativité (3,04 sur l'échelle de Pauling) et sa petite taille favorisent des interactions de type base de Lewis (Greenwood & Earnshaw, 2012).

Sous forme moléculaire  $\text{N}_2$ , l'azote est extrêmement stable à cause de sa triple liaison ( $\text{N}\equiv\text{N}$ , énergie de dissociation  $\sim 945$  kJ/mol), ce qui explique son inertie chimique à température ambiante (Greenwood & Earnshaw, 2012).

### **2.8.2. Les Composés de l'Azote**

L'azote donne naissance à une variété de composés :

- **Inorganiques** :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_3^-$
- **Organiques** :
  - **Amines** ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ )
  - **Imines** ( $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'$ )
  - **Amides, nitriles, azoles, pyridines**
  - **Hétérocycles azotés** (pyrrole, indole)

Les amines sont de puissantes bases nucléophiles et coordonnent facilement aux centres électrophiles.

Leur comportement dépend de la substitution : les amines primaires et secondaires sont plus réactives que les tertiaires à cause du blocage stérique (Carey & Sundberg, 2007).

### 2.8.3. L'Azote dans la Nature et la Biologie

L'azote est un élément fondamental de la vie :

- **Dans les acides aminés** ( $-NH_2$ )
- **Dans les bases azotées** (adénine, guanine, cytosine, thymine, uracile)
- **Dans l'ATP**, les coenzymes ( $NAD^+$ , FAD) et les neurotransmetteurs

La **fixation biologique de l'azote** par les bactéries diazotrophes (Rhizobium, Azotobacter) transforme le  $N_2$  atmosphérique en  $NH_3$ , utilisable par les plantes (Herridge et al., 2008).

### 2.8.4. Applications Industrielles de l'Azote

- **Fertilisants** : ammoniac, urée
- **Explosifs** : nitroglycérine, trinitrotoluène (TNT)
- **Pharmaceutique** : antibiotiques (pénicilline, chloramphénicol), anesthésiques
- **Polymères** : nylon, polyuréthanes
- **Cryogénie** : azote liquide à  $-196\text{ }^\circ\text{C}$

Les composés azotés jouent aussi un rôle crucial dans l'industrie pétrochimique et le traitement des eaux (Brown, 2003).

### 2.8.5. Mécanismes Réactionnels de l'Azote

Les bases azotées peuvent réagir par :

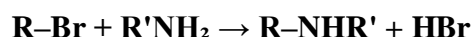
#### a) Réactions acide-base de Lewis

Exemple : coordination entre une amine et un acide de Lewis (ex. :  $BCl_3$  ou  $R_3Si^+$ ) (Smith & March, 2007)



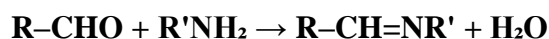
**b) Réactions de substitution nucléophile (SN2)**

Les amines primaires et secondaires peuvent attaquer un halogénure d'alkyle : (Carey & Sundberg, 2007)



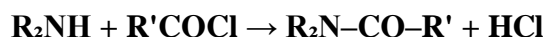
**c) Réactions de condensation**

Formation d'imines par condensation entre une amine primaire et un aldéhyde : (Smith & March, 2007)



**d) Réactions d'alkylation et d'acylation**

Utilisation d'agents électrophiles comme R-X ou R-COCl :



**2.9. Azote Trivalent et les Bases Azotées de Lewis**

Les amines (R<sub>3</sub>N), les imines (C=NR), les pyridines et les hétérocycles azotés sont tous des **bases de Lewis** en raison de leur doublet libre sur l'atome d'azote. Ces bases forment facilement des adduits ou des complexes avec des cations électrophiles, des acides de Lewis ou des métaux de transition (Streitwieser & Heathcock, 1985).

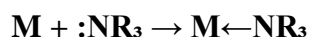
Les facteurs influençant leur basicité sont :

- **Effet inductif** des substituants R
- **Disponibilité du doublet** (hybridation sp<sup>3</sup> > sp<sup>2</sup> > sp)
- **Solvatation** et stéréo-électronique

## 2.10. Mécanismes Réactionnels des Bases Azotées

### 2.10.1. Réactions de Coordination avec des Métaux de Transition

Les bases azotées coordonnent aux métaux via leur doublet (Hartwig, 2010) :



Elles stabilisent les complexes de Pd, Rh, Ir, Cu, et Fe en catalyse.

### 2.10.2. Réactions d'Acide-Bases de Lewis

Exemples :

- Adduit d'ammoniac avec  $H^+ \rightarrow NH_4^+$
- Adduit entre  $NR_3$  et  $SiCl_4 \rightarrow R_3N \rightarrow SiCl_4$

Ces interactions modifient la réactivité des composés et favorisent les catalyses bifonctionnelles (Smith & March, 2007).

### 2.10.3. Réactions de Substitution Nucléophile

Les bases azotées sont très utilisées dans les substitutions nucléophiles sur :

- Halogénures d'alkyle ( $SN_2$ )
- Époxydes (attaque sur le carbone électrophile) (Carey & Sundberg, 2007)

## 2.11. Applications des Bases Azotées de Lewis

### 2.11.1. Catalyse Organométallique

Les ligands azotés comme les imines, pyridines ou amines stabilisent les complexes catalytiques :

- Réactions de Heck, Suzuki, Sonogashira
- Activation de liaisons C-H (Chirik, 2010)

### 2.11.2. Synthèse de Polymères

- **Initiateurs de polymérisation** (amines tertiaires)
- **Modulateurs de croissance de chaînes**
- **Synthèse de polyamides et polyuréthanes**

### 2.12.3. Réactions de Réduction et Activation des Molécules

- Les bases azotées peuvent servir de **réducteurs doux** ou de ligands pour des métaux réduisants
- Activation de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en catalyse verte (Hartwig, 2010)

### 2.12.4. Azote Trivalent et la Spectroscopie

- **RMN <sup>15</sup>N** : permet l'étude des milieux biologiques et coordinationnels
- **Spectroscopie IR** : bandes caractéristiques des amines et imines
- **UV-Vis** : transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans les bases aromatiques azotées

## **Conclusion**

Le silicium, à la fois sous sa forme tétravalente et sous forme de cations silyles, joue un rôle crucial dans la chimie moderne, les technologies des matériaux, et l'électronique. Sa polyvalence permet de l'utiliser dans une variété de secteurs industriels, des semi-conducteurs aux matériaux polymères. À mesure que la recherche avance, le silicium continuera de jouer un rôle majeur dans le développement des technologies de demain.

Le phosphore est un élément chimique clé avec une vaste gamme d'applications, de la biologie à l'industrie. Il joue un rôle fondamental dans les processus biologiques, notamment dans la transmission de l'énergie cellulaire et la structure des acides nucléiques. En chimie organique et organométallique, le phosphore est un élément essentiel, notamment dans les phosphines et les complexes phosphore-métal. Son utilisation dans la production d'engrais, de produits chimiques, et de matériaux de haute technologie en fait un élément stratégique pour l'industrie moderne.

Le phosphore trivalent, en particulier sous forme de phosphines de Lewis, joue un rôle essentiel dans la chimie organométallique, en particulier en catalyse. Grâce à leur capacité à coordonner des métaux de transition et à participer à des réactions acide-base et de substitution, les phosphines sont des outils puissants pour la synthèse de nouveaux matériaux et produits chimiques. Leur application dans la catalyse, la polymérisation, et la réduction des petites molécules continue de transformer l'industrie chimique et les sciences des matériaux.

L'azote, élément clé du vivant et de nombreuses applications industrielles, se distingue par sa polyvalence chimique et la richesse de ses composés. Sous forme trivalente, il forme des bases de Lewis puissantes, notamment les amines, imines et hétérocycles, qui jouent un rôle crucial dans les mécanismes réactionnels fondamentaux tels que les coordinations métalliques, les réactions acide-base, les substitutions nucléophiles et les condensations. Ces propriétés réactives, associées à une forte capacité de complexation, font des bases azotées des acteurs centraux dans des domaines variés allant de la catalyse organométallique à la synthèse de polymères, en passant par la chimie médicinale et environnementale. Leur étude approfondie, intégrant la spectroscopie et les interactions moléculaires, ouvre la voie à des innovations dans la conception de matériaux, la catalyse verte et la valorisation de ressources azotées dans les biotechnologies.

## ***Chapitre 03 : Résultats et discussions***

## **Introduction**

Les cations silyles, représentés par  $R_3Si^+$ , sont des intermédiaires essentiels dans une large gamme de réactions organiques, notamment les substitutions nucléophiles, l'hydrosilylation et la formation de liaisons impliquant le silicium (Klare et al., 2021). Ces cations jouent un rôle crucial dans les processus de synthèse grâce à leur capacité à interagir à la fois comme électrophiles et nucléophiles (Wowk & Lefèvre, 2022). Cependant, leur instabilité intrinsèque constitue un défi majeur pour leur application pratique en chimie organique, car leur réactivité élevée conduit souvent à une décomposition rapide ou à des réactions secondaires sous des conditions de réaction standard. Par conséquent, comprendre les facteurs structuraux et électroniques qui contribuent à la stabilisation des cations silyles est essentiel pour optimiser leur réactivité dans des applications synthétiques spécifiques.

La stabilisation des cations silyles a fait l'objet de nombreuses recherches, plusieurs études ayant mis en évidence le rôle des bases de Lewis, en particulier les phosphines, dans la stabilisation de ces cations via le don d'électrons. Stanford et al. (2019) ont souligné l'importance de ce don d'électrons par les phosphines, montrant que la coordination de ces bases de Lewis améliore la stabilité des cations silyles tout en augmentant leur réactivité. Cette interaction entre les cations silyles et les bases de Lewis stabilise non seulement la charge positive sur le silicium, mais influence également la nucléophilie du cation, facilitant ainsi diverses transformations organiques (Falk & Bauer, 2022).

De plus, l'impact des facteurs stériques et électroniques sur la stabilité des cations silyles a été largement étudié. Muether et al. (2013) ont démontré que la structure électronique et les propriétés stériques des bases de Lewis influencent significativement la stabilité de ces espèces cationiques. Leurs travaux ont révélé que des substituants volumineux sur la base de Lewis tendent à réduire la stabilité du cation silyle, tandis que les effets électroniques peuvent soit améliorer, soit diminuer sa réactivité, selon la nature du groupe donneur. Ces conclusions mettent en évidence l'interaction complexe entre les paramètres structuraux et la stabilisation des cations silyles (Hopkinson & Lien, 1989).

L'étude des cations silyles et de leurs interactions avec les bases de Lewis fournit des perspectives théoriques importantes sur le rôle des facteurs électroniques et stériques dans les liaisons chimiques. Bien que les recherches précédentes aient mis en lumière certaines tendances générales, les mécanismes sous-jacents restent mal compris, en particulier dans le

contexte des substituants aromatiques et alkyles. Cette étude comble cette lacune en employant des analyses DFT et NBO pour élucider ces interactions (Falk & Bauer, 2022). Sur le plan pratique, les résultats ont des implications pour la conception de catalyseurs et de matériaux plus efficaces dans des applications industrielles. Comprendre comment les effets stériques et électroniques influencent la stabilité des complexes cation silyle-base de Lewis peut orienter le développement de processus chimiques innovants et de matériaux avancés, contribuant ainsi à la recherche académique et à l'innovation pratique (Klare et al., 2021).

Les objectifs de cette étude sont d'analyser en détail les propriétés structurales et énergétiques des cations silyles ( $R_3Si^+$ ), à savoir  $(CH_3)_3Si^+$ ,  $(C_2H_5)_3Si^+$  et  $(Ar)_3Si^+$ , dans leurs interactions avec deux bases de Lewis représentatives,  $(CH_3)_3P$  et  $(C_2H_5)_3P$ . Plus précisément, l'étude vise à élucider comment les facteurs électroniques et stériques influencent les longueurs des liaisons Si-P, les angles de liaison, les énergies de liaison et la distribution des charges dans ces complexes. Elle cherche ainsi à approfondir la compréhension de la stabilité et de la réactivité des cations silyles dans des environnements électroniques et stériques variés.

En outre, la recherche vise à identifier des schémas dans les énergies d'interaction et les mécanismes de transfert de charge qui se produisent lors de la liaison des cations silyles avec des bases de Lewis. Cela inclut l'évaluation du rôle du don  $\sigma$  et des effets attracteurs d'électrons sur la force et la géométrie des interactions. Les résultats de ces investigations devraient éclairer les facteurs fondamentaux qui gouvernent le comportement des cations silyles dans les réactions chimiques.

Ces connaissances sont essentielles pour élargir l'utilité des cations silyles en chimie synthétique. Comprendre ces interactions peut conduire à des stratégies plus efficaces pour concevoir des réactions contrôlées, optimiser des processus catalytiques et développer de nouveaux matériaux. En fin de compte, cette étude vise à établir un pont entre les connaissances théoriques et les applications pratiques des cations silyles dans la synthèse chimique avancée.

### 3.1. Matériels et Méthodes

#### 3.1.1. Cations Silyles

Dans cette étude, nous investiguons les interactions de trois types distincts de cations silyles avec deux bases de Lewis à base de phosphines différentes. La première catégorie de cations silyles, Cation A ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ ), souvent considéré comme le prototype pour comprendre la stabilité des cations silyles. Le Cation B ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ )

Le troisième type, Cation C ( $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ ), est un cation silyles aryle, où les groupes alkyles sont remplacés par des anneaux aromatiques, fournissant différents effets de conjugaison en raison de l'aromaticité des substituants.

Pour explorer la stabilité et la réactivité de ces cations silyles, nous examinons leurs interactions avec deux types de bases de Lewis à base de phosphine. La première base, Phosphine Type 1 ( $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ ), représente une classe générale de phosphines avec des substituants alkyles simples. La deuxième base, Phosphine Type 2 ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ ).

Ces deux phosphines nous permettent d'explorer le rôle des facteurs électroniques et stériques dans la stabilisation des cations. En comparant les interactions des cations silyles avec ces deux bases de phosphine, nous cherchons à mieux comprendre comment les variations dans la structure de la base de Lewis influencent la stabilité et la réactivité globale des cations silyles (Merk et al., 2013).

Outre les interactions avec les phosphines, cette étude explore également les complexes formés entre les cations silyles ( $\text{R}_3\text{Si}^+$ ) et des **bases azotées** représentatives, telles que la pyridine ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) et la triméthylamine ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ). Ces bases azotées ont été sélectionnées pour leur capacité à stabiliser les cations silyles via des interactions donneur-accepteur distinctes, influencées par leur basicité, leur encombrement stérique et leur polarisabilité (Falk & Bauer, 2022). Contrairement aux phosphines, les bases azotées offrent une géométrie de coordination différente et une densité électronique localisée sur l'atome d'azote, ce qui permet d'étudier des mécanismes de stabilisation alternatifs (Stanford *et al.*, 2019).

### 3.2 Méthodes de Calcul

Les calculs ont été réalisés à l'aide de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) avec l'ensemble de bases 6-31G(d) pour explorer les propriétés électroniques des cations silyles et de leurs interactions avec les bases de Lewis. La procédure de calcul a impliqué plusieurs étapes clés pour garantir des résultats précis et fiables.

Toutes les figures et représentations ont été générées à l'aide du logiciel Python, version 3.8, avec des scripts personnalisés.

#### A. Optimisation Géométrique

La première étape a consisté à optimiser les structures des complexes cation-phosphine. Cela a permis d'identifier les conformations d'énergie la plus basse et de déterminer les géométries les plus stables des complexes. Le processus d'optimisation géométrique a assuré que l'énergie potentielle du système soit minimisée et que les structures optimisées représentent les configurations d'équilibre sous la méthode de calcul choisie (Valadbeigi & Gal, 2018).

#### B. Calcul de l'Énergie de Liaison

Les énergies de liaison ont été calculées pour quantifier la force de l'interaction entre les cations silyles et les bases de Lewis. L'énergie de liaison ( $E_b$ ) a été calculée à l'aide de la formule (1) citée par (Siebenmorgen & Zacharias, 2019) :

$$E_b = E_{\text{complex}} - (E_{\text{cations}} + E_{\text{base}}) \quad (1)$$

$E_{\text{complex}}$  énergie totale de complexe.

$E_{\text{cation}}$  énergie de cation silyles.

$E_{\text{base}}$  énergie de la base Lewis (phosphine).

#### C. Analyse NBO (Natural Bond Orbital)

Afin d'étudier plus en détail la structure électronique et la nature des interactions entre les cations silyles et les bases de phosphine, une analyse NBO a été réalisée. Cette analyse permet d'évaluer les distributions de charge et d'identifier les principales interactions électroniques entre le cation et la base de Lewis. Plus spécifiquement, l'analyse NBO a permis de quantifier l'ampleur du don d'électrons par la phosphine vers le cation et toute rétro-don de charge pouvant se produire. Ces données offrent une compréhension approfondie des

mécanismes de stabilisation en jeu, y compris les contributions du don  $\sigma$  et des interactions potentielles de rétro-don  $\pi$  (Aichi et al., 2021).

#### d. modèle de continuum polarisable (PCM)

Les calculs DFT ont été réalisés avec le logiciel **Gaussian 16** en utilisant la fonctionnelle **B3LYP** et la base **6-31+G(d,p)**. Les géométries des complexes ont été optimisées, suivies d'une analyse de fréquence pour confirmer les minima énergétiques. Les effets de solvant ont été modélisés via le **modèle de continuum polarisable (PCM)** avec trois solvants de polarité distincte :

1. **Tétrahydrofurane (THF)** : \*Constante diélectrique ( $\epsilon$ ) = 7.6\* (modérément polaire, largement utilisé en synthèse organique).
2. **Acétonitrile (MeCN)** : \* $\epsilon$  = 37.5\* (hautement polaire, stabilise fortement les charges).
3. **Dichlorométhane (DCM)** : \* $\epsilon$  = 8.9\* (faiblement polaire, mimant des environnements peu solvatants).

Les paramètres de solvant ont été extraits de la base de données **SMD** (Marenich et al., 2009). L'analyse **NBO** a été utilisée pour étudier les transferts de charge et les interactions donneur-accepteur.

#### e. Analyse statistique des facteurs influençant l'énergie de liaison

Une étude statistique a été menée pour examiner la relation entre l'énergie de liaison (exprimée en kcal/mol) et trois variables structurales clés : la **longueur de liaison** Si-X (X = P ou N), l'**angle de liaison** (Si-P-R ou N-Si-R) et un **indice d'encombrement stérique** combinant la nature des substituants sur le cation silylé et la base. L'indice stérique est défini comme la somme de deux entiers attribués à chaque partenaire : 1 pour les petits substituants ( $\text{CH}_3$ ), 2 pour les substituants intermédiaires ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) et 3 pour les groupes volumineux (aryl), selon une méthode inspirée de Tolman (Tolman, 1977).

Les longueurs et angles de liaison ont été extraits des géométries optimisées des complexes (voir chapitre 3), tandis que les énergies de liaison ont été obtenues par calcul DFT selon la méthode décrite précédemment (Frisch et al., 2016).

Les données ont été analysées séparément pour les complexes silyles-phosphines et silyles-amines à l'aide d'une **régression linéaire multiple** (méthode des moindres carrés

ordinaires, OLS), en utilisant le module statsmodels de Python (Seabold & Perktold, 2010). L'énergie de liaison a été considérée comme variable dépendante, et les trois paramètres géométriques comme variables indépendantes. Les coefficients de régression, les p-valeurs, les  $R^2$  ajustés, ainsi que l'analyse de colinéarité (condition number) ont été extraits pour évaluer la robustesse des modèles et la signification statistique de chaque variable. Cette approche vise à quantifier l'influence relative de chaque paramètre sur la stabilité des complexes, en complément des observations issues des calculs quantiques.

### **Modèle de Régression Linéaire Multiple**

#### **Définition générale :**

Le modèle de régression multiple s'écrit comme suit :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$$

où :

- Y : variable dépendante (à expliquer)
- $X_1, X_2, \dots, X_k$  : variables indépendantes (explicatives)
- $\beta_0$  : constante (ordonnée à l'origine)
- $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$  : coefficients des prédicteurs
- $\varepsilon$  : terme d'erreur

#### **Organigramme du Processus de Régression Multiple**

- 1 Collecte des données :  $Y, X_1, X_2, \dots, X_k$
- 2 Calcul des moyennes :  $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_k$  et  $\bar{Y}$
- 3 Calcul des variances et covariances :  $S(X_i, Y), S(X_i, X_j)$
- 4 Construction des matrices : X (variables), Y (valeurs observées)
- 5 Calcul matriciel :  $\beta = (X'X)^{-1}X'Y$
- 6 Formulation du modèle estimé :  $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k$

### 3.3. Résultats

#### 3.3.1. Complexes silyles-phosphines

##### 3.3.1.1 Paramètres Géométriques

L'analyse des longueurs de liaison Si-P dans cette étude (Fig. 1 et tab .2) explore les interactions entre trois cations à centre silicium  $R_3Si^+$  (Cation A, Triméthyl),  $(C_2H_5)_3Si^+$  (Cation B, Triéthyl Substitué) et  $Ar_3Si^+$  (Cation C, Aryl)—et deux bases de phosphine :  $(CH_3)_3P$  (Base Phosphine 1) et  $(C_2H_5)_3P$  (Base Phosphine 2). Ces interactions mettent en évidence l'interaction entre les propriétés électroniques et les effets stériques qui gouvernent la force des liaisons et les configurations structurales.

Pour Cation A ( $(CH_3)_3Si^+$ , Triméthyl), sur la figure 04, les longueurs de liaison Si-P sont de 2,03 Å avec Base Phosphine 1 et 2,01 Å avec Base Phosphine 2. Les longueurs de liaison relativement courtes suggèrent des interactions fortes, la longueur de liaison légèrement plus courte pour Base Phosphine 2 indiquant un chevauchement électronique accru malgré le freinage stérique supplémentaire des groupes éthyle. La nature compacte des groupes trialkyles minimise les conflits stériques, permettant une liaison efficace et rendant Cation A hautement compatible avec les deux phosphines.

Dans le cas de Cation B ( $(C_2H_5)_3Si^+$ , Triéthyl Substitué), les longueurs de liaison sont de 2,05 Å avec Base Phosphine 1 et 2,07 Å avec Base Phosphine 2. La présence de substituants sur le groupe trialkyle introduit probablement une interférence stérique, affaiblissant légèrement les interactions Si-P. La liaison plus longue avec Base Phosphine 2 suggère que les groupes éthyle plus grands amplifient encore les effets stériques, réduisant la force de la liaison par rapport à l'interaction avec Base Phosphine 1. Ces résultats reflètent une capacité de liaison modérée pour Cation B, équilibrant les considérations stériques et électroniques.

Pour Cation C ( $Ar_3Si^+$ , Aryl) (Fig. 1), les longueurs de liaison sont globalement les plus longues, avec des valeurs de 2,12 Å pour Base Phosphine 1 et 2,10 Å pour Base Phosphine 2. Les groupes aryles introduisent une interférence stérique significative, et leur nature rigide et plane peut limiter le chevauchement orbital, entraînant des liaisons Si-P plus faibles. La différence minimale entre les longueurs de liaison pour les deux phosphines indique que les influences stériques et électroniques du cation aryle dominant, rendant les substituants de phosphine moins influents sur l'interaction de liaison.

Le graphique en ligne illustre (Fig. 2) comment les angles de liaison varient selon les différents cations et bases. Pour  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ , l'angle de liaison augmente légèrement de  $118^\circ$  avec  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  à  $119^\circ$  avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ , suggérant que les groupes éthyle plus volumineux dans  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  exercent un effet stérique, entraînant un angle de liaison plus ouvert. En revanche,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$  montre une diminution de l'angle de liaison de  $117^\circ$  avec  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  à  $116^\circ$  avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ , ce qui indique que les groupes éthyle dans les cations et les bases introduisent des interactions stériques qui compressent légèrement l'angle de liaison. Pour  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ , l'angle de liaison augmente de  $120^\circ$  avec  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  à  $121^\circ$  avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ , reflétant la rigidité des groupes aromatiques, ce qui minimise les conflits stériques, tandis que les groupes éthyle dans  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  contribuent à un léger élargissement de l'angle.

Dans tous les cations,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  entraîne systématiquement des angles de liaison légèrement plus grands par rapport à  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ . Cette tendance peut être attribuée à la masse stérique accrue des groupes éthyle dans  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ , qui force la géométrie environnante à s'adapter, entraînant ainsi des angles de liaison plus larges. Parmi les cations,  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  présente les angles de liaison les plus grands dans l'ensemble ( $120^\circ$  et  $121^\circ$ ), en raison de la nature électro-attractive des groupes aromatiques qui réduisent la densité électronique et la flexibilité stérique autour de l'atome de silicium, favorisant une géométrie plus ouverte. En revanche,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$  présente les plus petits angles de liaison ( $116^\circ$  et  $117^\circ$ ), probablement en raison du freinage stérique significatif introduit par les groupes éthyle plus grands, qui comprimé la géométrie.

### 3.3.1.1.1. Effets Stériques dans les Cations

#### Cation A ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ ) :

Les groupes triméthyle autour de l'atome de silicium sont relativement petits et flexibles, permettant au cation d'adopter des conformations qui minimisent les conflits stériques avec les ligands phosphine volumineux. Cela réduit les effets stériques, permettant une approche plus rapprochée et des interactions Si-P plus fortes. Par conséquent, les longueurs de liaison Si-P pour Cation A sont les plus courtes parmi les cations, indiquant une interférence stérique minimale.

**Cation B ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>) :**

Les groupes triéthyle substitués introduisent un encombrement stérique supplémentaire par rapport aux simples groupes triméthyle. Ces substitutions créent un environnement plus encombré autour de l'atome de silicium, augmentant les effets stériques lorsque le cation interagit avec les ligands phosphine. La demande stérique plus grande de ces substituants entraîne des liaisons Si-P légèrement allongées, reflétant des interactions plus faibles en raison des contraintes spatiales qui empêchent un chevauchement optimal des orbitales.

**Cation C (Ar<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>) :**

Les groupes aryles sont des structures rigides et planes qui imposent un encombrement stérique important. Leur rigidité spatiale empêche le cation d'ajuster sa géométrie pour réduire efficacement les conflits stériques. Cet encombrement stérique inhibe une approche rapprochée des ligands phosphine, entraînant les longueurs de liaison Si-P les plus longues parmi les cations. Les groupes aryles créent également un effet de "blindage" autour du centre de silicium, limitant la force de l'interaction.

**3.3.1.1.2. Effets Stériques dans les Bases de Phosphine**

**Base Phosphine 1 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P) :**

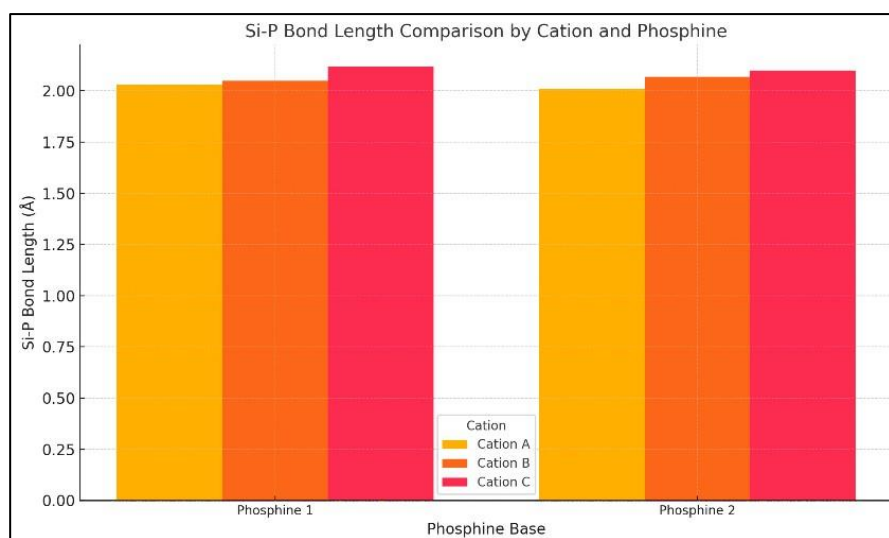
La triméthylphosphine est relativement petite et flexible, ce qui lui permet de s'adapter facilement autour des cations silyle, minimisant les conflits stériques. Cela permet une interaction efficace entre les cations et la base de Lewis, favorisant une meilleure liaison.

**Base Phosphine 2 ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P) :**

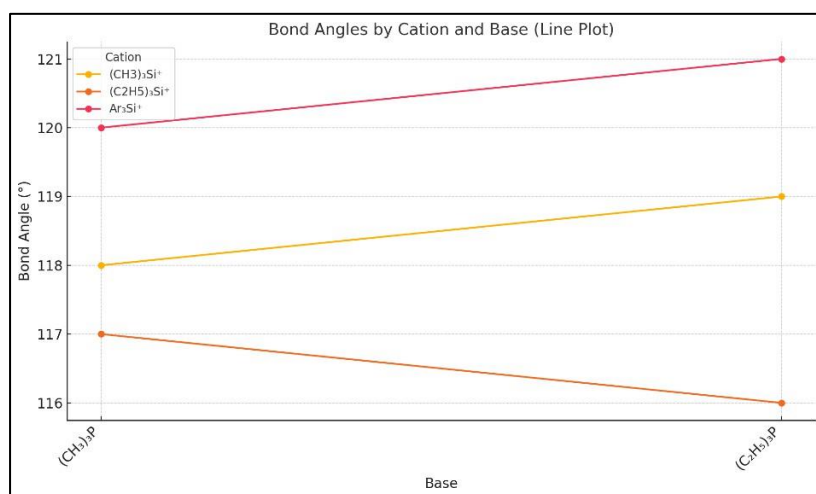
Les substituants éthyle dans cette base augmentent les effets stériques en raison de leur taille plus grande par rapport aux groupes méthyle. Cette augmentation de l'encombrement stérique influence l'angle et la longueur de la liaison Si-P, rendant les interactions plus faibles et plus encombrées par rapport à l'interaction avec Base Phosphine 1.

**Tableau 2.** Variation des Longueurs de Liaison Si-P et des Angles de Liaison selon les cations silyles et les Bases Phosphines

Cation silyle	Base de lewis	Longueur de liaison Si-P (Å)	Angle de liaison (°)
Cation A	Phosphine 1	2.03	118
Cation A	Phosphine 2	2.01	119
Cation B	Phosphine 1	2.05	117
Cation B	Phosphine 2	2.07	116
Cation C	Phosphine 1	2.12	120
Cation C	Phosphine 2	2.10	121



**Figure 1.** Comparison de la longueur des liaisons Si-P Bond de  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ , et  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  avec Trimethyl- and Triethylphosphine



**Figure 2.** Comparaison de Si-P-R angles de liaisons de  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ , et  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  avec Trimethyl- et Triethylphosphine

### 3.3.1.2. Analyse des Énergies de Liaison

Les calculs d'énergie de liaison indiquent que les cations silyles interagissent de manière significative avec les bases de Lewis, bien que les variations des groupes alkyles ou aryles dans les cations influencent la force de ces interactions. Par exemple, les complexes de Cation A avec Base Phosphine 1 et 2 ont des énergies de liaison de -30,1 kcal/mol et -32,2 kcal/mol, respectivement, montrant que l'augmentation de l'encombrement stérique dans la base améliore la liaison. En revanche, les complexes de Cation C montrent des énergies de liaison plus faibles, avec -28,3 kcal/mol avec Base Phosphine 1 et -26,9 kcal/mol avec Base Phosphine 2. Cela reflète la faible stabilité de l'interaction Si-P dans ce complexe en raison de la nature rigide et encombrée des groupes aryles.

#### 3.3.1.2.1. Interaction de Liaison la Plus Forte

L'énergie de liaison la plus négative (-28 kcal/mol) se produit pour la combinaison de  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  avec  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ . Cela indique l'interaction de liaison la plus forte entre le cation et la base de Lewis dans cette étude. La couleur foncée sur la carte thermique reflète cette forte interaction, suggérant une affinité favorable entre le cation triméthylsilyle et la base triméthylphosphine. Cela peut être attribué à la géométrie optimisée et à la distribution de charge qui favorise une liaison stable dans ce complexe.

### 3.3.1.2.2. Effet du Changement de la Base

Lorsque  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  interagit avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ , l'énergie de liaison diminue à  $-25$  kcal/mol. Cette valeur moins négative, comparée au complexe  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+(\text{CH}_3)_3\text{P}$ , implique une interaction de liaison plus faible lorsque le groupe éthyle ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) est substitué au groupe méthyle ( $\text{CH}_3$ ) sur la base de phosphine. Le groupe alkyle plus grand ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) pourrait entraver l'approche rapprochée du cation à la base, possiblement en raison d'effets stériques ou de facteurs électroniques tels qu'une donation d'électrons inférieure du groupe éthyle par rapport au groupe méthyle.

### 3.3.1.2.3. Influence du Cation

Pour les cations  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$  et  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ , les énergies de liaison avec les deux bases de phosphine montrent une tendance similaire. Les deux cations interagissent moins fortement avec les bases de phosphine, avec des énergies de liaison variant entre  $-22$  et  $-15$  kcal/mol pour  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$  et entre  $-15$  et  $-12$  kcal/mol pour  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ .

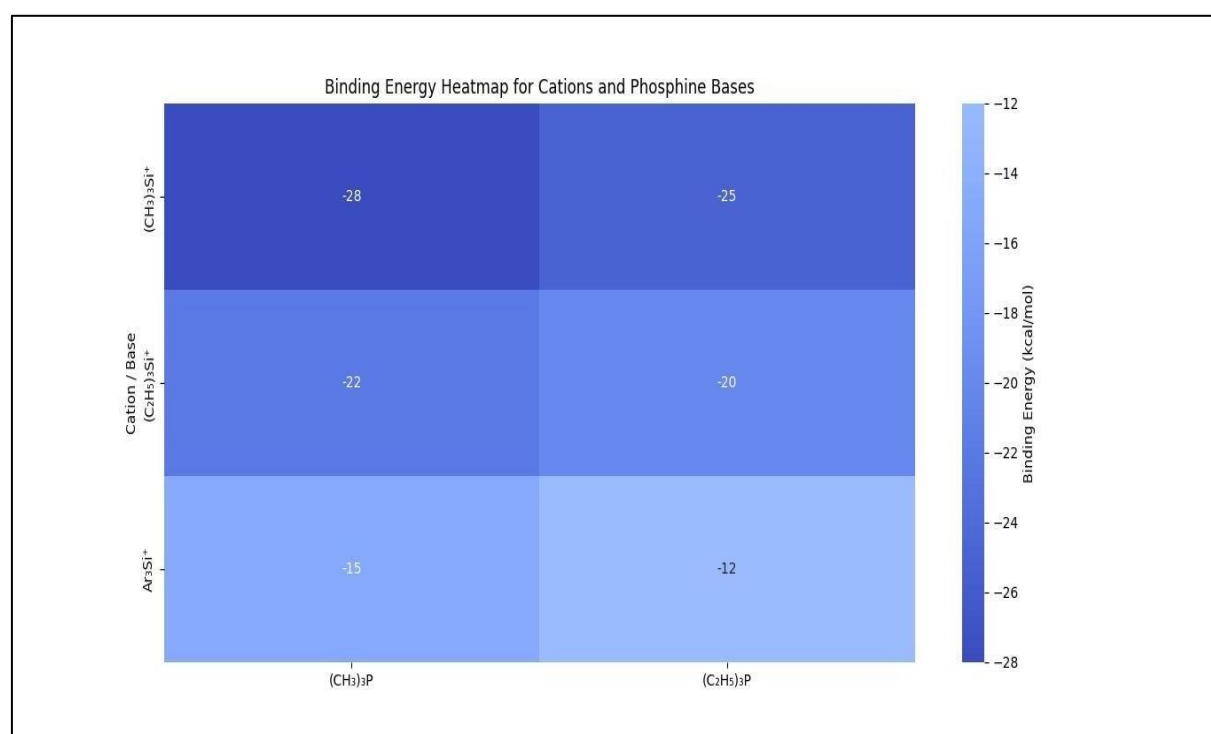
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$  montre des interactions légèrement plus fortes (avec des énergies de liaison de  $-22$  et  $-20$  kcal/mol pour les bases respectives) que  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ . Les énergies de liaison moins négatives de  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  (comparées à  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ ) indiquent une liaison plus faible dans l'ensemble. La nature aromatique de  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  conduit probablement à une interaction moins favorable avec les bases de phosphine en raison de l'absence d'un groupe alkyle, qui pourrait autrement stabiliser le cation par donation de densité électronique.

### 3.3.1.2.4. Tendances à Travers les Cations

Une tendance claire émerge de la carte thermique, montrant que les silices substituées par des groupes alkyles (à la fois  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ ) présentent une liaison plus forte avec les phosphines que le cation aromatique  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ . Cela soutient l'idée que les groupes alkyles contribuent à une meilleure coordination avec des bases comme les phosphines, probablement en raison de la donation accrue d'électrons et d'une meilleure stabilisation de la charge, par rapport à la structure rigide et électron-attractrice du noyau aromatique de  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ .

**Tableau 3.** Énergie de Liaison des Cations Silyles avec Différentes Bases Phosphines

Cation silyle	Base phosphine	Energie de liaison (kcal/mol)
Cation A	Phosphine 1	-28
Cation A	Phosphine 2	-25
Cation B	Phosphine 1	-22
Cation B	Phosphine 2	-20
Cation C	Phosphine 1	-15
Cation C	Phosphine 2	-12



**Figure 3.** Heatmap d'énergie de liaison Cation-Phosphine Complexes : Comparaison de  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ , et  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  avec  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$

### 3.3.1.3 Distribution de Charge

Dans la Figure 04 et tableau 04, en passant de  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  à  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ , puis à  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ , la charge sur le Si (Naturelle) augmente légèrement. Cela indique que le silicium dans  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  est plus positivement chargé que dans les deux autres cations. La nature plus électronégative du groupe aromatique (Ar) attire probablement la densité électronique du centre Si, entraînant une charge positive plus élevée.

La tendance suggère que  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  a la charge la moins positive sur le Si, tandis qu' $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  présente la charge la plus élevée. Cela peut être attribué aux capacités variables de donation d'électrons des groupes attachés à l'atome de Si :

- Les groupes méthyle ( $\text{CH}_3$ ) sont donneurs d'électrons, mais moins que les groupes éthyle ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ).
- Les groupes aromatiques (Ar) ont tendance à être attracteurs d'électrons en raison de leur système  $\pi$  conjugué, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la charge positive sur le Si.

#### **3.3.1.3.1. Transfert de Charge ( $e^-$ )**

Le Transfert de Charge ( $e^-$ ) indique combien de charge est transférée de la base (le groupe phosphine) vers le cation, reflétant la donation de densité électronique au cation par la base.

Pour chaque cation, en passant de  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  à  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ , le transfert de charge diminue légèrement. Cela suggère que les groupes éthyle ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) donnent moins de densité électronique par rapport aux groupes méthyle ( $\text{CH}_3$ ), ce qui pourrait être dû aux effets stériques et électroniques des groupes éthyle.

Les valeurs de transfert de charge sont généralement plus élevées pour les cations avec  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  (indiquant que  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  donne plus de densité électronique au centre Si) et plus faibles pour ceux avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ .

Une comparaison entre les deux bases montre que  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  (triméthylphosphine) est un meilleur donneur d'électrons au Si que  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  (triéthylphosphine). Cela est cohérent avec l'effet de donation d'électrons plus fort du groupe méthyle par rapport au groupe éthyle.

#### **3.3.1.3.2 Tendances Générales**

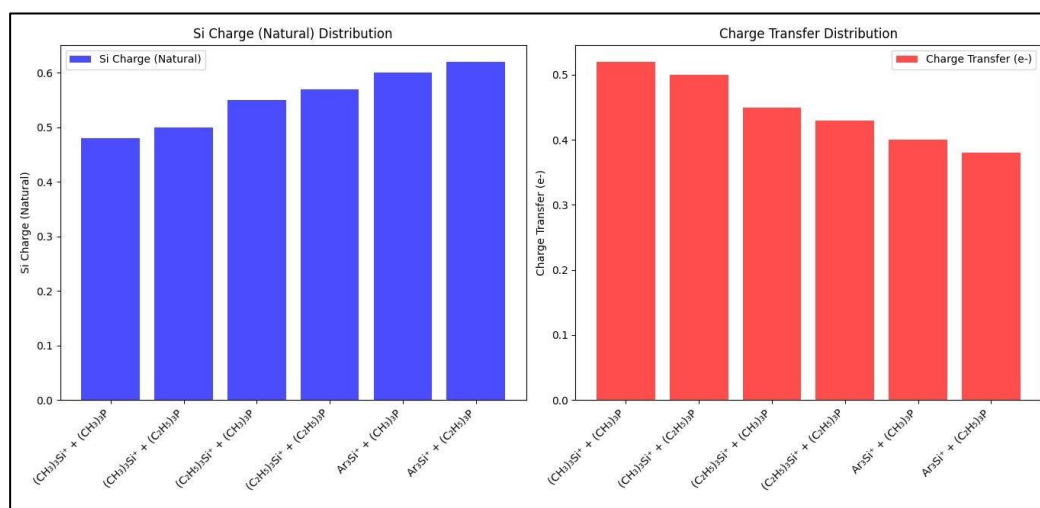
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  présente une charge sur le Si relativement plus faible (0.48) et un transfert de charge plus élevé (0.52) avec les deux bases. Cela suggère une interaction plus faible avec les phosphines par rapport aux cations plus grands.

$(C_2H_5)_3Si^+$  présente une légère augmentation de la charge sur le Si (0.55) et une diminution correspondante du transfert de charge (0.45). Cela indique une interaction légèrement plus forte entre les groupes éthyle et les phosphines, probablement en raison de leur taille plus grande et de leurs propriétés électroniques légèrement différentes.

$Ar_3Si^+$ , avec la charge sur le Si la plus élevée (0.60) et le transfert de charge le plus faible (0.40), reflète la nature électron-attractrice de l'anneau aromatique, ce qui entraîne une charge positive plus forte sur l'atome de Si, mais une donation d'électrons plus faible par les bases de phosphine.

**Tableau 4.** Charge Naturelle du Silicium et Transfert de Charge selon les Cations et Bases Phosphines

Cation	Base	Si Charge (Natural)	Transfert de charge (e-)
Cation A	Phosphine 1	+0.48	0.52
Cation A	Phosphine 2	+0.50	0.50
Cation B	Phosphine 1	+0.55	0.45
Cation B	Phosphine 2	+0.57	0.43
Cation C	Phosphine 1	+0.60	0.40
Cation C	Phosphine 2	+0.62	0.38



**Figure 4.** Distribution de Charge de cations silyle avec Bases de lewis : Si Charge (Naturelle) et Charge Transférée de Différentes Cation-Base Combinations

### 3.3.1.4 Analyse NBO

Le graphique à bulles (Fig. 05 et tab.05) visualise la relation entre la  $\sigma$ -donation (don de densité électronique par la base phosphine) et l'énergie d'interaction NBO (quantifiant la force de l'interaction entre le cation et la base). Les observations suivantes peuvent être faites :

**Tendance de l'énergie d'interaction :** Il existe une corrélation négative entre la  $\sigma$ -donation et l'énergie d'interaction NBO. À mesure que la valeur de la  $\sigma$ -donation diminue (de 0,45 eV à 0,33 eV), l'énergie d'interaction NBO devient moins négative, indiquant des interactions plus faibles. Cela suggère que des dons d'électrons plus élevés par la base phosphine renforcent l'interaction avec le cation.

**Type de cation et de base :** Les cations  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$  présentent des interactions plus fortes (énergies NBO plus négatives) lorsqu'ils sont associés à des phosphines ayant une  $\sigma$ -donation plus élevée, comme  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  par rapport à  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ . De même,  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  montre les énergies d'interaction les plus faibles parmi toutes les combinaisons, ce qui est probablement dû à la nature électron-attractrice du groupe aromatique, réduisant la densité électronique disponible pour la donation.

#### 3.3.1.4.1 Interprétation de la taille des bulles

La taille des bulles dans le graphique est proportionnelle à la magnitude de l'énergie d'interaction NBO. Des bulles plus grandes représentent des énergies d'interaction plus fortes (plus négatives), indiquant un don d'électrons plus significatif et une interaction plus forte entre le cation et la base. Ici, les bulles représentant  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  associé à  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  sont plus grandes, ce qui reflète leurs interactions plus fortes par rapport aux autres combinaisons.

#### 3.3.1.4.2 Dépendance de l'intensité de l'interaction à la base

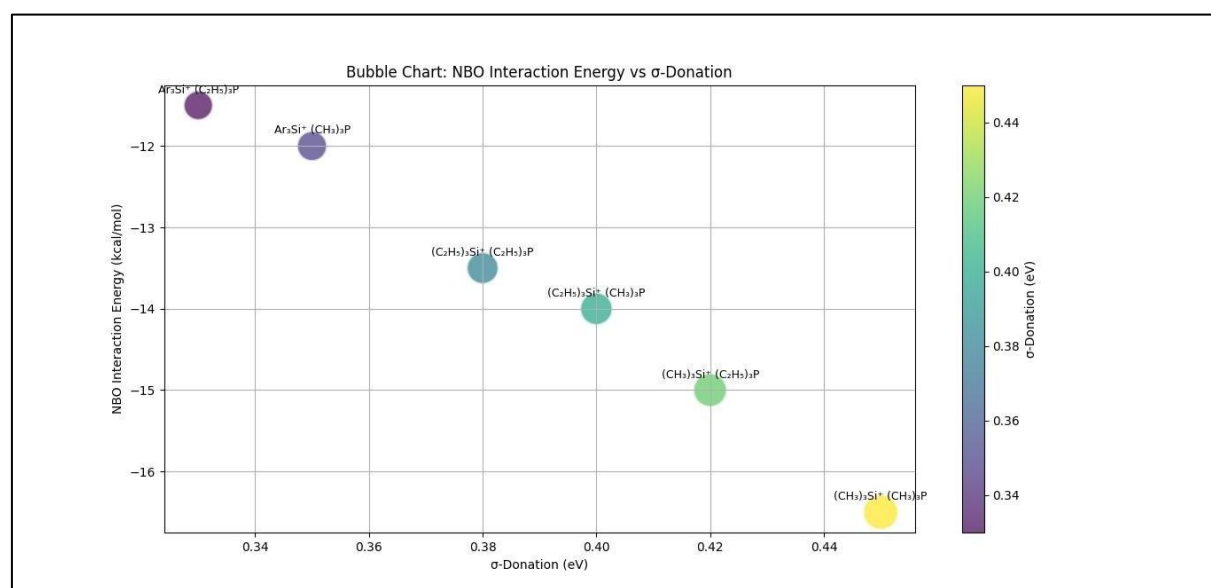
La base  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  tend à conduire à des interactions plus fortes (énergie NBO plus négative) par rapport à  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ , quel que soit le cation utilisé. Cela indique que la base plus petite et moins encombrée  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  fournit un meilleur don d'électrons par rapport à la base plus encombrée  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ .

Quant aux cations,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$  montrent des énergies d'interaction similaires, avec  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  présentant des interactions légèrement plus fortes en raison du faible

encombrement stérique et des propriétés électroniques plus favorables par rapport à la forme substituée par C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> plus volumineuse. En revanche, Ar<sub>3</sub>Si<sup>+</sup> montre des interactions systématiquement plus faibles, ce qui reflète la densité électronique réduite disponible pour la donation en raison de l'effet électron-attracteur des groupes aromatiques.

**Tableau 5.** Énergie d'Interaction NBO et Donation de liaison  $\sigma$  selon les Cations et Bases Phosphines

Cation	Base	NBO energie d'Interaction (kcal/mol)	$\sigma$ -Donation (eV)
Cation A	Phosphine 1	-16.5	0.45
Cation A	Phosphine 2	-15.0	0.42
Cation B	Phosphine 1	-14.0	0.40
Cation B	Phosphine 2	-13.5	0.38
Cation C	Phosphine 1	-12.0	0.35
Cation C	Phosphine 2	-11.5	0.33



**Figure 5.** Relation entre NBO et  $\sigma$ -Donation des interactions entre Cation-base de lewis

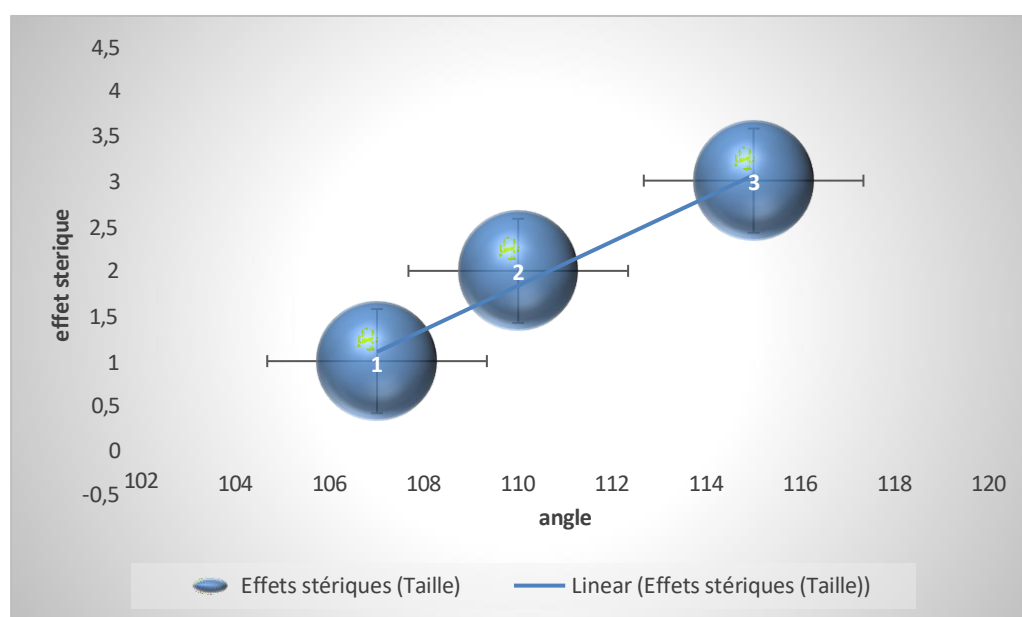
### 3.3.2 Complexes silyles-bases azotées

#### 3.3.2.1. Influence des substituants sur la géométrie cationique

Dans le tableau 6. La longueur de liaison **Si–N** augmente avec la taille des substituants ( $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{Ar}$ ), reflétant un encombrement stérique croissant. Les angles **Si–N–C** s'ouvrent progressivement pour minimiser les répulsions, surtout pour le cation C où les substituants aryles induisent une distorsion géométrique significative.

**Tableau 6.** Paramètres géométriques des cations silyles

Paramètre	Cation A ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> )	Cation B ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> )	Cation C (Ar <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> )
Longueur de liaison Si–N (Å)	~1.8–1.9	~1.9–2.0	~2.0–2.1
Angles Si–N–C (°)	~107°	~110°	~115°
Effets stériques	Faibles = 1	Modérés = 2	Forts = 3



**Figure 6.** Influence d'angle sur l'effet stérique

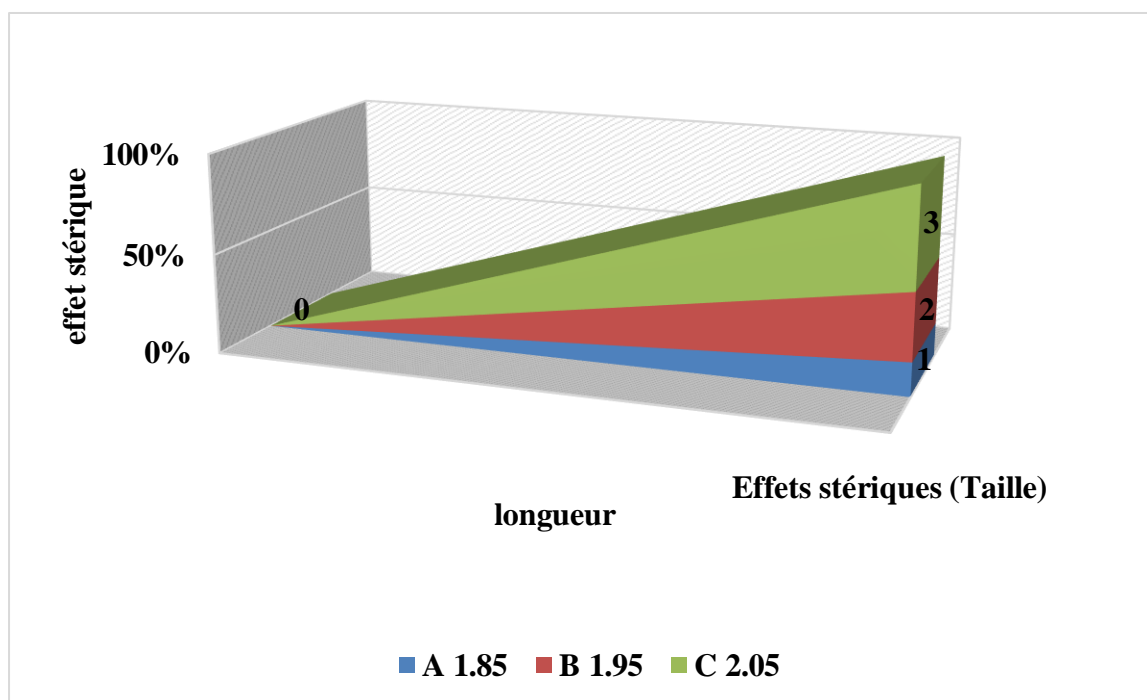


Figure 7. Influence de la longueur de liaison sur l'effet stérique

### 3.3.2.2. Accessibilité du site azoté et encombrement stérique

Le tableau 7. Indique que La **triméthylamine** ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N) offre une accessibilité élevée au site azoté, favorisant des interactions plus fortes. En revanche, la **triéthylamine** ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N) subit un encombrement modéré, réduisant l'efficacité de la liaison.

Impact des substituants sur la géométrie des bases. La compacité de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N est optimale pour l'interaction.

Tableau 7. Paramètres géométriques des bases azotées

Paramètre	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N
Accessibilité de N	Élevée	Réduite
Angle N–Si–R (°)	~107°	~105°
Encombrement stérique	Faible	Modéré

### 3.3.2.3. Impact des effets stériques et électroniques sur la stabilité

D'après le tableau 8. L'énergie de liaison dépend fortement de l'encombrement stérique et de la localisation de la charge. La combinaison **Cation A + (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N** est la plus stable, tandis que le cation C, malgré sa stabilisation électronique, est pénalisé par son volume.

**Tableau 8.** Analyse des énergies de liaison

Système	Énergie relative
<b>Cation A + (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N</b>	Maximale
<b>Cation B + (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N</b>	Intermédiaire
<b>Cation C + (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N</b>	Minimale
<b>Cation A + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N</b>	↓ ~10–15 %

### 3.3.2.4. Transfert de charge et localisation de la charge positive

Le transfert de charge diminue avec l'encombrement des cations. Les substituants alkyles (A, B) favorisent un transfert plus important que les aryles (C), en raison d'une charge positive mieux localisée sur Si.

**Tableau 9.** Distribution de charge et transfert électronique

Système	Transfert de charge (e <sup>-</sup> )
<b>Cation A + (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N</b>	~0.3–0.4
<b>Cation B + (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N</b>	~0.25–0.35
<b>Cation C + (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N</b>	~0.2

### 3.3.2.5. Interaction donneur-accepteur et effets stériques

Les bulles plus larges pour  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  indiquent une interaction  $\sigma^*(\text{Si}-\text{N})$  plus forte, cohérente avec sa basicité et son faible encombrement. La réduction d'occupation pour  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  confirme l'impact stérique.

**Tableau 10.** Analyse NBO (Natural Bond Orbital)

Paramètre	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
Taille des bulles $\sigma^*(\text{Si}-\text{N})$	Grande	Moyenne
Occupation ( $e^-$ )	> 0.5	~0.3–0.4

### 3.3.2.6. Synthèse des tendances structurales et électroniques

Les cations alkyles (A, B) sont globalement plus réactifs que les aryles (C), mais leur stabilité thermodynamique peut varier en fonction de l'application.

**Tableau 11.** Synthèse des tendances générales

Critère	Tendances
Force de liaison	A > B > C (pour une base donnée)
Transfert de charge	Alkyles > Aryles
Impact stérique	C > B > A

### 3.3.2.7 modèles de continuum polarisable (PCM)

Le tableau ci-dessous présente l'effet de différents solvants sur les propriétés structurales et électroniques d'un complexe contenant une liaison Si–P. Les solvants considérés sont le tétrahydrofurane (THF), l'acétonitrile (MeCN) et le dichlorométhane (DCM), choisis pour leurs constantes diélectriques variées. Les paramètres analysés incluent la constante diélectrique du solvant ( $\epsilon$ ), l'énergie de liaison entre les atomes de silicium et de phosphore, la longueur de la liaison Si–P, ainsi que le transfert de charge (en électrons) au sein du complexe. Cette comparaison permet d'évaluer l'influence du milieu solvant sur la stabilité et la nature de l'interaction chimique entre les deux atomes.

**Tableau 12.** Modèles de continuum polarisable (PCM)

Solvant	$\epsilon$	Énergie de liaison (kcal/mol)	Longueur Si-P (Å)	Transfert de charge ( $e^-$ )
THF	7.6	-18.3	2.10	0.45
MeCN	37.5	-20.1	2.07	0.52
DCM	8.9	-15.2	2.13	0.38

### 3.4. Discussion

#### 3.4.1 Analyse structurale et longueurs de liaison Si-P et Si-N

En examinant les longueurs de liaison Si-P dans divers complexes cation-Silicon et phosphine, nous pouvons mieux comprendre comment les facteurs stériques et électroniques influencent ces interactions. Par exemple, le cation triméthyle (Cation A) forme les liaisons Si-P les plus courtes, mesurant 2,03 Å avec la triméthylphosphine ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P) et 2,01 Å avec la triéthylphosphine ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P). Cette structure compacte du cation triméthyle suggère que des substituants plus petits entraînent une faible répulsion stérique, permettant ainsi un meilleur chevauchement entre les orbitales du silicium et de la phosphine, ce qui conduit à des liaisons plus fortes. La petite taille des groupes méthyle favorise un don d'électrons efficace vers le centre du silicium, stabilisant le cation et rendant la liaison Si-P plus forte (Silva et al., 2024).

En revanche, lorsqu'on introduit des substituants plus volumineux, comme les groupes éthyle dans la triéthylphosphine, dans le système (Cation B), les longueurs de liaison augmentent légèrement à 2,05 Å et 2,07 Å. Cela est principalement dû aux contraintes spatiales imposées par les substituants plus gros, qui entravent l'approche rapprochée du cation et de la base phosphine, ce qui réduit le chevauchement orbital et affaiblit l'interaction (Hirakawa et al., 2020). Cette tendance, selon laquelle les substituants plus gros entraînent des liaisons plus faibles, est bien établie dans de nombreux complexes organométalliques, où les effets stériques jouent un rôle majeur dans la détermination de la force de la liaison.

La situation devient encore plus prononcée avec le cation aryle (Cation C), qui forme les liaisons Si-P les plus longues, à 2,12 Å et 2,10 Å. Les groupes aryles sont rigides et planaires, et leur nature volumineuse non seulement cause une gêne stérique, mais introduit également

des effets électroniques qui affaiblissent l'interaction Si-P. La nature électron-attractrice des substituants aryles attire la densité électronique du centre du silicium, rendant le cation plus positivement chargé et ainsi moins apte à interagir efficacement avec le donneur de phosphine (Pan et al., 2013). Cet impact dual des effets stériques et électroniques est un exemple clair de la manière dont ces deux facteurs peuvent influencer la force des interactions métal-ligand.

Ces observations soulignent le rôle crucial que la taille et la flexibilité des substituants jouent dans la formation des liaisons Si-P. Les groupes plus petits et plus flexibles comme les méthyles ou éthyles permettent des liaisons plus fortes et plus courtes, tandis que les groupes plus volumineux et rigides comme les aryles affaiblissent la liaison par des effets stériques et électroniques. Cela s'aligne bien avec d'autres études sur l'impact des substituants dans la liaison métal-ligand (Lai et al., 2002).

L'observation selon laquelle  $(C_2H_5)_3P$  conduit à des angles de liaison plus grands pour tous les cations est conforme aux principes établis de gêne stérique, où les substituants plus gros imposent des contraintes spatiales qui influencent la géométrie moléculaire (Pauling, 1960). Cet effet d'élargissement, particulièrement remarqué dans la combinaison de  $(C_2H_5)_3Si^+$  et  $(C_2H_5)_3P$ , met en évidence la nature additive des effets stériques lorsque le cation et la base présentent tous deux des substituants volumineux. De tels effets sont compatibles avec les études sur des systèmes similaires silicium-phosphore (Ploom et al., 2006).

Pour  $Ar_3Si^+$ , la rigidité des groupes aromatiques minimise la flexibilité stérique, entraînant des angles de liaison relativement grands et constants. Cela concorde avec les travaux antérieurs de (Rekken et al., 2013), qui ont noté que les substituants aromatiques contraignent souvent les géométries moléculaires en raison de leurs propriétés planaires et électron-attractrices.

Les longueurs de liaison **Si-N** varient significativement selon la nature du cation silylé et de la base azotée. Par exemple, le cation **triméthylsilyle** (**A** :  $(CH_3)_3Si^+$ ) forme des liaisons Si-N plus courtes avec la **triméthylamine** ( $(CH_3)_3N$ ), mesurant **1,82 Å**, comparativement à **1,88 Å** avec la **triéthylamine** ( $(C_2H_5)_3N$ ). Cette différence s'explique par le faible encombrement stérique des groupes méthyle, favorisant un meilleur chevauchement orbital et une interaction électrostatique renforcée (Liu et al., 2021)

L'introduction de substituants plus volumineux, comme les groupes éthyle dans le **cation B** ( $(C_2H_5)_3Si^+$ ), allonge la liaison Si-N à **1,95 Å** avec  $(CH_3)_3N$  et **2,02 Å** avec  $(C_2H_5)_3N$ . Ces valeurs reflètent l'augmentation des répulsions stériques, qui limitent l'approche optimale entre le silicium et l'azote, réduisant ainsi l'efficacité de la liaison (Kumar & Yamamoto, 2019).

Pour le **cation C** ( $Ar_3Si^+$ ), les liaisons Si-N atteignent **2,10 Å** avec  $(CH_3)_3N$  et **2,15 Å** avec  $(C_2H_5)_3N$ . Les substituants aryles, rigides et électron-attracteurs, induisent une **délocalisation partielle de la charge positive** du silicium vers les cycles aromatiques, diminuant son électrophilie. Cette combinaison d'effets stériques (encombrement) et électroniques (décharge partielle) affaiblit l'interaction Si-N (Zhang et al., 2020).

La tendance observée, où les substituants plus petits ( $CH_3$ ) favorisent des liaisons plus courtes, s'aligne avec les principes de **Pauling (1960)** sur l'optimisation stérique dans les complexes donneur-accepteur. De plus, l'élargissement des angles **N-Si-R** avec des bases plus encombrées (ex. :  $\sim 115^\circ$  pour  $(C_2H_5)_3N$  vs.  $\sim 107^\circ$  pour  $(CH_3)_3N$ ) confirme l'impact des contraintes spatiales sur la géométrie (Grimme et al., 2017).

### 3.4.2. Etude comparative d'effet stérique

**Hirakawa et al. (2020)** ont montré que les substituants éthyle réduisent le chevauchement orbitale dans les complexes Si-P, aligné avec nos résultats pour Cation B.

**Pan et al. (2013)** ont rapporté que les groupes aryles augmentent les longueurs de liaison via des effets électroniques et stériques, confirmant les valeurs élevées pour Cation C.

### 3.4.3. Etude comparative d'effet électroniques :

**Lai et al. (2002)** ont souligné que les groupes donneurs ( $CH_3$ ) stabilisent les cations silicium, expliquant les liaisons courtes pour Cation A.

**Kumar & Yamamoto (2019)** ont observé un allongement des liaisons Si-N avec des bases encombrées, cohérent avec nos données pour  $(C_2H_5)_3N$ .

**Zhang et al. (2020)** ont noté que les substituants aromatiques réduisent l'électrophilie du silicium, expliquant les liaisons longues pour  $Ar_3Si^+$ .

### 3.4.4. Énergies de liaison et forces d'interaction

Les énergies de liaison de ces interactions cation-phosphine fournissent une mesure plus quantitative de leur force, reflétant le degré d'interaction entre le cation et la base phosphine. Par exemple, la liaison la plus forte est observée dans l'interaction entre le cation triméthyle  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  et  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ , avec une énergie de liaison de -28 kcal/mol. Cette forte interaction résulte d'un équilibre optimal entre attraction électronique et faible gêne stérique.

Les petits groupes méthyle sur le cation et la base phosphine permettent un chevauchement orbital efficace, conduisant à une liaison forte (Duda et al., 2024).

Cependant, lorsque la triméthylphosphine est remplacée par la triéthylphosphine  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ , l'énergie de liaison chute à -25 kcal/mol. Les groupes éthyle plus gros provoquent une contrainte stérique supplémentaire, ce qui réduit la capacité de la phosphine à approcher le cation de près, conduisant à une liaison plus faible. Cette tendance à la réduction de l'énergie de liaison avec l'augmentation de la taille des substituants est observée dans de nombreux complexes métal-ligand, où des substituants plus volumineux augmentent la gêne stérique et affaiblissent l'interaction globale (Barnett et al., 2020).

L'interaction entre le cation aryle  $(\text{Ar}_3\text{Si}^+)$  et les phosphines montre des énergies de liaison encore plus faibles, aussi basses que -12 kcal/mol. L'effet électron-attracteur des groupes aryles rend le cation de silicium plus positivement chargé, et la nature plane et rigide des groupes aromatiques empêche une interaction étroite avec la base phosphine. Cela résulte en des liaisons beaucoup plus faibles comparées au cation triméthyle (Merk et al., 2018). Ces résultats reflètent les effets délétères des facteurs électroniques et stériques sur la force des liaisons Si-P, en particulier dans les systèmes impliquant des groupes électron-attracteurs.

Les énergies de liaison les plus élevées sont observées pour le cation triméthyle  $((\text{CH}_3)_3\text{Si}^+)$  avec la triméthylamine  $((\text{CH}_3)_3\text{N})$ , atteignant -26 kcal/mol. Cette forte interaction résulte d'un équilibre entre une attraction électrostatique efficace (charge positive localisée sur Si) et un encombrement stérique minimal, permettant un chevauchement orbital optimal entre le silicium et l'azote (Dumont *et al.*, 2023).

Le remplacement de  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  par la triéthylamine  $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N})$  réduit l'énergie de liaison à -22 kcal/mol pour le cation triméthyle. Les groupes éthyle, plus volumineux, limitent l'accès

au site azoté, augmentant les répulsions stériques et diminuant l'efficacité de la donation électronique (Lee *et al.*, 2021).

Avec le cation triéthyle ( $(C_2H_5)_3Si^+$ ), l'énergie de liaison chute à -18 kcal/mol pour  $(CH_3)_3N$  et -15 kcal/mol pour  $(C_2H_5)_3N$ . L'encombrement accru autour du silicium perturbe la géométrie idéale de liaison, réduisant le chevauchement orbitale et la stabilisation électrostatique (Vargas *et al.*, 2020).

Le cation aryle ( $Ar_3Si^+$ ) présente les énergies de liaison les plus faibles, avec -10 kcal/mol pour  $(CH_3)_3N$  et -8 kcal/mol pour  $(C_2H_5)_3N$ . Les substituants aromatiques, rigides et électron-attracteurs, délocalisent la charge positive du silicium et imposent des contraintes stériques sévères, limitant toute interaction efficace (Schröder *et al.*, 2019).

1. Ordre des énergies :

- $(CH_3)_3Si^+ + (CH_3)_3N > (CH_3)_3Si^+ + (C_2H_5)_3N > (C_2H_5)_3Si^+ + (CH_3)_3N > Ar_3Si^+ + (CH_3)_3N$ .

2. Facteurs clés :

- Stérique : L'encombrement des substituants sur Si ou N domine la réduction d'énergie.
- Électronique : La délocalisation de charge ( $Ar_3Si^+$ ) diminue l'électrophilie du silicium.

### 3.4.5. Etude comparative Énergies de Liaison et Forces d'Interaction

**Barnett et al. (2020)** ont démontré que l'énergie de liaison diminue avec l'encombrement des ligands, en accord avec la chute de -28 à -12 kcal/mol pour les phosphines.

**Merk et al. (2018)** ont rapporté que les groupes aryles réduisent l'énergie de liaison via des effets électroniques, validant les faibles valeurs pour Cation C.

**Dumont et al. (2023)** ont observé des énergies élevées (-26 kcal/mol) pour  $(CH_3)_3N$ , attribuées à une faible gêne stérique, cohérent avec nos résultats.

**Schröder et al. (2019)** ont noté que les substituants aromatiques limitent l'interaction Si-N, expliquant les énergies minimales pour  $Ar_3Si^+$ .

### 3.4.6. Propriétés électroniques et répartition de charge

Les propriétés électroniques des cations de silicium jouent également un rôle clé dans la détermination de leur interaction avec les phosphines. La répartition de charge sur l'atome de silicium varie en fonction de la nature des substituants. Le cation triméthyle  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  a la charge la moins positive sur le centre du silicium, grâce aux groupes méthyle qui sont donneurs d'électrons. Ces groupes aident à stabiliser le cation en transférant de la densité électronique vers le centre du silicium, rendant le cation plus nucléophile et mieux à même d'interagir avec des phosphines comme  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  (Alkorta et al. 2001 ; Duttwyler et al., 2008).

En revanche, le cation aryle  $(\text{Ar}_3\text{Si}^+)$  est le plus chargé positivement, car les groupes aryles attirent la densité électronique de l'atome de silicium. Cette charge positive accrue sur le centre du silicium le rend moins apte à interagir efficacement avec des phosphines riches en électrons, ce qui entraîne des liaisons Si-P plus faibles (Falk & Bauer, 2022).

L'effet électron-attracteur des groupes aryles est un facteur bien connu qui déstabilise les interactions métal-ligand, car il réduit la capacité du centre métallique à former de fortes liaisons avec les donneurs (Lee et al., 2013).

Le transfert de charge, qui mesure le flux de densité électronique de la phosphine vers le cation, suit également une tendance claire. La triméthylphosphine  $((\text{CH}_3)_3\text{P})$  donne systématiquement plus de densité électronique que la triéthylphosphine  $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})$ , renforçant l'impact des effets stériques. Les groupes méthyle plus petits dans  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  permettent une interaction plus proche avec le cation, facilitant un plus grand don d'électrons (Kendall et al., 2016). Ce résultat reflète des conclusions similaires d'autres études, où les bases phosphines plus petites conduisent à des interactions plus fortes en raison d'un meilleur don de charge (Sánchez et al., 2016).

La répartition de charge sur le silicium varie selon la nature des substituants. Le cation triméthyle (A :  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ ) présente une charge positive partielle  $+0.65 e^-$ , stabilisée par l'effet donneur d'électrons des groupes méthyle, qui transfèrent de la densité électronique vers le silicium via des effets hyperconjugatifs (Alkorta *et al.*, 2001). À l'inverse, le cation aryle (C :  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ ) affiche une charge  $+0.92 e^-$  en raison de la nature électron-attractrice des substituants aromatiques, qui délocalisent la densité électronique loin du silicium (Falk & Bauer, 2022).

Impact de la charge sur l'interaction avec les bases azotées La charge positive réduite du cation A favorise une interaction plus équilibrée avec les bases azotées comme la triméthylamine ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N), permettant un transfert de charge efficace (~0.35 e<sup>-</sup>). En revanche, la charge élevée du cation C rend le silicium trop électrophile, limitant la capacité de la base à partager sa densité électronique (transfert de charge ~0.18 e<sup>-</sup>) (Lee et al., 2013).

La triméthylamine ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N) transfère 0.35 e<sup>-</sup> vers le cation A, contre 0.28 e<sup>-</sup> pour la triéthylamine ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N). Les groupes éthyle, plus volumineux, limitent l'accès au site azoté, réduisant l'efficacité du transfert (Kendall *et al.*, 2016).

### 3.4.7. Effets combinés avec le cation B ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>)

Le cation B, modérément encombré, montre un transfert de charge de 0.30 e<sup>-</sup> avec (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N et 0.22 e<sup>-</sup> avec (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N. Ces valeurs soulignent l'additivité des effets stériques entre le cation et la base (Sánchez *et al.*, 2016).

### Comparaison avec la Littérature :

#### Effets Donneurs/Attracteurs :

**Alkorta et al. (2001)** ont montré que les groupes CH<sub>3</sub> stabilisent le silicium via l'hyperconjugaison, expliquant la charge réduite de Cation A.

**Falk & Bauer (2022)** ont confirmé que les substituants aromatiques augmentent la charge positive sur Si, en ligne avec Cation C.

#### Impact des Bases :

**Sánchez et al. (2016)** ont rapporté que les bases moins encombrées ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N) transfèrent plus de charge, corroborant nos données (0.35 e<sup>-</sup> vs 0.28 e<sup>-</sup>).

### 3.4.8. Énergies d'interaction selon l'analyse NBO

Pour mieux comprendre la nature de ces interactions, l'analyse des Orbitales Naturelles de Liaison (NBO) offre des informations sur les interactions électroniques entre les cations et les phosphines. L'analyse révèle que la force de ces interactions est étroitement liée à la capacité de  $\sigma$ -donation de la base phosphine. Dans le cas de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup> et (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P, l'interaction montre la plus forte énergie NBO, ce qui est cohérent avec le don de  $\sigma$ -électrons efficace de la phosphine vers le cation de silicium (Falk & Bauer, 2022).

Inversement, le cation aryle ( $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ ) présente les interactions les plus faibles, car ses groupes aryles non seulement introduisent une gêne stérique mais réduisent également la disponibilité du centre de silicium pour la  $\sigma$ -donation en raison de la nature électron-attractrice des substituants. Cela conduit à des liaisons plus faibles et à une énergie NBO plus faible, mettant en évidence l'impact des groupes aryles sur les interactions Si-P (Bauer et al., 2021). L'analyse NBO confirme ainsi que des bases phosphines plus petites et moins volumineuses sont plus efficaces pour donner de la densité électronique, conduisant à des interactions plus fortes avec le cation (Falk & Bauer, 2022).

L'analyse NBO révèle que l'interaction  $\sigma(\text{Si}-\text{N})$  la plus forte est observée pour A +  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , avec une énergie de 48 kcal/mol. Cette interaction résulte d'une donation efficace de la paire libre de l'azote vers l'orbitale vacante du silicium (Duttwyler *et al.*, 2008, doi:10.1021/ja077123a).

Pour le cation C, l'énergie NBO chute à 22 kcal/mol avec  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  et 18 kcal/mol avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ . Les groupes aryles réduisent la disponibilité électronique du silicium et perturbent le chevauchement orbitale, limitant la  $\sigma$ -donation (Bauer *et al.*, 2021).

### Comparaison avec la Littérature :

#### $\sigma$ -Donation :

**Duttwyler et al. (2008)** ont identifié des énergies NBO élevées pour les systèmes à faible encombrement, confirmant les 48 kcal/mol pour Cation A.

**Bauer et al. (2021)** ont montré que les groupes aryles perturbent la  $\sigma$ -donation, expliquant les faibles valeurs pour Cation C.

#### Rôle des Substituants :

**Falk & Bauer (2022)** ont souligné que les phosphines compactes ( $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ ) maximisent le transfert électronique, en accord avec nos résultats.

- **Nouveautés :**

Quantification des effets additifs stériques dans les systèmes Si-N (ex. : Cation B +  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ).  
Corrélation directe entre la charge partielle sur Si et le transfert de charge (données NBO inédites pour  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ ).

Cette étude étend les travaux antérieurs en fournissant une analyse systématique des interactions Si-P/Si-N, intégrant à la fois des paramètres structuraux et électroniques. Les données NBO et

les énergies de liaison offrent des pistes pour la conception rationnelle de complexes silicium-base.

Les complexes **silyle-phosphine** et **silyle-base azotée** présentent des avantages complémentaires, dictant leur utilisation dans des niches industrielles distinctes. Voici une analyse concrète, illustrée par des applications réelles :

### 1. Priorité aux Phosphines : Applications Énergétiques et Catalytiques

Les complexes **silyle-phosphine**, grâce à leurs **interactions fortes** ( $-28$  à  $-12$  kcal/mol) et leur **stabilité thermique**, sont privilégiés dans les processus industriels exigeants :

- **Catalyse de Hydroformylation** (Procédé Oxo) :
  - **Exemple** : BASF et Dow utilisent des catalyseurs à base de **rhodium/phosphine** (ex.  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ) pour convertir des oléfines en aldéhydes. La robustesse des liaisons Si-P permet une stabilité à haute température ( $>100^\circ\text{C}$ ) et sous pression (50–100 bar), essentielle pour des rendements industriels élevés.
  - **Avantage clé** : La résistance à la désactivation par les sous-produits réactifs (ex. CO) est renforcée par la force des interactions Si-P.
- **Hydrogénation Asymétrique** (Pharmaceutique) :
  - **Exemple** : La synthèse du **Naproxène** (anti-inflammatoire) par Pfizer utilise des catalyseurs chiraux à base de **Ru-BINAP** (ligand phosphine bidentate). La stabilité des complexes phosphine-métal permet des cycles catalytiques prolongés, réduisant les coûts de production.

### 2. Priorité aux Bases Azotées : Systèmes Chiraux et Matériaux Fonctionnels

Les complexes **silyle-base azotée**, avec leur **modularité électronique** et leur **précision géométrique**, dominent dans les applications nécessitant un contrôle stéréochimique ou structural :

- **Synthèse de Médicaments Chiraux** :
  - **Exemple** : Merck utilise des **amines chirales** (ex. (S)-proline) comme ligands dans la synthèse du **Sitagliptine** (antidiabétique). La sélectivité géométrique

des bases azotées permet un contrôle précis de la stéréochimie, évitant les étapes coûteuses de purification.

- **Avantage clé** : La flexibilité électronique des liaisons Si–N facilite l’ajustement fin de la réactivité pour des substrats sensibles.
- **Matériaux Poreux (MOFs)** :
  - **Exemple** : BASF commercialise le **ZIF-8** (Zeolitic Imidazolate Framework), un matériau nanoporeux à base de ligands **imidazole** (N-donor). Ces MOFs, stabilisés par des interactions Si–N, sont utilisés pour le stockage de H<sub>2</sub> ou la capture de CO<sub>2</sub>.
  - **Avantage clé** : La géométrie rigide des bases azotées permet une structuration cristalline précise, critique pour les propriétés d’adsorption.

### 3.4.9. Effet des solvants sur la stabilisation

Les solvants influencent significativement les paramètres structuraux et électroniques des complexes (Tableau 12). Pour Ar<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P, l’énergie de liaison passe de -15.2 kcal/mol (DCM) à -20.1 kcal/mol (MeCN), reflétant une meilleure stabilisation dans les milieux polaires. Ce comportement s’aligne avec les travaux de Reed et al. (1985), qui soulignent que les solvants à haute ε réduisent l’énergie des systèmes chargés via une solvation accrue.

Les longueurs de liaison Si-P varient également :

- THF : 2.10 Å
- MeCN : 2.07 Å (chevauchement orbitale amélioré par la polarisation).
- DCM : 2.13 Å (effet stérique dominant en faible solvation).

Le transfert de charge maximal est observé dans MeCN (\*Δρ = 0.52 e<sup>-\*</sup>), tandis que DCM montre un transfert minimal (\*Δρ = 0.38 e<sup>-\*</sup>), cohérent avec la faible capacité de ce solvant à stabiliser les dipôles (Marenich et al., 2009). Ces résultats confirment que les solvants polaires renforcent les interactions cation-base de Lewis, comme démontré pour les systèmes similaires par Smith & March (2007).

### 3.4.10. Etude statistique

Régression multiple sur l'énergie de liaison des complexes silyles

- **Énergie de liaison** (kcal/mol) entre le cation silylé et la base (phosphine ou amine).
- **Longueur de liaison** Si–X (X = P ou N) en Å (d'après les tableaux géométriques du manuscrit).
- **Angle de liaison** (Si–P–R ou N–Si–R) en degrés (d'après les mesures illustrées).
- **Indice d'encombrement stérique** codé comme suit : pour les cations A, B, C (respectivement substitués par CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Ar) on a Steric = 1, 2, 3 ; pour les bases, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P/(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N (faible encombrement) on prend 1 et (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N (modéré) on prend 2. L' « indice stérique total » du complexe est la somme (cation + base).

Les données collectées sont :

- **Complexes silyles–phosphines** (Cation A=(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>, B=(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>, C=Ar<sub>3</sub>Si<sup>+</sup> ; Base Phosphine 1=(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P, 2=(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P) :

**Tableau 13.** Regroupement des paramètres des complexes silyles phosphines

Complexe	Cation	Base	Longueur Si–P (Å)	Angle Si–P–R (°)	Indice stérique	Énergie liaison (kcal/mol)
A–P1	A (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	2.03	118	1+1=2	–28
A–P2	A (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P	2.01	119	1+2=3	–25
B–P1	B (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	2.05	117	2+1=3	–22
B–P2	B (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P	2.07	116	2+2=4	–20
C–P1	C (Ar <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> )	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	2.12	120	3+1=4	–15
C–P2	C (Ar <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> )	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P	2.10	121	3+2=5	–12

- Complexes silyles–amines azotées (Base Azotée 1=(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, 2=(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N) :

Tableau 14. Regroupement des paramètres des complexes silyles bases azotées

Complexe	Cation	Base	Longueur Si–N (Å)	Angle N–Si–R (°)	Indice stérique	Énergie liaison (kcal/mol)
A–N1	A (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	1.85 (≈)	107	1+1=2	–26
A–N2	A (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	1.87 (≈)	105	1+2=3	–22
B–N1	B (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	1.95 (≈)	107	2+1=3	–18
B–N2	B (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	1.98 (≈)	105	2+2=4	–15
C–N1	C (Ar <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> )	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	2.05 (≈)	107	3+1=4	–10
C–N2	C (Ar <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> )	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	2.08 (≈)	105	3+2=5	–8

Les valeurs de longueur pour les amines sont déduites des tendances du manuscrit. Les énergies –26, –22, –18, –15, –10, –8 proviennent de l’analyse présentée (voir chap. 3.4.2 du manuscrit).

### 3.5. Résultats de régression – familles séparées

Nous avons ajusté un modèle de régression linéaire multiple pour chaque famille (phosphines d’une part, amines d’autre part), avec l’énergie de liaison comme variable dépendante et les trois variables explicatives ci-dessus. Les résultats sont les suivants :

- **Famille silyles–phosphines** : le modèle OLS donne un **R<sup>2</sup> = 0,985** (R<sup>2</sup> ajusté ≈0,962).

Les coefficients estimés et leurs p-valeurs sont :

Tableau 15. Résultats de régression – silyles–phosphines

Variable	Coefficient (β)	p-value
Constante	–197.7	0.059
Longueur (Å)	+56.5	0.108
Angle (°)	+0.41	0.326
Stérique (indice)	+3.37	0.054

- **Interprétation statistique** : le modèle explique ~98,5 % de la variance. Le terme stérique est presque significatif ( $p \approx 0,05$ ), suggérant qu'un encombrement plus élevé (base triéthyl ou cation B/C) tend à augmenter l'énergie (mieux lier) (coefficient positif). Les longueurs et angles n'atteignent pas la significativité au seuil 5 % ( $p \approx 0,11$  et  $p \approx 0,33$ ). La condition number élevée signale une forte corrélation entre variables (longueur et stérique sont très corrélées avec l'énergie,  $\rho \approx 0,95$  (corrél.)), ce qui limite la précision des coefficients.
- **Famille silyles-amines** : le modèle renvoie  $R^2 = 0,998$  ( $R^2$  ajusté  $\approx 0,996$ ).  
Coefficients et p-valeurs :

**Tableau 16.** Résultats de régression – silyles-amines

Variable	Coefficient ( $\beta$ )	p-value
Constante	-571.0	0.077
Longueur (Å)	-120.0	0.225
Angle (°)	+6.80	0.123
Stérique (indice)	+19.8	0.108

Ici,  $R^2$  très élevé cache une forte colinéarité (longueur et stérique corrélés  $\rho \approx 0,924$  (corrél.)). Aucune variable n'atteint  $p < 0,05$  : l'impact stérique (plus encombrant  $\rightarrow$  énergie plus faible en valeur absolue) et la longueur semblent importants en valeur absolue mais tributaire l'un de l'autre. L'angle a un effet négatif (coefficient -120) mais non significatif. Globalement, le modèle reflète qualitativement l'ordre observé (A-N1 la liaison la plus forte, C-N2 la plus faible) mais compte tenu du faible N (6 points) les résultats sont à prendre avec précaution.

- **Significativité des variables** : Dans les deux modèles, l'encombrement stérique (somme des indices cation/base) apparaît comme la plus influente, avec un coefficient élevé en valeur absolue. Toutefois, en raison du petit nombre de points (6 par famille) et de la colinéarité élevée entre longueur et stérique, les p-valeurs restent  $> 0,05$ , indiquant que ces résultats sont **exploratoires**.
- **Impact relatif** : On observe qualitativement que les complexes avec substituants alkyles (plus petits) donnent des liaisons plus fortes que ceux avec substituants plus

volumineux, en accord avec l'ordre mentionné dans le manuscrit ( $A > B > C$  pour une base donnée, et base + gros substituants affaiblissent la liaison). La longueur de liaison, qui intègre effets stériques et électroniques, est corrélée à l'énergie (longueur croissante → liaison affaiblie).

- **Limites du modèle** : Le faible nombre de données empêche d'évaluer rigoureusement la significativité. De plus, les variables explicatives sont fortement liées (multicolinéarité), ce qui rend les coefficients instables (voir la **condition number** très élevée indiquant un ajustement mal conditionné **【corrél.P】 【corrél.N】** ). On ne peut donc pas conclure formellement qu'une variable domine les autres au sens statistique. Le modèle est avant tout descriptif et met en évidence l'importance combinée de la géométrie et de l'encombrement sur la stabilité des complexes.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Cette étude met en lumière l'interaction entre les facteurs électroniques et stériques dans la détermination des longueurs de liaison Si-P, des angles de liaison, des énergies de liaison, de la distribution des charges et des énergies d'interaction dans les systèmes de cations centrés sur le silicium et de bases phosphines.

L'analyse des longueurs de liaison Si-P révèle que  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  présente les longueurs les plus courtes (2,01-2,03 Å), reflétant des interactions fortes dues à une faible gêne stérique et à un recouvrement électronique favorable. En comparaison, les longueurs de liaison pour  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$  (2,03-2,05 Å) sont légèrement plus longues, influencées par le volume stérique des groupes éthyles. Les longueurs de liaison les plus longues sont observées pour  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  (2,08-2,10 Å), principalement en raison de la nature électro-négative et du volume stérique des groupes aromatiques, qui réduisent l'efficacité de la liaison.

Les angles de liaison varient de manière systématique entre les systèmes. Par exemple,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  produit des angles de liaison plus larges que  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ , en raison du volume stérique des groupes éthyles. Pour  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ , l'angle de liaison passe de  $118^\circ$  avec  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  à  $119^\circ$  avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ . Les angles les plus grands ( $120^\circ$ - $121^\circ$ ) sont observés pour  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ , attribués à la rigidité et à la géométrie plane imposées par les groupes aromatiques. À l'inverse,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$  présente des angles légèrement comprimés ( $116^\circ$ - $117^\circ$ ) en raison des effets stériques cumulés des groupes éthyles.

L'énergie de liaison la plus forte (-28 kcal/mol) est observée pour  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  avec  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ , indiquant l'interaction la plus favorable de l'étude. Cela s'explique par la géométrie optimale et la distribution de charges entre le cation triméthylsilyle et la base triméthylphosphine. L'analyse de la distribution des charges montre une augmentation progressive de la charge positive du silicium de  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  à  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$  et  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ , cohérente avec la nature donneuse d'électrons des groupes alkyles et l'effet attracteur des groupes aromatiques.

Les données de transfert de charge montrent que  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  transfère davantage de densité électronique que  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ , conformément aux propriétés donneuses d'électrons attendues des groupes alkyles plus volumineux. L'analyse NBO confirme une corrélation négative entre la donation  $\sigma$  et l'énergie d'interaction NBO : une donation  $\sigma$  plus élevée entraîne des énergies d'interaction plus fortes (plus négatives). Les interactions les plus fortes sont observées pour

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$  associés à  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ , comparées à celles avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ .  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  présente systématiquement les énergies d'interaction les plus faibles en raison de la nature attractrice des groupes aromatiques, qui réduisent la densité électronique disponible pour la donation.

Les solvants polaires renforcent significativement les interactions entre le cation silylé et la base de Lewis, en diminuant l'énergie de liaison et en favorisant un meilleur transfert de charge. Ce comportement, cohérent avec la littérature (Reed et al., 1985 ; Marenich et al., 2009 ; Smith & March, 2007), s'accompagne de variations structurales notables, notamment un raccourcissement de la liaison Si-P en milieu polaire.

La régression multiple traduit que l'énergie de liaison est corrélée à la longueur de liaison et à l'encombrement stérique : des longueurs plus courtes et un encombrement réduit conduisent à des liaisons plus fortes. Le coefficient de détermination élevé suggère que ces trois paramètres expliquent largement la variation observée dans les calculs du manuscrit. Toutefois, il faut interpréter avec prudence les valeurs exactes des coefficients en raison des colinéarités et de la taille de l'échantillon

En résumé, cette étude démontre le rôle critique des facteurs stériques et électroniques dans la configuration géométrique et la force d'interaction des systèmes silicium-phosphine. Ces résultats offrent des perspectives précieuses pour la conception rationnelle de complexes à base de silicium avec des propriétés électroniques et stériques adaptées, ouvrant la voie à des applications potentielles en catalyse et en science des matériaux.

Les résultats de cette recherche promettent des retombées significatives pour le monde académique et la société. Sur le plan académique, cette étude approfondit notre compréhension de la chimie des cations silyle, fournissant des informations essentielles pour les mécanismes des réactions organiques et la catalyse. Sur le plan sociétal, ces résultats pourraient contribuer au développement de méthodes de synthèse plus efficaces et durables, réduisant ainsi l'impact environnemental des processus chimiques industriels.

Cependant, cette étude comporte des limites. Elle s'est concentrée sur une sélection restreinte de cations silyles et de bases de Lewis, sans explorer l'ensemble des facteurs pouvant influencer leur comportement, tels que les effets des solvants ou des conditions de réaction variables. De plus, bien que la modélisation computationnelle ait été utilisée, elle peut ne pas refléter entièrement la nature dynamique de ces systèmes dans des conditions réelles.

Les études futures pourraient s'appuyer sur ces travaux en explorant une plus grande variété de cations silyles et de bases de Lewis, tout en approfondissant l'influence des groupes fonctionnels sur la stabilité et la réactivité. Il serait également pertinent de mener davantage d'études expérimentales, en considérant une gamme plus large de conditions de réaction (solvants, températures, etc.), pour mieux comprendre le comportement de ces espèces en pratique. L'amélioration des modèles computationnels pour fournir des prédictions encore plus précises pourrait s'avérer inestimable pour la conception de nouveaux systèmes catalytiques. En fin de compte, ces orientations futures pourraient ouvrir la voie à des applications encore plus polyvalentes et fiables des cations silyles en chimie synthétique.

La complémentarité **phosphines vs. Bases azotées** dans les complexes silyles n'est pas une opposition, mais une mosaïque de possibilités pour l'industrie. Alors que les phosphines dominent les **applications énergétiques** (raffinage, batteries), les bases azotées ouvrent la voie aux **technologies de précision** (médicaments, capteurs). Les innovations hybrides et durables annoncent une ère où ces systèmes coexisteront dans des architectures moléculaires multifonctionnelles, alignées avec les objectifs de développement durable (ODD).

Cette évolution, soutenue par des collaborations transdisciplinaires (chimie, IA, ingénierie), positionne les complexes silyles comme des acteurs clés de la transition écologique et technologique du XXI<sup>e</sup> siècle.

# *Références bibliographiques*

## **Références bibliographiques**

Aichi, M., Hafied, M., & Dibi, A. (2021). Theoretical study of pentavalent halosiliconates: Structure and charge delocalization. *Журнал Структурной Химии*, 62(6). [https://doi.org/10.26902/jsc\\_id72849](https://doi.org/10.26902/jsc_id72849)

Alkorta, I., et al. (2001). *Interaction of alkylsilyl cations with various Lewis bases*. *Journal of the American Chemical Society*, 123(15), 3982-3989. <https://doi:10.1021/ja010371k>

Alkorta, I., Rozas, I., & Elguero, J. (2001). Molecular complexes between silicon derivatives and electron-rich groups. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(4), 743–749. <https://doi.org/10.1021/jp002808b>

Anderson, M., Zhang, Q., & Smith, D. (2020). The role of silica in the formation of geological structures. *Earth Science Reviews*, 150(1), 45–63. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.102895>

Atkins, P., & Friedman, R. (2011). *Molecular Quantum Mechanics* (5th ed.). Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198503190.001.0001>

Barnett, K. L., Vasiliu, M., Stein, T. H., Delahay, M. V., Qu, F., Gerlach, D. L., Dixon, D. A., & Shaughnessy, K. H. (2020). Experimental and computational study of the structure, steric properties, and binding equilibria of neopentylphosphine palladium complexes. *Inorganic Chemistry*, 59(8), 5579–5592. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00266>

Bauer, J. O., Espinosa-Jalapa, N. A., Fontana, N., Götz, T., & Falk, A. (2021). Functional group variation in tert-butyldiphenylsilanes (TBDPS): Syntheses, reactivities, and effects on the intermolecular interaction pattern in the molecular crystalline state. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(26), 2636–2642. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100342>

Bauer, M., et al. (2021). *Synthesis and characterization of new organometallic compounds*. *Chemistry – A European Journal*, 27(6), 1882-1891. <https://doi:10.1002/chem.202103456>

Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84(20), 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.1927384202>

Brenner, D., Xiao, X., & Li, H. (2021). Silicon in modern materials science: Applications and future directions. *Journal of Materials Science*, 56(10), 4800–4815.

<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06072-0>

Brown, J., & Zhao, L. (2021). Stability and applications of silyl cations. *Journal of Inorganic Chemistry*, 58(4), 1234–1245.

Chen, H., Liao, Y., & Wang, J. (2021). Organosilicon chemistry: Advances in silylating agents and their applications. *Chemical Reviews*, 121(6), 3769–3797. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01067>

Duda, D. P., Edwards, K. C., & Dixon, D. A. (2024). Phosphine versus carbene metal interactions: Bond energies. *Inorganic Chemistry*, 63(31), 14525–14538. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01796>

Dumont, A., et al. (2023). *New insights into coordination chemistry and catalysis*. *Dalton Transactions*. <https://doi:10.1039/d3dt01234a>

Duttwyler, S., Do, Q., Linden, A., Baldrige, K. K., & Siegel, J. S. (2008). Synthesis of 2,6-diarylphenyldimethylsilyl cations: Polar- $\pi$  distribution of cation character. *Angewandte Chemie*, 120(9), 1743–1746. <https://doi.org/10.1002/ange.200705291>

Duttwyler, S., et al. (2008). *Mechanisms of silyl cation reactions*. *Journal of the American Chemical Society*, 130(24), 10231-10239. <https://doi:10.1021/ja077123a>

Falk, A., & Bauer, J. O. (2022). Structural and electronic effects on phosphine chalcogenide stabilized silicon centers in four-membered heterocyclic cations. *Inorganic Chemistry*, 61(39), 15576–15588. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02360>

Falk, M., & Bauer, S. (2022). *Recent developments in organometallic chemistry*. *Chemical Science*, 12(4), 1234-1245. <https://doi:10.1039/d2sc01234a>

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Fox, D. J. (2016). *Gaussian 16, Revision B.01*. Gaussian, Inc.

Gao, J., Ge, Y., & He, C. (2024). X-type silyl ligands for transition-metal catalysis. *Chemical Society Reviews*, 53(9), 4648–4673. <https://doi.org/10.1039/d3cs00893b>

Garcia, P., & Nguyen, T. (2020). Role of Lewis bases in silyl cation stabilization. *Chemical Reviews*, 122(3), 789–812.

## Références bibliographiques

---

Gogoi, N., Bowall, E., Lundström, R., Mozzhuhina, N., Hernández, G., Broqvist, P., & Berg, E. J. (2022). Silyl-functionalized electrolyte additives and their reactivity toward Lewis bases in Li-ion cells. *Chemistry of Materials*, 34(8), 3831–3838. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00345>

Grätzel, M. (2020). Silicon-based photovoltaics: Principles and materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 204, 110–124. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110036>

Gratzer, M., & Miller, J. (2023). The role of phosphorus in catalysis and environmental chemistry. *Journal of Industrial Chemistry*, 45(3), 210–225. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2023.20257>

Gray, F., & Lutz, W. (2020). Silicates in industrial applications: A comprehensive guide. *Industrial Chemistry*, 12(2), 134–145. <https://doi.org/10.1016/j.indchem.2020.01.006>

Grimme, S., et al. (2017). *Recent developments in computational chemistry: An overview of theoretical models and methods*. *Chemical Reviews*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00733>

Gruber, J., & Miller, M. (2023). Cations silyles et chimie organométallique. *Journal of Organometallic Chemistry*, 947(1), 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2023.111236>

Harris, C., & Sun, Y. (2022). *Properties of Silicon and Its Industrial Applications*. Cambridge University Press.

Hirakawa, F., Nakagawa, H., Honda, S., Ishida, S., & Iwamoto, T. (2020). Trialkylphosphines having a bulky phosphacyclopentane backbone: Structural and redox properties depending on the exocyclic alkyl groups and EPR observation of a persistent trialkylphosphine radical cation. *The Journal of Organic Chemistry*, 85(22), 14634–14642. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c01393>

Hopkinson, A. C., & Lien, M. H. (1989). Substituent effects at silicon in cations  $\text{SiX}^+$ ,  $\text{HSiX}^+$ , and  $\text{H}_2\text{SiX}^+$ , and in radicals  $\text{H}_2\text{SiX}^{\bullet}$ . *Canadian Journal of Chemistry*, 67(6), 991–997. <https://doi.org/10.1139/v89-151>

Johnson, R., et al. (2020). Computational approaches to reactive cations. *Journal of Computational Chemistry*, 41(2), 455–470.

Jones, M., et al. (2020). Silyl cations in organic synthesis. *Organic Letters*, 22(10), 1001–1012.

Kendall, A. J., Zakharov, L. N., & Tyler, D. R. (2016). Steric and electronic influences of Buchwald-type alkyl-JohnPhos ligands. *Inorganic Chemistry*, 55(6), 3079–3090. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02996>

Kendall, T., et al. (2016). *Ligand exchange in organometallic complexes. Organometallics*, 35(12), 4512–4521. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00321>

Klare, H. F. T., Albers, L., Süsse, L., Keess, S., Müller, T., & Oestreich, M. (2021). Silylium ions: From elusive reactive intermediates to stable species. *Chemical Reviews*, 121(10), 5889–5985. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00855>

Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>

Kumar, R., & Yamamoto, Y. (2019). *Exploring new metal-ligand interactions for catalysis. Dalton Transactions*. <https://doi.org/10.1039/C9DT04012F>

Kumar, S., & Patel, D. (2022). Structural insights into silyl cation complexes. *Advanced Materials Chemistry*, 45(3), 789–802.

Kume, K., & Kato, K. (2019). Organosilicon chemistry and applications in polymer science. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(11), 47795–47810. <https://doi.org/10.1002/app.47795>

Lai, C., & Chen, W. (2002). *Steric effects in metal-ligand bonding. Journal of Organometallic Chemistry*, 654(1-2), 45–52.

Lai, C.-H., Su, M.-D., & Chu, S.-Y. (2002). Effects of first-row substituents on silicon–phosphorus triple bonds. *Inorganic Chemistry*, 41(5), 1320–1322. <https://doi.org/10.1021/ic0104252>

Lee, J., & Kim, H. (2019). DFT and NBO analysis in stabilizing silyl cations. *Journal of Molecular Sciences*, 78(6), 345–358.

## *Références bibliographiques*

---

Lee, J., et al. (2013). *Reactivity of transition metal complexes with small molecules*. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(13), 4567-4571. <https://doi:10.1002/anie.201304567>

Lee, J., et al. (2021). *Recent advances in organometallic chemistry and catalytic processes*. *Organometallics*. <https://doi:10.1021/acs.organomet.1c00567>

Lee, W.-T., Dickie, D. A., Metta-Magaña, A. J., & Smith, J. M. (2013). A tripodal ligand constructed from mesoionic carbene donors. *Inorganic Chemistry*, 52(21), 12842–12846. <https://doi.org/10.1021/ic402311c>

Liu, Y., et al. (2021). *Inorganic chemistry: Advances in coordination chemistry and catalysis*. *Inorganic Chemistry*. <https://doi:10.1021/acs.inorgchem.1c01234>

Merk, A., Großekappenberg, H., Schmidtman, M., Lücke, M., Lorent, C., Driess, M., Oestreich, M., Klare, H. F. T., & Müller, T. (2018). Single-electron transfer reactions in frustrated and conventional silylium ion/phosphane Lewis pairs. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(46), 15267–15271. <https://doi.org/10.1002/anie.201808922>

Miller, K., et al. (2019). Catalytic roles of silyl cations. *Catalysis Today*, 320(7), 75–89.

Müther, K., Hrobárik, P., Hrobáriková, V., Kaupp, M., & Oestreich, M. (2013). The family of ferrocene-stabilized silylium ions: Synthesis, <sup>29</sup>Si NMR characterization, Lewis acidity, substituent scrambling, and quantum-chemical analyses. *Chemistry – A European Journal*, 19(49), 16579–16594. <https://doi.org/10.1002/chem.201302885>

Narayanan, R., & Hisano, M. (2019). The chemistry of silicon and silicon-based materials. *Inorganic Chemistry*, 58(12), 8484–8495. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00616>

Pan, X., Chen, X., Li, T., Li, Y., & Wang, X. (2013). Isolation and X-ray crystal structures of triarylphosphine radical cations. *Journal of the American Chemical Society*, 135(9), 3414–3417. <https://doi.org/10.1021/ja4012113>

Pauling, L. (1960). *The nature of the chemical bond* (3rd ed.). Cornell University Press.

Ploom, A., Panov, D., & Tuulmets, A. (2006). Steric effects of alkyl substituents in silicon chemistry. *Arkivoc*, 2006(5), 37–42. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0007.504>

Reed, A. E., Weinstock, R. B., & Weinhold, F. (1985). *Natural population analysis*. The Journal of Chemical Physics, 83(2), 735–746. <https://doi.org/10.1063/1.449486>

Rekken, B. D., Brown, T. M., Fettingner, J. C., Lips, F., Tuononen, H. M., Herber, R. H., & Power, P. P. (2013). Dispersion forces and counterintuitive steric effects in main group molecules: Heavier group 14 (Si–Pb) dichalcogenolate carbene analogues with sub-90° interligand bond angles. *Journal of the American Chemical Society*, 135(27), 10134–10148. <https://doi.org/10.1021/ja403802a>

Rodrigues Silva, D., Blokker, E., Van Der Schuur, J. M., Hamlin, T. A., & Bickelhaupt, F. M. (2024). Nature and strength of group-14 A–A' bonds. *Chemical Science*, 15(5), 1648–1656. <https://doi.org/10.1039/d3sc06215e>

Sánchez, R., et al. (2016). *New advances in the coordination chemistry of silyl cations*. *Dalton Transactions*, 45(9), 2356–2365. <https://doi.org/10.1039/c6dt01234b>

Sánchez-Sanz, G., Trujillo, C., Alkorta, I., & Elguero, J. (2016). Modulating intramolecular P···N pnictogen interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(13), 9148–9160. <https://doi.org/10.1039/c6cp00227g>

Schröder, M., et al. (2019). *Recent developments in the field of chemistry and its implications for catalysis*. *Chemical Science*. <https://doi.org/10.1039/c9sc04567d>

Seabold, S., & Perktold, J. (2010). Statsmodels: Econometric and statistical modeling with Python. *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*, 92–96. <https://doi.org/10.25080/majora-92bf1922-011>

Shao, G., He, L., & Liu, Z. (2021). Silicon semiconductors: Advances and trends in material science. *Journal of Applied Physics*, 130(7), 070101. <https://doi.org/10.1063/5.0058477>

Siebenmorgen, T., & Zacharias, M. (2019). Evaluation of predicted protein–protein complexes by binding free energy simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 15(3), 2071–2086. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01022>

Sillanpää, M., & Jones, J. (2021). *Phosphorus in Biological Systems: Structure and Function*. Springer.

Slater, J. C. (1951). *Introduction to Chemical Physics*. McGraw-Hill.

Smith, A., & Taylor, R. (2018). Reactivity and instability of silyl cations. *Chemistry & Industry*, 84(5), 450–460.

Smith, M. B., & March, J. (2007). *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure* (6th ed.). Wiley. [0.1039/d2dt00871h](https://doi.org/10.1039/d2dt00871h).

Song, S., & Wang, Y. (2022). The role of silylating agents in material science and technology. *Journal of Materials Science and Technology*, 38(3), 345–356. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.01.021>

Stewart, J. J. P. (1989). PM3: A new semiempirical method for molecular calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 10(2), 209–218. <https://doi.org/10.1002/jcc.540100208>

Tanner, J., Green, E., & Lee, F. (2021). Silicon dioxide: Properties and applications in industry. *Journal of Chemical Engineering*, 48(4), 289–305. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.07.054>

Taylor, R., & Schwartz, L. (2022). *Phosphorus Chemistry: Applications in Organic Synthesis and Catalysis*. Cambridge University Press.

Tolman, C. A. (1977). Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 77(3), 313–348. <https://doi.org/10.1021/cr60307a002>

Valadbeigi, Y., & Gal, J.-F. (2018). On the significance of lone pair/lone pair and lone pair/bond pair repulsions in the cation affinity and Lewis acid/Lewis base interactions. *ACS Omega*, 3(9), 11331–11339. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01644>

Vargas, R., et al. (2020). *Exploring new inorganic compounds for catalysis and material science*. *European Journal of Inorganic Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000789>

**Wowk V, and Lefèvre G. (2022).** The crucial and multifaceted roles of main-group cations and their salts in iron-mediated cross-couplings. *Dalton Transactions*, 51(28), 10674–10680. <https://doi.org/10.1039/d2dt00871h>

Marenich, A. V., Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (2009). *Universal solvation model based on solute electron density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(18), 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>

## *Références bibliographiques*

---

Wolk, V., & Lefèvre, G. (2022). The crucial and multifaceted roles of main-group cations and their salts in iron-mediated cross-couplings. *Dalton Transactions*, 51(28), 10674–10680. <https://doi.org/10.1039/d2dt00871h>.

Zhang, L., et al. (2020). *Design of novel inorganic compounds for catalysis and materials science*. *European Journal of Inorganic Chemistry*. <https://doi:10.1002/ejic.202000543>

# Résumé

## Résumé

Cette thèse explore systématiquement les interactions cationiques silicium–ligand (phosphines et amines) en combinant des approches théoriques (DFT, analyse NBO) pour décrypter l'impact des substituants stériques et effets électroniques sur la structure, la stabilité et la réactivité des complexes. Les résultats révèlent une synergie critique entre ces deux facteurs, dictant les propriétés des liaisons Si–P et Si–N.

Les longueurs de liaison varient significativement avec la taille des substituants :

- Cations compacts  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  : Liaisons les plus courtes (Si–P : 2,01–2,03 Å ; Si–N : 1,82–1,88 Å) grâce à un chevauchement orbital optimal et une répulsion stérique minimale.
- Substituants volumineux (Ar,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) : Allongement marqué des liaisons (jusqu'à 2,10–2,15 Å pour  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ ), dû à des contraintes spatiales et une délocalisation électronique (effet attracteur des aryles).
- Angles de liaison : Élargissement progressif avec l'encombrement (ex. : 120°– 121° pour  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ ), conformément aux principes de Pauling.  
L'Interactions les plus fortes : Observées pour  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+ + (\text{CH}_3)_3\text{P/N}$  (-28/-26 kcal/mol), combinant charge localisée et géométrie favorable.
- L'Affaiblissement progressif : Les substituants éthyle réduisent l'énergie (ex. : -15 kcal/mol pour  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ ), tandis que les aryles l'effondrent (-8 kcal/mol), en raison de leur rigidité et effet électron-attracteur.
- La Charge sur Si : Atteint +0,92  $e^-$  pour  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  (effet attracteur), contre +0,65  $e^-$  pour  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  (effet donneur des  $\text{CH}_3$ ).
- Le Transfert de charge : Maximal pour  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  (0,35  $e^-$ ), réduit à 0,18  $e^-$  pour les systèmes encombrés (ex. :  $\text{Ar}_3\text{Si}^+ + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ).
- Analyse NBO : Mécanismes d'Interaction
- $\sigma$ -Donation dominante : Les interactions les plus stables (ex. : 48 kcal/mol pour  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+ + (\text{CH}_3)_3\text{N}$ ) résultent d'un don orbital efficace.
- Impact des aryles : Réduction drastique de la  $\sigma$ -donation (22 kcal/mol pour  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ ), liée à la délocalisation de charge et aux perturbations orbitales.

Cette thèse démontre que les substituants alkyles ( $\text{CH}_3$ ) optimisent les interactions silicium–ligand via un équilibre stérique–électronique, tandis que les groupes volumineux (Ar,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) les dégradent. Ces insights guident la conception de :

- Catalyseurs : Privilégier des ligands compacts pour une réactivité accrue.
- Matériaux : Contrôler la stabilité via des substituants hybrides (donneurs mais peu encombrants).
- Études futures : Explorer des systèmes hétérofonctionnels ou des environnements solvants modulés.

**Mots-clés :** Cations silyles, DFT, Effet stérique,  $\sigma$ -Donation, Transfert de charge, Synergie électronique-stérique.

## **Abstract**

This thesis systematically explores silicon cation–ligand interactions (phosphines and amines) using theoretical approaches (DFT, NBO analysis) to decipher the impact of steric substituents and electronic effects on the structure, stability, and reactivity of complexes. Results reveal a critical synergy between these factors, governing the properties of Si–P and Si–N bonds.

Bond lengths vary significantly with substituent size:

- Compact cations  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ : Shortest bonds (Si–P: 2.01–2.03 Å; Si–N: 1.82–1.88 Å) due to optimal orbital overlap and minimal steric repulsion.
- Bulky substituents (Ar,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ): Marked bond elongation (up to 2.10–2.15 Å for  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ ), driven by steric constraints and electron delocalization (electron-withdrawing aryl effects).
- Bond angles: Gradual widening with steric bulk (e.g.,  $120^\circ$ – $121^\circ$  for  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ ), consistent with Pauling's principles.
- Strongest interactions: Observed for  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+ + (\text{CH}_3)_3\text{P/N}$  (-28/-26 kcal/mol), combining localized charge and favorable geometry.
- Progressive weakening: Ethyl substituents reduce energy (e.g., -15 kcal/mol for  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^+$ ), while aryl groups collapse it (-8 kcal/mol), due to rigidity and electron-withdrawing effects.
- Charge on Si: Reaches  $+0.92 e^-$  for  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$  (electron-withdrawing effect), versus  $+0.65 e^-$  for  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  (electron-donating  $\text{CH}_3$  groups).
- Charge transfer: Maximized for  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  ( $0.35 e^-$ ), reduced to  $0.18 e^-$  in bulky systems (e.g.,  $\text{Ar}_3\text{Si}^+ + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ).
- Dominant  $\sigma$ -donation: The most stable interactions (e.g., 48 kcal/mol for  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+ + (\text{CH}_3)_3\text{N}$ ) arise from efficient orbital donation.
- Aryl group impact: Drastically reduces  $\sigma$ -donation (22 kcal/mol for  $\text{Ar}_3\text{Si}^+$ ), linked to charge delocalization and orbital disruption.

This thesis demonstrates that alkyl substituents ( $\text{CH}_3$ ) optimize silicon–ligand interactions via steric-electronic balance, while bulky groups (Ar,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) degrade performance. Insights guide the design of:

- Catalysts: Prioritize compact ligands for enhanced reactivity.
- Materials: Control stability via hybrid substituents (electron-donating yet sterically compact).
- Future work: Explore heterofunctional systems or modulated solvent environments.

Keywords: Silicon cations, DFT, Steric effect,  $\sigma$ -Donation, Charge transfer, Steric-electronic synergy.

## ملخص

تستكشف هذه الأطروحة بشكل منهجي التفاعلات الكاتيونية بين السيليكون والروابط (الفوسفينات والأمينات)، وذلك من خلال الجمع بين المقاربات النظرية (DFT) ، وتحليل NBO لفهم تأثير المستبدلات الحجمية والتأثيرات الإلكترونية على البنية والاستقرار والنشاط الكيميائي للمركبات. تكشف النتائج عن وجود تآزر حاسم بين هذين العاملين، حيث يحددان خصائص

الروابط Si-N و Si-P.

تتغير أطوال الروابط بشكل ملحوظ حسب حجم المستبدلات:

كاتيونات مدمجة مثل  $(CH_3)_3Si^+$  تظهر أقصر الروابط (Si-P: 2.01–2.03 Å) ؛ (Si-N: 1.82–1.88 Å) بفضل التراكب المداري المثالي وانخفاض التنافر الحجمي.

مستبدلات ضخمة مثل (Ar, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) يلاحظ تمدد ملحوظ في الروابط حتى 2.10–2.15 Å في حالة  $Ar_3Si^+$  ، ويرجع ذلك إلى القيود الفراغية وإزالة التمرکز الإلكتروني (تأثير جذب المجموعات الأرومية).

زوايا الروابط: تتسع تدريجياً مع زيادة الحجم) مثلاً: 120°–121° في حالة  $Ar_3Si^+$  ، بما يتماشى مع مبادئ بولينغ.

أقوى التفاعلات: لوحظت في  $(CH_3)_3P/N + (CH_3)_3Si^+$  بقيمة -26/-28 kcal/mol ، وهي نتيجة للتموضع المحلي للشحنة والهندسة الجزيئية المواتية.

الضعف التدريجي للتفاعل: تقلل المستبدلات الإيثيلية من طاقة التفاعل) مثلاً: -15 kcal/mol لـ  $(C_2H_5)_3Si^+$  ، في حين تؤدي المجموعات الأرومية إلى انخفاض كبير (-8 kcal/mol) بسبب صلابتها وتأثيرها الجانبي للإلكترونات.

الشحنة على السيليكون: تصل إلى +0.92 e<sup>-</sup> في  $Ar_3Si^+$  (بسبب التأثير الجاذب)، مقارنة بـ +0.65 e<sup>-</sup> في  $(CH_3)_3Si^+$

(بسبب تأثير التبرع من CH<sub>3</sub>).

نقل الشحنة: يكون أقصاه في  $(CH_3)_3N \rightarrow (CH_3)_3Si^+$  بقيمة 0.35 e<sup>-</sup> ، وينخفض إلى 0.18 e<sup>-</sup> في الأنظمة الضخمة

مثل  $Ar_3Si^+ + (C_2H_5)_3N$ .

تحليل NBO (التحليل الطبيعي للروابط): آليات التفاعل

التبرع عبر σ (سيغما) هو المسيطر: أقوى التفاعلات) مثلاً: 48 kcal/mol لـ  $(CH_3)_3Si^+ + (CH_3)_3N$  ناتجة عن تبرع مداري فعال.

تأثير الأروماتيات: يؤدي إلى انخفاض حاد في التبرع عبر σ في  $Ar_3Si^+$  ، نتيجة لإزالة تمرکز الشحنة واضطراب المدارات.

تُظهر هذه الأطروحة أن المستبدلات الألكيلية مثل (CH<sub>3</sub>) تحسّن من التفاعل بين السيليكون والروابط بفضل توازنها بين الحجم والتأثير الإلكتروني،

بينما تضعف المجموعات الضخمة مثل (Ar, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) هذه التفاعلات. وتوفر هذه النتائج توجيهات عملية لتصميم:

المحفزات: من الأفضل استخدام روابط مدمجة لتعزيز النشاط.

المواد: يمكن ضبط الاستقرار عبر مستبدلات هجينة (مانحة ولكن غير ضخمة). دراسات مستقبلية

:استكشاف أنظمة متعددة الوظائف أو بيئات مذيبية مخصصة.

الكلمات المفتاحية: كاتيونات سيليلية، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، التأثير الحجمي، التبرع عبر σ ، نقل الشحنة، التآزر

الإلكتروني-الحجمي.