

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université ABBES LAGHROUR KHENCHELA



Faculté Science de la Matière
Département Chimie

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master

Thème

**ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE PENTAVALENT-
HALOSILICONATE (R-O-Si (CH₃)₃X)**

Présentée par

LACHI AMINA

DERRADJI HADJER

Dirigé par

Dr. AICHI MOHAMMED

Président	Dr. Belachehab Tahar	M.C.A	Université de khenchela
Rapporteur	Dr. Aichi Mohammed	M.C.B	Université de khenchela
Examinatrice	Dr. Bedghiou Djohra	M.C.B	Université de khenchela

Année Universitaire : 2021/2022



Remerciements

Le plus grand merci revient tout d'abord à notre «Allah» qui, lui seul, nous a guidé dans le bon chemin durant notre vie et qui nous a donné le courage, la volonté, et la force pour élaborer ce travail d'initiation à la recherche.

*Nous tenons à remercier, **Dr.AICHI MOHAMMED**, l'encadreur de ce mémoire. Pour la qualité de l'encadrement et du soutien qu'il nous a accordé durant notre formation.*

Nous tenons à remercier également tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail.

Nous remercions l'ensemble des enseignants du département de Chimie. Nous remercions aussi tous ceux qui nous ont aidé aussi bien dans notre recherche et documentation que dans notre encadrement et suivi.

Enfin, nous tenons à remercier tout les membres de familles pour leurs encouragements et leurs soutiens incondionnel, ainsi que tous nos amis qui nous ont apporté un grand soutien le long de ce travail.



LACHI AMINA

DERRADJI HADJER

The background features a circular arrangement of three black graduation caps (mortarboards) at the top, with tassels hanging down. Below them are several yellow scrolls tied with red ribbons, interspersed with light blue flowers. The entire scene is framed by a dashed white line forming a circle.

Dédicace

Avant tout, je tiens à remercier 'ALLAH', l'unique qui m'offre le courage et la volonté nécessaire pour affronter les difficultés de la vie.

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents

Ma mère et Mon père qui ont su me donner les ailes nécessaires pour réussir mon envol dans la vie, tout en sachant la peine qu'ils auraient le jour de me voir partir au loin.

À Mon Mari

À toute ma famille,

À tous mes amis,

Dédicace

Je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a donné le courage et m'aide à terminer ce travail.

À ma très chère Mère.

À mon cher père.

À Mon Mari

À mes chers frères et sœurs.

À tous ceux qui me sont chers.

HADJER



Liste des Figures

Liste des figures

Liste des Figures

Figure 1	Evolution des propriétés électroniques avec l'hypervalence	28
Figure 2	Orbitales moléculaires (OM) X...E...X impliquées dans une interaction 3c-4e	29
Figure 4	Structure des halosiliconates (R = Met, Et, ipr, vinyle, aryle et X =, Cl-Br-...	30
Figure 5	Complexation non liée avec perte de groupes O-vinyl (a) et O-aryle (b)	33
Figure 6	Corrélation entre la longueur Si-O (Å) et $\delta^{29}\text{Si}$ RMN en (ppm) de RO-Si(CH ₃) ₃ X (X = Cl-, Br-) calculée avec GIAO-HF / 6-31G (d) méthode	35
Figure 7	L'halotriméthylsilyloxyfurane X-TMSOF (X = Cl-, Br-)	36
Figure8	Illustration des orbitales frontières (HOMO-LUMO) des structures X-TMSOF	37


A red scroll graphic with a white background, featuring a red border and a red shadow. The scroll is unrolled, with the text "Liste des Tableaux" written in a black, cursive font in the center.

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Liste des Tableaux

Tableau 1	Comparaison des forces et longueurs de liaisons entre le carbone et le Silicium	27
Tableau 2	Charge Naturelle de Si et X-, les liaisons Si-X et Si-O, l'angle Si-O-R.....	32
Tableau 3	Déplacements chimiques $\delta^{29}\text{Si}$ des structures R-O-Si-(CH ₃) ₃ X- Calculées par rapport au TMS (Si(CH ₃) ₄)	32
Tableau 4	L'énergie totale, les fréquences minimales, le gap $\Delta\text{EHOMO-LUMO}$, le moment dipolaire et la symétrie of X-TMSOF	36
Tableau 5	LP des halogènes, les liaisons Si-X et Si-O, l'angle Si-O-C, la charge Naturelle de Si et X des structures X-TMSOF.....	37
Tableau 6	Longueur de liaisons, Occupation et Pourcentage des orbitales des structures X-TMSOF	39
Tableau 7	Second order perturbation theory analysis of the Fock matrix in NBO basis of X-TMSOF structures	41

A decorative red border that resembles a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side that looks like a binding or a scroll edge.

*Liste des
Abréviations*

Liste des abréviations

Nomenclature utilisée

RMN	Résonnance magnétique moléculaire
GIAO	Gauge including atomic orbital
DFT	Density functional theory
CLOA	Combinaison linéaire des orbitales atomiques
OM	Orbital moléculaire
OA	Orbital atomique
NDDO	Neglect of diatomic differential overlap
CNDO	Complete neglect of differential overlap
TMS	Tetraméthyl de silane
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied orbital
NBO	Natural bond orbital
TMSOF	Trimethylsilyloxyforane
A°	Anguchtrum
TPO	Bipyramide trigonale
NLMO	Natural localised molecular orbital
NAO	Natural atomic orbital
NHO	Natural hybrid orbital
Ψ	Fonction d'onde
ρ	Matrice de densité
θ_i	Orbitale naturelle




Table des Matières

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I	02
I.1. Introduction	03
I.2. Bases de la chimie quantique	03
I.2.1 Equation de Schrödinger	04
I.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	04
Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)	05
I.3. Méthodes de calcul	06
I.3.1 Méthodes empiriques	07
I.3.2 Méthodes semi-empiriques	07
I.4. Méthodes de calculs quantiques basées sur la détermination de la fonction d'onde	07
I.4.1 Méthode Hartree-Fock (HF)	08
I.4.1 a Equations de Hartree-Fock	08
I.4.2 Procédure du champ auto-cohérent SCF (Self Consistent Field)	08
I.4.3 Méthodes post-Hartree-Fock	09
I.4.4 Approche perturbative Møller-Plesset	09
I.4.5 Méthodes d'interaction de configuration (IC)	09
I.5. Méthodes de calculs quantiques basées sur la détermination de la densité électronique (DFT)	10
I.5.1 Equations de Kohn-Sham (KS)	11
I.5.2 Les fonctionnelles d'échange et de corrélation	11
I.5.2a Les fonctionnelles locales (LDA)	13
I.5.2b Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA)	13
I.5.2c Les fonctionnelles hybrides	13
I.6. Prise en compte de l'effet du solvant: La méthode de continuum	13
I.7. L'analyse NBO	15
References	18
CHAPITRE II	20
II. Introduction	21
II.1. Le chimiste et le silicium	22
II.2. La place de silicium dans la nature	23
II.3. Le silicium dans la mer	23

Table des matières

II.4. Le silicium et l'organisme humain	25
II.5. Le silicium de synthèse	26
II.6. Le silicium dans le tableau périodique	27
II.7. Hypervalence au sein du groupe 14.....	27
II.8. Concepts théoriques de l'augmentation de nombre de coordination dans le silicium..	29
II.8.1.Participation des orbitales d.....	29
Références	32
CHAPITRE III.....	35
III.Introduction.....	36
III.1. Méthodes de calculs.....	37
III.2. Structure des halosiliconates R-O-Si (CH ₃) ₃ X.....	37
III.3. Déplacement chimique RMN ²⁹ SiR-O-Si(CH ₃) ₃ X	37
III.6. Structure sdes X-TMSOF	45
III.7. Délocalisation de chargesdesstructuresX-TMSOF	46
Conclusion.....	54

A decorative red border that resembles a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side that looks like a binding or a scroll edge.

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La chimie organométallique figure parmi les principaux domaines de recherche en chimie organique, inorganique, biochimique et catalytique. En effet, les réactifs organométalliques sont utilisés pour synthétiser de nombreux composés commerciaux employés dans les secteurs de la pharmacie, de la pétrochimie et de la production de polymères. Les composés du silicium font aussi l'objet de plusieurs études ces dernières années, ils ont un intérêt majeur dans la synthèse organique notamment comme groupes protecteurs de fonctions oxygénées.

Ce travail s'est focalisé sur l'étude théorique de la structure et la densité électronique des intermédiaires halosiliconatespentacoordinés issus de l'interaction d'un ion halogène X (X= Cl et Br) par le centre du silicium des triméthylalokoxysilane.

Notre travail portera sur l'investigation des structures halosiliconatespentacoordinés, en dévoilant leurs stabilités et leur comportement d'électrophilie à travers le centre du silicium qui joue le rôle d'un acide de Léwis. La nature des liaisons Si-X, leurs longueurs et leurs occupations font le cœur de recherche de cette étude qui s'est divisée en trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons rappelé les théories et les méthodes de calculs ainsi les différentes notions du calcul moléculaire, tout en donnant l'importance au calcul DFT qui fait le moyen principal sur lequel ce travail est basé.

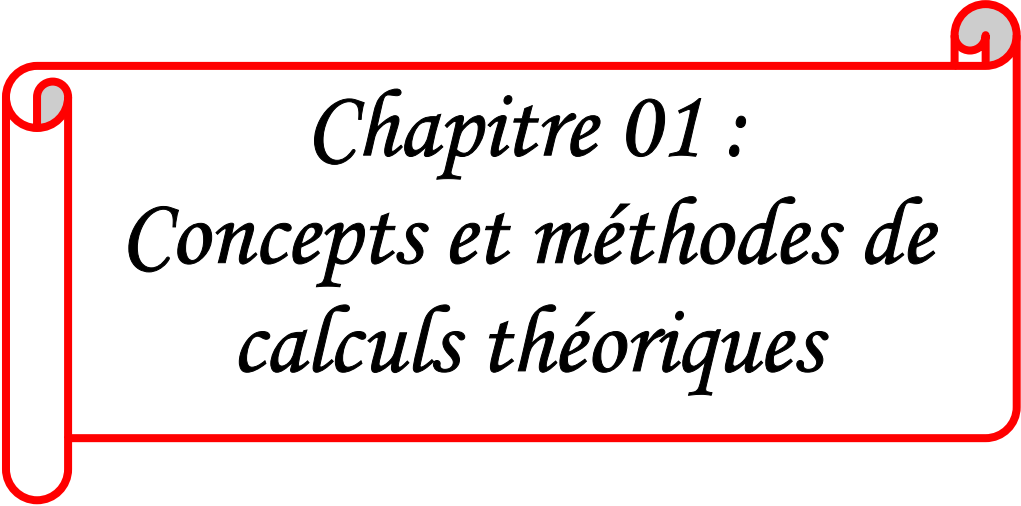
Dans le deuxième chapitre, une large description des composés organosiliciés est présentée tout en concentrant sur les composés dont l'atome du silicium est pentacoordiné.

Les différentes voies d'obtenir un composé de silicium pentacoordiné sont bien décrites, l'hypervalence dont les composés sont penta et hexacoordiné, sont aussi présentés.

Le troisième chapitre rassemble tous les résultats obtenus sur les intermédiaires halosiliconates étudiés. Il s'agit :

- Des structures optimisées et leurs paramètres géométriques.
- Des interactions ion-molécule et la distance qui les séparent.
- Des calculs des déplacements chimiques ^{29}Si calculés par GIAO-RMN et leur corrélation avec la distance Si-O.
- De l'analyse de la densité électronique via la théorie NBO en décrivant l'état des liaisons (longueur, occupation électronique et pourcentage en orbitales atomiques) et des paires électroniques des systèmes en question.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui récapitule l'ensemble des résultats obtenus les plus concluants.

A decorative red border that resembles a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side. The text is centered within this border.

Chapitre 01 :
Concepts et méthodes de
calculs théoriques

I. 1. Introduction

Le développement des outils informatiques dans les vingt dernières années, tant sur les procédures de calcul numérique que sur la puissance des ordinateurs, a augmenté considérablement. Le nombre d'études théoriques et de nombreuses applications notamment en vibration moléculaire ont vu le jour. En effet, les calculs sur des systèmes possédant de plus en plus d'atomes sont en plein essor. En dépit de la complexité des systèmes étudiés, il devient de plus en plus crucial de pouvoir établir des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues des calculs théoriques.

Les méthodes empiriques et semi-empiriques sont peu exigeantes en ressources informatiques et permettent souvent l'obtention de bons résultats. Cependant, ces méthodes nécessitent un travail de paramétrisation et ne sont généralement pas optimisées pour des composés atypiques tels que les composés hybrides –métastables. Autrement dit : si les résultats sont satisfaisants pour des composés semblables à ceux utilisés pour la paramétrisation, ils le sont beaucoup moins pour des composés assez différents.

Le chapitre présent est destiné à introduire les différentes notions de chimie théorique rencontrées au niveau de ce manuscrit [1-4]. Elles ne seront pas décrites de façon systématique, étant donné qu'on peut les trouver ailleurs, mais plutôt présentées dans le contexte du calcul des modes de vibration, pour permettre éventuellement au lecteur, peu familiarisé avec ce genre de notions, une bonne compréhension et une interprétation correcte de l'ensemble des résultats obtenus.

La majeure partie de ce chapitre sera essentiellement consacrée à détailler la méthode de calcul que nous avons adoptée et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le rappel des outils de la chimie théorique utilisés dans les différentes approximations facilite la comparaison entre les méthodes, l'étendue de leurs applications ainsi que leurs limitations.

Ce chapitre a été construit comme un guide pratique à partir d'ouvrages accessibles aux non théoriciens [5].

Le calcul de la structure électronique des systèmes à plusieurs atomes est très compliqué, du fait du grand nombre d'électrons, et présente à la fois deux défis, le premier consiste à trouver la géométrie optimale (la plus stable énergétiquement), alors que le deuxième est une description complète des propriétés spectroscopiques, thermodynamiques, voire magnétiques.

I.2. Bases de la chimie quantique

Les notions de base utilisées dans la théorie de modélisation sont résumées ci-dessus afin de se donner un schéma logique de l'évolution des procédés.

I.2.1 Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système, à plusieurs noyaux (de masse M) et électrons (de masse m), est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925. Appelée depuis équation de Schrödinger, elle s'écrit pour des états stationnaires [6]

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] = E\Psi$$

Avec :

H : hamiltonien moléculaire. Il est l'opérateur associé à l'énergie E du système considéré,

Ψ : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons. Elle contient toutes les informations du système moléculaire étudié. Dans cette équation, les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes sont des termes de corrélation. Ces derniers représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau (attraction coulombienne), électron-électron (répulsion électronique) et noyau-noyau (répulsion nucléaire) respectivement. Parmi les propriétés moléculaires calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger se trouve : la géométrie moléculaire, les stabilités relatives entre systèmes moléculaires, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et multipolaires. En général, pour les systèmes moléculaires, les spectres électroniques et aussi les fonctions descriptives de la réactivité telles que les charges atomiques ne peuvent être résolues de manière exacte. En conséquence, un certain nombre d'approximations s'imposent pour remédier à cet obstacle.

I.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Ayant comme objectif de simplifier l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer [7] stipule que les noyaux possèdent une masse beaucoup plus importante que celle des électrons. Ainsi, leur mouvement est considéré comme étant très lent par rapport à celui des électrons. Ainsi, seul le comportement des électrons dans une molécule est pris en compte en supposant que les noyaux occupent des positions fixes dans l'espace (positions qui ne sont pas forcément les positions d'équilibre). Cette hypothèse implique que : l'énergie cinétique des noyaux est négligée et le terme d'interaction entre noyaux est constante.

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation multiélectronique de Schrödinger en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater : c'est le cas de la méthode Hartree-Fock (HF).

La théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Density Functional Theory) fournit une méthode alternative en considérant comme entité de base, pour la description du système, la densité électronique.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit :

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}$$

H_{el} : Hamiltonien électronique (sans spin) n'est autre que l'hamiltonien total sans les deux termes relatifs à l'énergie cinétique des noyaux et répulsion nucléaire.

L'hamiltonien total du système s'écrit :

$$H = H_{el} + V_{NN}$$

V_{NN} : Terme de répulsion entre les noyaux.

Cette supposition implique que le terme V_{NN} peut être considéré comme constant. En conséquence, l'énergie totale calculée, pour des positions fixes des noyaux, s'écrit :

$$E = E_{el} + V_{NN}$$

I.2.3 Approximation orbitalaire

L'approximation orbitale est valable pour un système de particules indépendantes. Elle consiste à écrire la fonction d'onde multiélectronique Ψ sous la forme d'un produit de fonctions d'ondes monoélectroniques $\psi_i(\mathbf{i})$ (associées aux électrons i) dénommées orbitales moléculaires (OM).

$$\Psi = \psi_1(\mathbf{1}) \psi_2(\mathbf{2}) \psi_3(\mathbf{3}) \dots \dots \psi_n(\mathbf{n})$$

Cependant, pour décrire complètement la distribution des électrons, les coordonnées de spin doivent être introduites. Le produit d'une fonction d'onde spatiale (OM) et d'une fonction de spin $\eta(\mathbf{i})$ est appelé spin-orbitale :

$$\chi(\mathbf{i}) = \psi(\mathbf{i})\eta(\mathbf{i})$$

$(\mathbf{i}) = \alpha(\mathbf{i})$ ou $\beta(\mathbf{i})$ est l'une des deux fonctions de spin accessible à un électron.

Par conséquent, pour un système ayant n électrons, la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit des spin-orbitales :

$$\Psi = \chi(\mathbf{1})\chi_2(\mathbf{2})\chi_3(\mathbf{3}) \dots \dots \chi_n(\mathbf{n})$$

Cette fonction d'onde ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. Elle doit satisfaire le principe de Pauli [8] qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont inter-changées, la fonction d'onde doit changer de signe. Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, la fonction d'onde est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater [9] :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \chi^1(1) & \chi^2(1) & \dots & \chi^n(1) \\ \chi^1(2) & \chi^2(2) & \dots & \chi^n(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \chi^1(n) & \chi^2(n) & \dots & \chi^n(n) \end{bmatrix}$$

Où :

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est le facteur de normalisation.

1.2.4 Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)

L'approximation CLOA consiste à exprimer la fonction monoélectronique ψ_μ comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées sur les atomes de l'édifice moléculaire :

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Avec :

ψ : fonction (avec un indice latin) relative aux orbitales moléculaires (OM).

ϕ : fonction (avec un indice grec) servent à définir les orbitales atomiques (AO).

En utilisant le formalisme CLOA, La recherche des coefficients $c_{\mu i}$ qui minimisent l'énergie électronique E implique l'écriture de l'équation précédente sous la forme des équations de Roothaan-Hall [10] :

$$\sum_{\mu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i}$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\left(\frac{\mu\nu}{\lambda\sigma} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu\sigma}{\lambda\nu} \right) \right]$$

Avec :

$S_{\mu\nu}$: élément de la matrice de recouvrement,

$F_{\mu\nu}$: élément de la matrice de Fock,

$H_{\mu\nu}$: élément de la matrice associée à l'hamiltonien de cœur,

$P_{\lambda\sigma}$: un élément de la matrice densité définie par : $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum c_{\lambda i} c_{\sigma i}$

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$ et $(\mu\sigma|\lambda\nu)$: intégrales biélectroniques provenant respectivement des termes coulombien et d'échange définis précédemment :

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int_{(1)} \int_{(2)} \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Cependant, l'énergie obtenue dans le cadre des équations de Roothaan-Hall est égale à l'énergie de Hartree Fock dans le cas où la base de fonctions utilisée est infinie.

I.3 Méthodes de calcul

I.3.1 Méthodes empiriques

Parmi les méthodes empiriques, c'est-à-dire non quantique, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire classique sont les plus utilisées. La première est une méthode d'analyse conformationnelle basée sur l'utilisation de champs de forces empiriques et la minimisation d'énergie. Elle permet de décrire l'énergie en fonction des coordonnées atomiques et de chercher des minima de l'énergie correspondant à des conformères stables [11,12].

Toutefois, elle ne permet pas de décrire l'énergie en fonction du temps et de la température (entropie, énergie libre) et de franchir des barrières énergétiques. La dynamique moléculaire classique a pour but de calculer les mouvements des molécules, le plus souvent à partir des énergies de la mécanique moléculaire, en appliquant les lois de la mécanique classique. Elle permet de simuler l'évolution des systèmes dans le temps [13,14].

I.3.2 Méthodes semi-empiriques

Le terme latin *ab initio* signifie – depuis le début-. Il désigne les calculs qui dérivent des principes théoriques (calculs de mécanique quantique approchés) sans prendre en considération les données expérimentales. Les calculs *ab initio* au niveau Hartree-Fock, et surtout post Hartree-Fock, sont très demandeurs en temps de calcul. Ce temps augmente rapidement avec le nombre d'atomes, ou plus exactement avec le nombre de fonctions de base. En réponse à ce problème les méthodes semi-empiriques ont été développées [15,16].

Ces dernières réduisent de manière importante le nombre des intégrales à calculer tout en utilisant, en compensation, des données tirées de l'expérience et sont fondées sur les approximations suivantes :

1. Seuls les orbitales de la couche de valence, représentées par des orbitales de Slater, sont utilisées,
2. Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF,
3. Toutes les intégrales bioélectroniques, à trois ou quatre centres, sont supposées nulles. De plus, selon la nature de la méthode utilisée, certaines intégrales bioélectroniques à un ou deuxcentres sont également négligées,
4. Les termes non-diagonaux de la matrice de l'hamiltonien de cœur, supposés proportionnels à l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques concernées, sont déterminés au moyende relations empiriques,
5. La plupart des intégrales mono- ou bioélectroniques à un centre sont (souvent) estimées à partir des données collectées des spectres électroniques expérimentaux.

Parmi les méthodes semi-empiriques existantes, il y figure les méthodes de type NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [17] comme AM1 [18] ou PM3 [19,20].

A ce stade, toutes les intégrales faisant intervenir le recouvrement différentiel de deux orbitales centrées sur deux atomes différents sont négligées. En parallèle, dans la méthode CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) les recouvrements différentiels sont complètement négligés [21].

I.4 Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la fonction d'onde

I.4.1 Méthode Hartree-Fock (HF)

Une caractéristique fondamentale de l'hamiltonien électronique est de contenir un terme biélectronique (terme représentant l'interaction de chaque électron avec les autres électrons). La théorie HF utilise le principe variationnel. Elle stipule que :

L'énergie calculée pour un état électronique donné d'un système (décrit par une fonction d'onde ψ quelconque) est toujours supérieure à l'énergie obtenue pour ce même état en utilisant une fonction d'onde solution de l'équation de Schrodinger.

I.4.1a Equations de Hartree-Fock

Ayant une fonction d'onde ψ sous la forme d'un déterminant de Slater, l'équation à résoudre pour calculer l'énergie électronique E correspondante est de la forme :

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \chi_i(\mathbf{1}) | H^c(\mathbf{1}) | \chi_i(\mathbf{1}) \rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{i-1} [\langle \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2}) \rangle - \langle \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(\mathbf{2}) \chi_j(\mathbf{1}) \rangle]$$

La résolution de cette équation s'appuie sur le principe variationnel ou il est question de trouver les meilleures spin-orbitales, et par conséquent les meilleures orbitales moléculaires qui rendant l'énergie électronique E la plus basse possible [22,23]. A savoir que, ces orbitales correspondant au minimum de l'énergie E doivent vérifier que toute modification apportée à une orbitale quelconque (modification ne touchant ni la norme ni l'orthogonalité aux autres orbitales) n'entraîne pas de variation de l'énergie E .

Cette condition impose aux orbitales d'être fonctions propres d'un opérateur F appelé opérateur de Fock. Les équations de Hartree-Fock [22,23] correspondantes déterminent ces orbitales:

$$F(\mathbf{1})\psi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{1})$$

ε_i est l'énergie de l'orbitale ψ_i .

Avec :

$$F(\mathbf{1}) = H^c(\mathbf{1}) + \sum_i J_i(\mathbf{1}) - K_i(\mathbf{1})$$

J_i : opérateur coulombien

K_i : opérateur d'échange

I.4.2 Procédure du champ auto-cohérent SCF (Self Consistent Field)

Les équations précédentes d'Hartree-Fock sont couplées car la définition des opérateurs J_i et K_i nécessite la connaissance des spin-orbitales solution de l'équation

$$F(\mathbf{1})\psi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{1})$$

Pour surmonter ce problème, ces équations sont résolues d'une manière itérative. Une telle procédure porte le nom de méthode du champ auto-cohérent ou SCF. Cette méthode est basée sur un choix initial des spin-orbitales, donc d'une matrice densité P . Ensuite, la résolution des équations de Hartree-Fock donne un ensemble de spin-orbitales qui vont à leur tour servir à définir de nouveaux opérateurs. Cette procédure est à répéter jusqu'à ce la nouvelle matrice densité P soit la même que la précédente (cohérence interne atteinte) en tenant compte d'un seuil de convergence préfixé.

I.4.3 Méthodes post Hartree-Fock

La théorie Hartree-Fock néglige l'énergie de corrélation des électrons. D'après Lowdin [24], l'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock avec une base infinie (limite HF) et l'énergie exacte non-relativiste du système :

$$E_{corr} = E_{HF}^{\infty} - E$$

Deux grandes catégories de méthodes, permettant la prise en compte au moins partielle des effets de corrélation électronique, existent actuellement :

- Les méthodes à référence unique,
- Les méthodes multi-référencées.

I.4.4 Approche perturbative Moller-Plesset

La théorie de la perturbation de Moller-Plesset est l'une des premières théories utilisées pour introduire un certain degré de corrélation électronique. Bien avant que les méthodes DFT soient répondues, la méthode MP2 était l'une des manières à améliorer les calculs HF.

Dans la méthode des perturbations de Moller-Plesset [25], la corrélation électronique est vue comme une perturbation de l'hamiltonien électronique total construit à partir de la somme des opérateurs de Fock:

$$H_T = H_0 + V$$

Où

H0 : le terme d'ordre zéro, construit à partir de la somme des opérateurs de Fock et dont les fonctions propres sont les solutions Hartee-Fock,

V : représente la perturbation due à la corrélation électronique.

Il est important de mentionner que :

- L'énergie d'ordre zéro est égale à la somme des énergies orbitales,
- L'énergie d'ordre 1 est l'énergie Hartree-Fock.

Dans la pratique, les méthodes de Moller-Plesset à l'ordre 2 (MP2) ou à l'ordre 4 (MP4) sont les plus utilisées. Cependant, cette approche n'est valable que si la fonction d'onde d'ordre zéro est déjà une bonne approximation de la fonction d'onde exacte. Si cette méthode peut correctement modéliser une grande variété de systèmes et les géométries optimisées par MP2 sont précises, il existe des cas où la méthode MP2 ne donne pas de solution satisfaisante. En conclusion, plus la structure électronique d'un système est inhabituelle, tel que dans les composés hybrides, plus le niveau de théorie nécessaire pour le modéliser est élevé.

1.4.5 Méthodes d'interaction de configuration (IC)

Une fonction d'onde en interaction de configuration est construite à partir de la fonction d'onde d'HF à laquelle s'ajoutent des déterminants, issus du passage d'électrons des orbitales occupées vers les orbitales vides. Les calculs IC sont classés selon le nombre d'excitations utilisées pour construire chaque déterminant de Slater. Le ICS est le calcul à excitation simple ou un seul électron est déplacé pour chaque déterminant et fournit une approximation des états excités de la molécule (sans modification de l'énergie de l'état fondamental). Les calculs à simple et double excitation (ICSD) donnent une énergie du niveau fondamental corrigée pour prendre en compte la corrélation.

Considérons une fonction d'onde Hartree Fock HF initiale ψ_0 de multiplicité définie et décrivant l'état d'un système. L'idée de base de la méthode IC est de représenter la fonction d'onde totale sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants ψ_a^r , ψ_{ab}^{rs} ... orthogonaux entre eux, orthogonaux à ψ_0 et de même multiplicité de spin que ψ_0 :

$$\psi_{IC} = c_0 \psi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \psi_a^r + \sum_{a<b, r<s} c_{ab}^{rs} \psi_{ab}^{rs} + \sum_{a<b<c, r<s<t} c_{abc}^{rst} \psi_{abc}^{rst}$$

Ces déterminants sont obtenus en remplaçant dans ψ_0 une ou plusieurs spin-orbitales occupées χ_a, χ_b ... par une ou plusieurs spin-orbitales virtuelles χ_r, χ_s ... portant le nom de configurations : mono, bi, tri.... excitées.

Les coefficients ainsi que l'énergie sont calculés en s'appuyant sur le principe variationnel.

Ce principe consiste à construire la matrice d'interaction de configuration $\langle \Psi_{IC} | H | \Psi_{IC} \rangle$ et à trouver les valeurs propres de cette matrice. La valeur propre la plus basse représente la limite supérieure de l'énergie de l'état fondamental tandis que les autres valeurs sont des limites supérieures des énergies des états excités du système.

Dans le cas où la fonction d'onde Ψ_{IC} prend en compte la totalité des déterminants, pouvant être construits à partir des excitations multiples dans Ψ_0 , on parle d'interaction de configuration complète (Full CI). En conclusion, l'utilisation d'une base complète donne les propriétés exactes du système étudié.

Des théorèmes permettent de s'affranchir du calcul de certains éléments de la matrice d'interaction de configurations. En revanche, le théorème de Brillouin [26] établit qu'il n'existe aucun couplage direct entre la fonction d'onde Ψ_0 et les déterminants issus des excitations simples. De plus, l'ensemble des éléments $\langle \Psi_{\mathbf{a}} | H | \Psi_{\mathbf{b}} \rangle$ de la matrice, pour lesquels les déterminants $\Psi_{\mathbf{a}}$ et $\Psi_{\mathbf{b}}$ diffèrent par plus de deux spin-orbitales sont nuls [27].

I.5 Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la densité électronique (DFT)

Une fonctionnelle est un objet mathématique qui renvoie un scalaire à partir d'une fonction ; plus simple, une fonctionnelle est fonction de fonction.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn [28] qui stipule :

- L'énergie d'un système dans son état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$,
- Que toute densité $\rho'(\mathbf{r})$, autre que la densité réelle, conduit nécessairement à une énergie supérieure.

Ainsi, contrairement aux méthodes décrites précédemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité ne consiste pas à chercher une fonction d'onde complexe Ψ à $3N$ -dimensions, décrivant le système à étudier, mais à chercher plutôt une simple fonction à trois dimensions : la densité électronique totale ρ [29,30]. Ainsi, l'énergie d'une molécule peut être déterminée de la densité électronique au lieu d'une fonction d'onde.

I.5.1 Equations de Kohn-Sham (KS)

Une application pratique de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée par Kohn et Sham en formulant une méthode similaire à la méthode HF. Kohn et Sham [31] approche dans leurs travaux que, dans un système moléculaire, les équations qui permettent d'obtenir la densité électronique totale proviennent de l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ qui s'écrit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

- L'énergie électrostatique classique $U[\rho(\mathbf{r})]$ représente la somme des attractions électron-noyau et des répulsions électron-électron :

$$U[\rho(\mathbf{r})] = -\sum_A \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

Le deuxième terme $T[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie cinétique d'un système de même densité $\rho(\mathbf{r})$ mais dans lequel les électrons n'interagiraient pas entre eux.

- Le terme final $Exc[\rho(\mathbf{r})]$ contient à la fois les contributions de l'échange et de la corrélation électronique à l'énergie et la différence entre le terme $T[\rho(\mathbf{r})]$ et la vraie énergie cinétique électronique du système.

Suivant Kohn et Sham, la densité électronique d'un système à N électrons, contenant N^α électrons de spin haut et N^β électrons de spin bas, peut être exprimée comme la somme des carrés des modules d'orbitales moléculaires orthonormales entre elles et occupées par un seul électron. Ces orbitales moléculaires sont appelées orbitales moléculaires de Kohn-Sham.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_i^\alpha} |\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2 + \sum_i^{N_i^\beta} |\psi_i^\beta(\mathbf{r})|^2$$

Ainsi, l'énergie cinétique $T[\rho(\mathbf{r})]$ s'écrit :

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_i^{N_i^\sigma} \int \psi_i^\sigma \frac{-\Delta}{2} \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Sachant que la fonctionnelle énergie est minimisée selon la densité de l'état fondamental (\mathbf{r}), la fonctionnelle énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ doit être stationnaire par rapport à n'importe quelle variation de l'une ou l'autre des densités de spin, soit :

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\beta(\mathbf{r})} = \mathbf{0}$$

Cette condition conduit aux équations de Kohn-Sham relatives à un électron :

$$\left\{ \frac{\Delta}{2} - \left(\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) + \int \frac{\rho'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} \right\} \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i^\alpha(\mathbf{r})$$

Avec $\sigma = \alpha$ ou β , ces équations sont résolues de manière auto-cohérente, comme dans le cas des équations de Hartree-Fock.

A partir d'une densité électronique initiale, les équations de Kohn-Sham sont construites et leur résolution aboutit à un jeu de spin-orbitales de Kohn-Sham, $\psi_i^\alpha(\mathbf{r})$, qui est utilisé pour

générer un nouveau jeu de densité de spin totale $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ et $\rho^\beta(\mathbf{r})$. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le système ait atteint sa cohérence interne.

I.5.2 Les fonctionnelles énergies d'échange et corrélation

Selon l'approximation utilisée, Il existe différentes classes de fonctionnelles énergies d'échange et corrélation.

I.5.2a Les fonctionnelles locales (LDA)

Ces fonctionnelles permettent de dériver des expressions approchées tirées de la théorie du gaz d'électrons de densité uniforme. Dans le cas des systèmes réels où la densité n'est pas uniforme, cette approximation n'est que localement valable et les fonctionnelles (S, X_α , VMN) [32,33] ne sont plus guère utilisées toutes seules. Elles s'appuient uniquement sur la densité électronique.

I.5.2b Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA)

Ces fonctionnelles corrigent les défauts des fonctionnelles locales. Elles permettent de représenter les régions de grande fluctuation et, de ce fait, elles prennent en compte, en plus, le gradient de la densité électronique. Les fonctionnelles les plus employées sont: Becke88, PW91, P86 et LYP [34, 35,36,37].

I.5.2c Les fonctionnelles hybrides

Dans ces fonctionnelles, on introduit un certain pourcentage de l'échange exact calculable tel qu'en théorie HF. Becke a proposé l'expression suivante de l'énergie d'échange et de corrélation, qualifiée d'hybride car elle prend en compte l'énergie d'échange exact HF ainsi que l'énergie d'échange et de corrélation DFT [38] :

$$E_{\text{hybride}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}}$$

Les paramètres c_{HF} et c_{DFT} étant des constantes à déterminer. La fonctionnelle hybride la plus populaire est connue sous le nom de B3LYP. Elle est proposée par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désignés par B3 [39] et fait appel à l'approximation B88 pour l'échange et celle de Lee, Yang et Parr (LYP) pour la corrélation. Elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires organiques et aussi de métaux de transition et de ligands [37,40].

A leurs tours, ces fonctionnelles traitent la partie échange de la fonctionnelle comme un mélange d'échange Hartree-Fock et d'échange DFT. La partie corrélation reste purement DFT. Elles permettent d'avoir une meilleure représentation énergétique de l'énergie d'échange-corrélation. Les meilleures fonctionnelles, à l'heure actuelle sont des fonctionnelles hybrides. L'approche DFT possède l'avantage d'introduire les effets de la corrélation électronique à un coût moindre par rapport aux méthodes *ab initio* traditionnelles. Cependant, les résultats

obtenus en DFT sont très dépendants des systèmes étudiés et de la qualité de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée. Il est souvent nécessaire d'appuyer des calculs DFT par des calculs de type MP2 ou autre, quand cela est possible, afin de valider les résultats.

La DFT étant plus récente que les méthodes ab-initio, il est impératif de faire des calculs préliminaires sur des systèmes tests avant de l'appliquer à un système inconnu car une meilleure base n'entraîne pas nécessairement un meilleur résultat.

I.6 Prise en compte de l'effet du solvant : La méthode dite du continuum

La possibilité d'intégrer les effets dus au solvant pour le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques reste un défi en chimie quantique. Ce rajout implique l'intervention de la mécanique statistique et donc l'ajout de difficultés d'ordre supérieur.

La majorité des réactions chimiques et biologiques ont cependant lieu en solution, et le désir du chimiste théoricien est donc de pouvoir posséder et utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant.

L'idée de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant en plaçant le soluté dans une cavité de taille définie date des travaux de Kirkwood [41] et Onsager sur les effets de la solvation sur les molécules polaires [42]. A partir de l'équation de Poisson, et sous certaines conditions limites, plusieurs modèles ont été par la suite proposés [43.44].

Dans cette approche le soluté, traité de manière quantique, est placé dans une cavité entourée du solvant considéré comme un continuum. Ce modèle de continuum simple est le "modèle de la cavité d'Onsager", souvent dénommé "modèle SCRF", pour "Self Consistent Reaction Field".

Les modèles de type "continuum" impliquent toute sorte de formes de cavité contenant le soluté, et le solvant se trouvant en-dehors est traité comme un milieu continu, caractérisé par quelques-unes seulement de ses propriétés comme sa constante diélectrique, par exemple. Le champ électrique produit par les particules chargées comprenant le soluté interagit alors avec ce milieu, produisant une polarisation, ce qui se reflète sur les fonctions d'onde du soluté.

Le modèle de solvant selon Onsager est implémenté en standard dans les programmes comme Gaussian en utilisant les particularités suivantes :

- Utilisation d'une cavité sphérique,
- Le potentiel électrostatique du soluté est représenté par sa charge (dans le cas d'un ion) ou par son moment dipolaire.

D'autres méthodes ont été développées avec des cavités sphériques plus proches de la réalité (une surface découpée en mosaïque constituée de petits polygones à courbure sphérique). Ainsi, L'interaction électrostatique entre le soluté et le solvant est dans ce cas décrite par un

ensemble de charges ponctuelles, placées au centre de chaque petit élément de surface. Ce modèle permet une description plus précise de la cavité en ce qui concerne l'énergie résultant de l'interaction électrostatique entre le soluté et le milieu environnant.

Parmi ces méthodes il y a : la méthode PCM "Polarizable Continuum Model" [44,45], la méthode COSMO-PCM (CPCM) basée sur l'implémentation du Conductorlike Screening Model (COSMO) [43,44]. Dans le modèle COSMO, des charges de polarisation apparaissent aussi à la surface de la cavité. Mais, celles-ci sont définies de manière à annuler sur la surface le potentiel électrostatique total. C'est cette condition limite qui fait l'originalité et la simplicité de ce modèle.

Ces modèles ont cependant de nombreuses limitations ; l'une des plus importantes est qu'ils ne permettent pas de tenir compte de l'aspect dynamique des effets entre le soluté et le solvant (liaisons hydrogène, par exemple). Malgré cela, ces méthodes de solvation peuvent être utilisées afin d'améliorer les énergies et les géométries des espèces chimiques intervenant dans les mécanismes réactionnels [46, 47].

I.7. L'analyse NBO

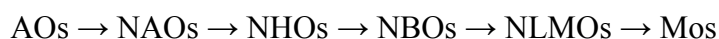
L'analyse NBO est une théorie qui permet d'étudier les effets d'hybridation et de covalence des fonctions d'ondes polyatomiques. Il fournit la distribution de la densité électronique sur les atomes et les liaisons et offre la structure de Lewis la plus naturelle [48,49].

Plus précisément, les orbitales NBO formées sont un ensemble d'orbitales orthonormées situés à une « occupation maximale ».

Tous les paramètres de ces NBO (coefficients de polarisation, compositions atomiques hybrides, etc.) sont mathématiquement choisis pour décrire la densité totale à n électrons [50]. L'analyse NBO est un outil très efficace pour comprendre plusieurs concepts [51], on peut citer comme exemple : les structures de Lewis, la densité électronique, les ordres de liaison, l'hybridation et les interactions donneur-accepteur intermoléculaires ou intramoléculaires.

L'analyse NBO est une suite de transformations comportant des ensembles naturels atomiques (NAO), hybrides (NHO), de liaisons (NBO) et des ensembles moléculaires (semi-) localisés (NLMO). Tous ces ensembles sont des étapes intermédiaires entre l'ensemble de bases d'orbitales atomiques (OA) et les orbitales moléculaires (OM).

Tous ces ensembles localisés naturels sont complets et orthonormés, capables de décrire la fonction d'onde Ψ .



Le concept d'orbitales naturelle θ_i , introduit par Lowdin est basé sur la diagonalisation de la matrice densité d'une molécule.

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho^{AA} & \rho^{AB} & \rho^{AC} & \dots \\ \rho^{AB} & \rho^{BB} & \rho^{BC} & \dots \\ \rho^{AC} & \rho^{BC} & \rho^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Par exemple, les orbitales naturelles atomiques $\{\theta_A\}$ de l'atome A diagonalisent le bloc ρ^{AA} . La diagonalisation nous permet d'obtenir les vecteurs propres qui construiront les NAOs et les valeurs propres qui représentent les populations de ces orbitales.

L'occupation de $\{\theta_i\}$ est maximale d'où le terme « orbitale naturelle ».

Mathématiquement, les NAOs sont considérées comme des orbitaux propres de l'équation suivante :

$$\hat{\rho}\theta_i = n_i\theta_i$$

Où : l'opérateur associé à la densité électronique et $n_i = \langle \theta_i | \hat{\rho} | \theta_i \rangle$ représente l'occupation des orbitales naturelles θ_i .

Conformément au modèle de la liaison simple chaque orbitale NBO σ_{AB} (liante) peut être écrite comme une combinaison de deux orbitales de valence hybrides des atomes A et B.

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$$

c_A et c_B sont des coefficients de polarisation ($|c_A|^2 + |c_B|^2 = 1$).

Chaque NBO est associée à une orbitale NBO antiliante σ^*_{AB}

$$\sigma^*_{AB} = c_A h_A - c_B h_B$$

La construction des orbitales NBOs des orbitales NAOs sur les atomes A et B ressemble au principe de l'hybridation classique. Les orbitales NBO σ_{AB} de type « Lewis » (donneur) sont ainsi complétées par les orbitales NBO σ^*_{AB} (accepteurs) de type « non-Lewis » qui sont vides dans le modèle de la structure de Lewis. Des faibles occupations de ces orbitales NBO antiliantes créent des écarts par rapport au modèle de la structure de Lewis, d'où les effets de délocalisation. La stabilisation énergétique due à une telle interaction donneur-accepteur $\sigma \rightarrow \sigma^*$ peut être estimée par la théorie de perturbation à second ordre selon

l'équation suivante :

$$E_{i \rightarrow j}^{(2)} = -n_i \frac{\langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

F est l'opérateur de Fock ou Kohn-Sham

$$\epsilon_i = \langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_i \rangle ; \quad \epsilon_j = \langle \sigma_j^* | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle$$

ϵ_i et ϵ_j^* sont les énergies de l'orbitale NBO liante (donneur) et antiliante (accepteur) respectivement. Un tel calcul, nous permet de comprendre le transfert de charge entre les orbitales NBO occupés de type Lewis (donneurs) et les NBO non occupés de type non Lewis (accepteurs) dans la molécule. En d'autres termes cette énergie nous permet d'estimer les interactions hyperconjugatives, les interactions intramoléculaires et intermoléculaires.

Après chaque perturbation $\sigma_i \rightarrow \sigma_j^*$, la procédure NLMO conduit simultanément à des ensembles d'OM localisées remplis et vides. La procédure NLMO est utilisée pour comparer le transfert de charge entre les NBOs dans une molécule ou d'une molécule à une autre.

Généralement, chaque NLMO Ω peut être exprimée comme une combinaison linéaire des NBO de type Lewis σ_i (avec un coefficient $c_{ii} \approx 1$) et les contributions résiduelles des NBO non Lewis σ_j^* (avec un coefficient $c_{jj} \approx 0$) selon l'équation suivante :

$$\Omega_i = c_{ii} \sigma_i + \sum_j c_{ij} \sigma_j^*$$

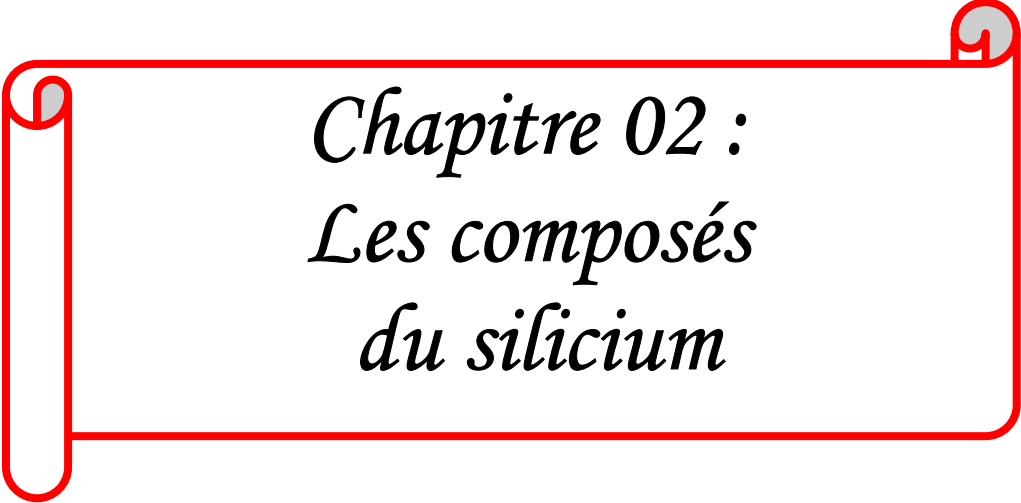
Outre les calculs d'énergie $E(2)$, les NLMO apportent ainsi une preuve supplémentaire des effets de délocalisation intermoléculaire ou intramoléculaire.

Il est à noter malgré que le lien étroit entre ces NLMO avec les concepts de structure chimique, il est important de reconnaître qu'un déterminant Slater des NLMO doublement occupés est équivalent à la fonction d'onde d'une OM ordinaire.

Références

1. Rivai, J. L. *Eléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*, Inter Editions : Paris, CNRS Editions ed. ; 1994.
2. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*., McGraw-HILL : New York, 1989.
3. McWeeny, R.; Sutcliffe, B. T. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*,.Academie Press: London and New York, 1969.
4. Atkins, P. W. *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press: Oxford, 1983.
5. ValérienForquet, Doctorat de l'université Claude Bernard Lyon1, spécialité chimie, 2014, France.
6. Schrodinger, E. *Ann. Phys.* 1926, 79, 361.
7. Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik.* 1927,84,457-84.
8. Pauli, W. *Z. Physik* 1925, 31, 765.
9. Slater, J. *Phys. Rev.* 1929, 34, 1293.
10. Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* 1951,23,69-89.
11. Leach, A. R. *Molecular Modelling. Principles and Applications*, Longman 1996.
12. Atkins, P. W. *Chimie Physique*, De Boeck Université 2000.
13. Vidal, B. *Chimie quantique : de l'atome à la théorie de Hückel*, Masson 1993.
14. Leila Sadr-arani, thèse de l'université Claude Bernard Lyon1,2014.
15. Stewart, I. P. *Review in Computational Chernistry*. In , Vol. 1 ; K.B. Lipkowitzand D.B. Boyd ed., VCH: New York, 1990; Chapter 2, pages 45-81.
16. Zerner, M. C. *Review in Computational Chernistry*. In; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd ed., VCH : New York, 1991; Chapter 8, pages 313-365.
17. Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* 1965,43, S129.
18. Dewar, M. J. S.; Zoehisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*1985, 107,3902.
19. Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* 1989, 10,221.
20. Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* 1989, 12,320-341.
21. Pople, I. A.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* 1966,44,3289-3296.
22. Hartree, D. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928,24, 89-110.
23. Fock, V. *Z. Physik* 1930,61, 126.
24. Lowdin, P. O. *Adv. Chem. Phys.* 1959,2,207.
25. Muller, C.;Plesset, M. S. *Phys. Rev.* 1934,46,618-622.
26. Brillouin, L. *Actualités Sei. Ind.* 1933, 71,.

27. Pople, J. A.; Seeger, R.; Krishnan, R. *Int. J. Quantum Chem.* 1977, 11, 149.
28. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* 1964, 136, B864-b871.
29. St-Amant, A. In *Review in Computational Chemistry*. In , Vol. 7; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd ed., VCH : New York, 1996.
30. Kohn, W. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12974.
31. Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev* 1965, 140, A1133-A1138.
32. Slater, J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solides*, volume 4 McGraw-Hill:New York,1974. 185.
33. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *J. Cano Phys.* 1980,58, 1200.
34. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 1988,38,3098-3100.
35. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* 1992, 46, 6671.
36. Perdew, J. P.; Yang, W. *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.
37. Lee, c.; Yang, W.; Parr, R G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
38. Boucekkine, G. *méthodes de la chimie quantique*, Edition TI, AF6050 2007.
39. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical review B* 1988, 37, 785.
40. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993,98,5648-5652.
41. Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* 1934,2,351.
42. Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 1486.
43. Baldrige, K.; Klamt, A. *J. Chem. Phys.* 1997, 106,6622.
44. Cossi, M.; Mennucci, B.; Pitarch, J.; Tomasi, J. *J. Comput. Chem.* 1998, 19, 833.
45. Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* 1981,55,117-129.
46. Barone, V.;Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 1995-2001.
47. Asma Aloui, thèse de l'université Claude Bernard lyon1, 2010.
48. A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *Journal of Chemical Physics*, 1985, 83, 746.
49. *Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptorperspective/Cambridge University Press*, F. Weinhold, C. R. Landis, 2005.
50. E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *Journal of computational chemistry*, 2013, 34, 1437.
51. *Encyclopedia of computational chemistry*, F. Weinhold, 2003.

A decorative red border that resembles a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side. The text is centered within this border.

Chapitre 02 :
Les composés
du silicium

II. INTRODUCTION

Le silicium, en tant que l'homologue le plus lourd du carbone, est très commun dans la plupart des cas de ses composés. Ceci est largement reflété par la chimie des silicates [1].

Dans ces composés naturels, les atomes de silicium sont presque exclusivement trouvés dans la coordination SiO₄. La situation est similaire pour les solides synthétiques, tels que les armatures de type zéolite [2]. Ceci est également valable pour les halogénures de silicium moléculaire, les hydrures et les métaux organiques ainsi que des composés organométalliques du silicium [3, 4].

La chimie de l'hypercoordination des composés de silicium hypervalent a été dévoilée dans plusieurs publications. Ces références ont fourni des aperçus généraux dans les années 1960 [5, 6],

Plus récemment, c'est-à-dire depuis l'année 2000, des articles de synthèse supplémentaires ont été publiés, certains sont de nature générale couvrant la plupart des classes de composés de silicium moléculaire à haute coordination [7].

Beaucoup d'autres ces nouvelles revues sont axées sur certains sujets plus spécifiques, c'est-à-dire des groupes de composés tels que des dérivés d'organosilicium contenant des hétérocycles azotés [8], composés de silicium (IV) à coordination supérieure avec des unités SiO₅ et SiO₆ [9], silicium (IV) complexes avec des unités SiO₂N₄, composés zwitterioniques avec atomes de silicium pentacoordonnés [10], applications de composés de silicium à coordination supérieure en tant que site réactif dans la synthèse organique (stéréosélective) [11–14], sels ioniques des siliconium pentacoordonnés [15], pentaorganosilicates [16], silatranes et des composés étroitement apparentés [17], complexes de silicium avec des ligands donneurs N–O de

dérivés de l'hydrazine [18, 19] et des halogénures de silicium coordonnés avec des ligands neutres [20]. De plus, une revue est disponible sur le rôle, les propriétés et le futur des fluorosilicates de meilleure coordination qui sont fréquemment utilisés comme additifs pour l'eau potable [21]. Un autre exemple d'une classe de composés contenant du silicium à six coordinations, qui a été largement étudié au cours des dernières décennies, est-ce que les dérivés de la phtalocyanine avec un comportement photosensibilisant qui peut être utilisé pour les thérapies photodynamiques [22] ou comme composants accepteurs d'électrons pour le développement des cellules solaire supramoléculaire [23].

II.1. Le chimiste est le silicium

Lorsqu'on lui parle de silicium, le chimiste pensera à l'élément situé juste en-dessous du carbone dans le tableau périodique. Un chimiste organicien pensera également au groupement protecteur d'alcool, éventuellement, à la silice sur laquelle il purifie ses composés. En quelque sorte, le silicium est à la chimie ce qu'est le « capitaine de soirée » à ses amis : un élément essentiel pour nous amener à bon port (protection, purification) mais que l'on oublie (absent dans la molécule finale). Dans l'introduction qui suit, le silicium retiendra notre attention. Sa place dans la Nature, ses propriétés remarquables ainsi que ses diverses utilisations en chimie seront discutées. Les résultats et conclusions mis en évidence avec l'étude de chacun de ces points nous ont alors amenés à développer ce travail de thèse. Celui-ci consiste à exploiter une facette encore peu connue du silicium, à savoir son utilisation comme bio-isostère du carbone en chimie médicinale. Notre intérêt s'est ainsi porté vers la synthèse d'analogues silylés qui seraient la copie conforme des molécules parentes carbonées, telles que les 10-silastéroïdes. En effet, ces molécules présenteraient très certainement des propriétés intéressantes en chimie

thérapeutique et actuellement aucun de ces composés n'a pu être testé vu l'absence de méthodes dédiées à leur synthèse.

II.2. La place du silicium dans la Nature

La chimie organique, historiquement la chimie de la vie, est maintenant considérée comme la chimie du carbone. Celui-ci, par sa tétravalence, sert d'élément de base aux molécules organiques. Cette importance du carbone peut paraître paradoxale lorsque l'on compare son abondance dans la croûte terrestre (0,09%) à celle d'un autre élément tétravalent autrement plus présent : le silicium. Ce dernier est le second élément le plus abondant (28%) après l'oxygène et aurait donc pu jouer un rôle plus important dans la chimie de la vie. Ainsi, les seules espèces vivantes présentant le silicium comme constituant majeur recensées dans la littérature sont les horta, les mynock, les limaces de l'espace et les trolls appartenant aux univers de Star Trek, Star Wars et Discworld de Terry Pratchett [24]. Le silicium se fait plus discret dans notre univers, ce qui peut s'expliquer par sa forme naturelle, SiO_2 , qui est un solide inerte et peu soluble dans l'eau. En solution aqueuse le silicium est principalement sous la forme d'acide orthosilicique $Si(OH)_4$, forme sous laquelle il va entrer dans le cycle de la vie.

II.3. Le silicium dans la mer

Dans la mer il est un constituant essentiel des diatomées. Ces algues enveloppées par un squelette de silice forment le premier maillon de la chaîne alimentaire marine. Leur croissance et leur développement dépendent directement de la concentration en silicium dissous (DSi) dans l'eau de mer. Cette croissance consomme également du carbone et est responsable de 40% de la séquestration de carbone dans l'océan. Ce phénomène de capture du CO_2 de l'atmosphère par les diatomées de l'océan est appelé « *biological Si*

Chapitre 02 : les composés du silicium ($R-O-Si(CH_3)_3X$)

pump » [25]. Les algues ayant un exosquelette de calcite ne participent pas à ce phénomène.

Dans le monde végétal on trouve une quantité moyenne de silicium dans les plantes de 1 à 3% (dans la matière sèche), voire plus pour certaines espèces comme le riz (10%) [26]. Le silicium a un rôle dans la croissance, et est impliqué dans les phénomènes de résistance mécanique ou aux moisissures et herbivores. Ceci est parfaitement illustré par *lsi1*, un riz mutant qui accumule moins de silicium, celui-ci est par conséquent plus sensible aux parasites et maladies. Cela se traduit par une production de grains dix fois plus faible qu'un plant de riz normal [27].

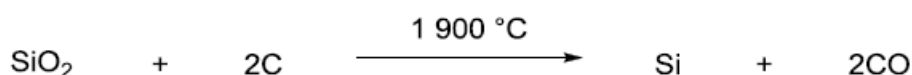
Le même rôle crucial sur la croissance a été observé chez les animaux. Chez la souris et le rat, la concentration en silicium se trouve très élevée au niveau des zones de croissance des os alors que sa concentration est à la limite de la détection dans l'os mature [28] Une étude comparative entre des poulets qui suivaient un régime enrichi ou appauvri en silicium a également été menée. Après 23 jours, il a pu être observé que les poulets suivant le régime enrichi pesaient en moyenne 116 g alors que les poulets suivant le régime appauvri pesaient 76 g. Les os de ces derniers sont plus courts, fins et fragiles, le bec est souple et l'on peut noter l'absence de crête. Les tissus sous-cutanés présentent également une couleur marron-jaune très différente des tissus plus classiques de couleurs blanc-rosé [29]. L'influence de la concentration en silicium dans l'alimentation sur la croissance a également été montrée chez le rat [30].

II.4. Le silicium et l'organisme humain

Chez l'Homme, le silicium n'est pour l'instant pas considéré comme nécessaire. Il est vu comme un élément à l'état de trace dans notre organisme et aucun apport minimal n'est recommandé même si la teneur des aliments en silicium est de plus en plus étudiée. À ce titre, la bière est reconnue comme l'aliment le plus riche en silicium biodisponible. Le silicium est présent dans le corps à hauteur de 7 g, inégalement réparti en fonction des organes. Il se concentre principalement dans les os [31], surtout aux zones de croissance, ainsi que dans les tissus contenant du collagène comme le cartilage, les artères ou la peau [32]. Des récentes études confèrent au silicium un effet bénéfique pour lutter contre l'adsorption d'aluminium, qui pourrait justifier son utilisation préventivement pour lutter contre la maladie d'Alzheimer [33]. Il interagit avec les métaux *in vivo* et va ainsi diminuer la biodisponibilité de l'aluminium et augmenter celle du fer. Il peut également interagir avec des diols. Ces interactions sont faibles (liaisons hydrogènes) et ne sont possibles que dans des milieux basiques (pH=9). Cette contrainte explique le fait qu'aucun organosilane n'ait été isolé à partir d'un organisme vivant. Ainsi de manière générale, les formes prépondérantes du silicium dans la nature sont : la silice SiO₂ et sa forme hydratée Si(OH)₄.

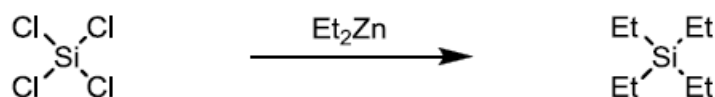
II.5. Le silicium de synthèse

En 1787, et sans en connaître sa nature précise, Lavoisier fut le premier à s'intéresser à la chimie [34] du silicium. Celui-ci avait décrit la silice comme l'oxyde d'un élément chimique encore non-isolé [35]. Berzelius l'isola sous la forme d'un solide amorphe par réduction de fluorure de silane en 1823 [36]. Il fallut attendre 31 ans pour que le premier silicium cristallin soit obtenu grâce au français Deville en 1854. Aujourd'hui le silicium est préparé à partir de silice en présence de carbone à très haute température (Schéma 1).



(Schéma 1)

Le silicium métallique ainsi obtenu a une pureté de 99% et est appelé silicium métallurgique, en raison de son utilisation dans les alliages. Lorsque le silicium est hautement purifié il peut être utilisé comme semi-conducteur dans les panneaux solaires (99,9999%) ou en électronique (99,9999999%). Une fois mis en évidence, la chimie du silicium s'est développée pour conduire à de nouveaux composés autres que les formes oxydées de ce dernier. Ainsi, le premier organosilane a été synthétisé par Friedel et Crafts en 1863 par réaction du diéthylzinc sur du tétrachlorosilane (Schéma 2) [37].



(Schéma 2)

II.6. Le silicium dans le tableau périodique

Le silicium est le deuxième élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène. Dans le tableau périodique, le silicium est l'élément chimique de la 3^{ème} période du groupe 14. Il possède une électronégativité de 1.9 sur l'échelle de Pauling, bien inférieure à celle du carbone (2.55) [38].

Dans le tableau 1, les forces ainsi que les longueurs de liaisons moyennes pour différents composés carbonés et silylés sont reportés. On peut noter que le silicium tend à former des liaisons très fortes avec l'oxygène et le fluor, une propriété à l'origine d'une partie importante de la chimie du silicium.

Tableau 1. Comparaison des forces et longueurs de liaisons entre le carbone et le silicium

Liaison	Force de la liaison (Kcal/mol)	Longueur de liaison (Å)
C-C	83	1.54
Si-C	76	1.89
C-H	99	1.04
Si-H	86	1.48
C-O	86	1.43
Si-O	108	1.63
C-F	116	1.35
Si-F	135	1.60

De par sa configuration électronique (1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p²), le silicium possède comme le carbone 4 électrons de valence et après hybridation peut former 4 liaisons covalentes. Cependant, la capacité du silicium à aller vers des valences supérieures constitue une différence fondamentale avec le carbone. En effet, selon les substituants qui l'entourent, le silicium peut étendre sa sphère de coordination vers la penta- et hexavalence [39].

Contrairement au carbone, qui se trouve sur la période supérieure dans la classification périodique, le silicium peut être pentavalent. Ce sont en générale des espèces chargées que l'on retrouve comme intermédiaires.

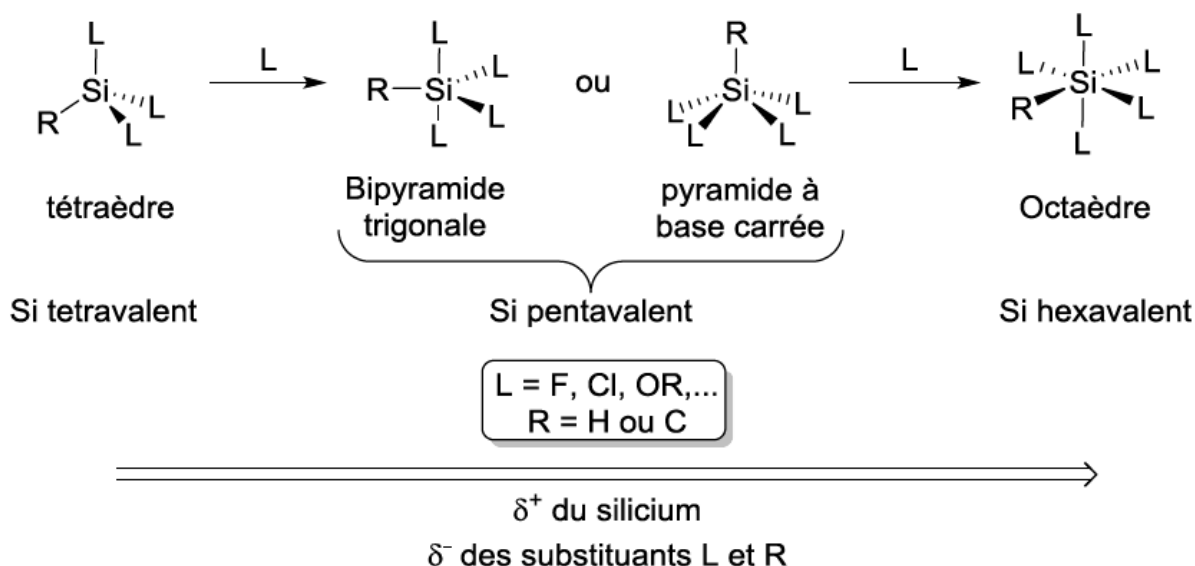


Figure.1. Evolution des propriétés électroniques avec l’hypervalence

II.7. Hypervalence au sein du groupe 14

Les éléments du groupe 14, excepté le carbone, ont la capacité d’étendre leur valence, pour passer d’espèces tétracoordinées « classiques » à des espèces penta ou hexacoordinées.

Le premier facteur gouvernant cette aptitude est un facteur stérique. Le silicium et l’étain sont des éléments plus gros que le carbone, ce qui permet l’approche d’un nucléophile avec une faible répulsion stérique [40].

Les composés hypervalents ont été décrits par Hoffmann comme résultants d’interactions à 3 centres-4 électrons (**Figure.2.**) [41].

Grâce à cette description, il est facile de comprendre l’importance du deuxième facteur, le facteur électronique, qui gouverne l’aptitude des éléments du groupe 14 à étendre leur valence. En effet, la paire d’électrons apportée par le nucléophile doit pouvoir interagir

avec une orbitale vide. Pour les éléments tels que le silicium, le germanium, l'étain et le plomb, l'orbitale vacante σ^* de la liaison E-X (E = Si, Ge, Sn, Pb) est basse en énergie et donc accessible à cette paire électronique, alors que dans l'atome de carbone elle est trop haute en énergie [40].

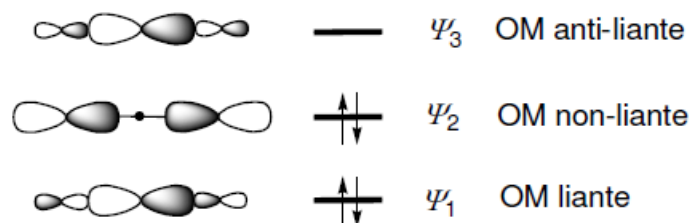


Figure.2. orbitales moléculaires X...E...X impliquées dans une interaction 3c-4e

II.8. Concepts théoriques de l'augmentation du nombre de coordination dans le silicium

Puisqu'une interaction entre deux molécules implique généralement un transfert de charge, elle peut être considérée comme une interaction donneur-accepteur au sens le plus large du mot. La formation de liens de coordination donneur-accepteur entre les accepteurs avec les AO vacantes de base et les donneurs avec des paires d'électrons accessibles sont typiques de la majorité des éléments du système périodique, par exemple, l'atome de silicium.

II.8.1. Participation des orbitales d

La capacité d'acceptation clairement prononcée de l'atome de silicium tétravalent, grâce à laquelle sa couche de valence peut contenir 10 voire 12 électrons, ainsi que des structures similaires de composés d'éléments de la deuxième rangée contenant un centre de coordonnés penta- et hexa-atome et des composés correspondants des métaux de transition est généralement interprété en supposant que le processus de liaison

n'implique pas seulement des OA et p mais des OA 3d vacantes localisés dans la coquille de valence. L'atome de silicium a cinq OA 3d vacants dont la participation peut, en principe, conduire à des penta- et états de coordonnés hexadécimaux. La bipyramide trigonale et la pyramide tétragonale sont les configurations les plus symétriques d'une molécule de SiX₅. La formation de cinq liaisons Si – X dans une bipyramide trigonale nécessite, selon les concepts ci-dessus, la participation de l'OA 3dz, et dans une pyramide carrée l'OA 3dx²-y² (sp³d-hybridation). Dans les deux cas deux ensembles d'orbitales non équivalentes se présentent. Ainsi, les hybridations s^xpd^(1-x) et s^(1-x)p²d^x se produisent pour les positions axiales équatoriales dans une bipyramide trigonale. Dans les complexes de silicium octaédriques, deux OA (dz², dx²-y², symétrie e_g) participent simultanément dans la liaison (hybridation sp³d²). Les orbitales dxy, dyz et dxz avec une symétrie t_{2g} peut être utilisée pour la liaison n avec les orbitales appropriées des substituants. Il a été avancé qu'une interaction supplémentaire donneur-accepteur ce qui augmente le nombre de coordination du groupe principal de deuxième rangé élément implique le continuum des états énergétiques situés au-dessus du potentiel d'ionisation. Bien que la possibilité de participation des AO 3d vacants à la liaison chimique dans les composés d'éléments non-transition a été largement étudié par la chimie quantique, il est désormais possible de se demander si elles contribuent ou non à la formation de la liaisons chimiques ou leur rôle est réduit à un effet d'une polarisation supplémentaire. On doutait que le rôle des OA 3d des éléments de la période III (Si, P, S) augmentent leur nombre de coordination ou en (p-d), une interaction doit être prise en compte. Il a été déclaré, par exemple, que dans certains états des atomes de l'OA 3d des éléments de la Période III étaient si diffus qu'ils ne pouvaient pas participer. Afin de décrire les propriétés physico-chimiques de composés des éléments du groupe IV A,

Chapitre 02 : les composés du silicium (R-O-Si (CH₃)₃X)

l'attention se porte de plus en plus sur les idées de la liaison hypervalente, qui suggère qu'une bonne représentation du premier ordre des structures des espèces SiF₅ peut être construit sans une contribution appréciable des orbitales 3d de silicium.

References

1. Liebau F (1985) Structural chemistry of silicates. Springer-Verlag, Berlin
2. Wragg DS, Morris RE, Burton AW (2008) Chem Mater 20:1561–1570
3. Gmelin's handbook on inorganic chemistry, silicon syst.-no. 15; now available via the database "reaxys" (<https://www.reaxys.com/reaxys/secured/start.do>).
4. Brook MA (2000) Silicon in organic organometallic, and polymer chemistry. Wiley-VCH, Weinheim
5. Beattie IR (1963) Quart Rev 382–405
6. Voronkov MG (1966) Pure Appl Chem 13:35–59
7. Kost D, Kalikhman I (2003) Hypervalent silicon compounds. In: Rappoport Z, Apeloig Y(eds) The chemistry of organic silicon compounds, vol 2. Wiley, Hoboken, Chap. 23, pp.1339–1445
8. Voronkov MG, Trofimova OM, Bolgova Yu I, Chernov NF (2007) Russ Chem Rev 76:825-845
9. Tacke R, Seiler O (2003) Higher-coordinate silicon compounds with SiO₅ and SiO₆ skeletons. In: Jutzi P, Schubert U (eds) Silicon chemistry, Wiley, Weinheim, pp 324–337
10. Tacke R, Pulm M, Wagner B (1999) Adv Organomet Chem 44:221–273
11. Rendler S, Oestreich M (2005) Synthesis 11:1727–1747
12. Benaglia M, Guizzetti S, Pignataro L (2008) Coord Chem Rev 252:492–512
13. Orito Y, Nakajima M (2006) Synthesis 9:1391–1401

14. Sereda O, Tabassum S, Wilhelm R (2010) *Topics Curr Chem* 291:349–393
15. Kalikhman I, Gostevskii B, Sivaramakrishna A, Kost D, Kocher N, Stalke D (2005) Steric effect on the formation, structure, and reactions of pentacoordinate siliconium ion salts. In: Auner N, Weis J (eds) *Organosilicon chemistry VI: from molecules to materials*. Wiley, Weinheim, pp 297–302
16. Couzijn EPA, Slootweg JC, Ehlers AW, Lammertsma K (2009) *Z Anorg Allg Chem* 635:1273–1278
17. Puri JK, Singh R, Chahal VK (2011) *Chem Soc Rev* 40:1791–1840
18. Kost D, Kalikhman I (2004) *Adv Organomet Chem* 50:1–106
19. Kost D, Kalikhman I (2009) *Acc Chem Res* 42:303–314
20. Levason W, Reid G, Zhang W (2011) *Coord Chem Rev* 255:1319–1341
21. Urbansky ET (2002) *Chem Rev* 102:2837–2854
22. Lau JTF, Lo P-C, Fong W-P, Ng DKP (2011) *Chem Eur J* 17:7569–7577
23. Fukuzumi S, Honda T, Ohkubo K, Kojima T (2009) *Dalton Trans* 20:3880–3889
24. Řezanka, T.; Sigler, K. In *Studies in Natural Products Chemistry*; Atta ur, R., Ed.; Elsevier, **2008**; Vol. 35; pp 835-921.
25. Treguer, P.; Pondaven, P. *Nature* **2000**, 406, 358-359.
26. Epstein, E. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, 91, 11-17.
27. Ma, J. F.; Tamai, K.; Yamaji, N.; Mitani, N.; Konishi, S.; Katsuhara, M.; Ishiguro, M.; Murata, Y.; Yano, M. *Nature* **2006**, 440, 688
28. Carlisle, E. M. *Science* **1970**, 167, 279-280.
29. Carlisle, E. M. *Science* **1972**, 178, 619-621.
30. Schwarz, K.; Milne, D. B. *Nature* **1972**, 239, 333-334.
31. Carlisle, E. M. *Science* **1970**, 167, 279-280.

32. Schwarz, K. *PNAS USA* **1973**, 70, 1608-1612.
33. Domingo, J. L.; Gómez, M.; Colomina, M. T. *Nutrition Reviews* **2011**, 69, 41-51.
34. Birchall, J. D. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 351-357.
35. Lavoisier A. *Trait é Él émentaire de Chimie, pr ésent é dans un ordre nouveau et d'après les d écouvertes modernes* (Paris, France: Cuchet, 1789), vol. 1, page 174.
36. Berzelius, J. J. *Annales de Chimie et de Physique*, **27 (1824)** : 337-359.
37. Friedel, C.; Crafts, J. M. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1863**, 127, 28 - 32. 33
38. Yu, X.; Morton, L. A.; Xue, Z. L. *Organometallics* **2004**, 23, 2210.
39. Braunstein, P.; Boag, N. M. *Angew. Chem. ,Int. Ed.* **2001**, 40, 2427.
40. Pierrefixe, S. C. A. H.; Fonseca Guerra, C.; Bickelhaupt, F. M. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 819.
41. Hoffmann, R.; Howell, J. M.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3047.

A decorative red border that resembles a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side. The text is centered within this border.

Chapitre 03 :
Résultats et discussion

III. INTRODUCTION

Les alkoxy-silanes sont un type important de composés organosiliciés [1]. Zhang et coll. ont bien étudié les composés de silicium tétracoordinés et la structure électronique des organosilanes en phase gazeuse et en solution [2]. Auparavant, de nombreuses études ont été menées sur la chimie du silicium et silicium-chlore et ont permis une vaste étude de plusieurs structures [3,4].

Les composés de silicium hypercoordinés ou hypervalents sont une classe d'espèces inorganiques stables telles que SiF_6^{2-} [5-7]. Ils sont d'un grand intérêt, pour les études expérimentales [8,9] et théoriques [10-12]. De plus, la plupart des composés organosiliciés sont généralement faciles à manipuler et à stocker : ils sont thermiquement stables et présentent une faible toxicité [13,14]. Ces caractéristiques font des composés organosiliciés un bon choix de diverses méthodologies de synthèse organique [15,16].

Dans ce travail, et en raison de l'affinité du silicium pour les atomes électronégatifs [17,18]. Le processus de désilylation produit par l'addition d'halogène [19], peut donner les structures intermédiaires : halosiliconates, comme le montre la Figure.9 qui ont été obtenues en introduisant des ions chlorure et bromure dans le centre de silicium de triméthylalkoxy-silanes $\text{RO-Si}(\text{CH}_3)_3$ et le triméthylsilyloxyfurane.

Du fait de la difficulté, voire de l'impossibilité d'isoler et de caractériser expérimentalement ces intermédiaires, ce travail s'appuie sur l'étude théorique qui permet l'investigation de leurs structures et leurs délocalisations de charge, et ce pour les grands objectifs suivants :

- Ces structures peuvent être utilisées dans les études fondamentales de l'hypervalence [20,21] ainsi que dans de nombreuses études théoriques [22,23] et expérimentales [24,25].
- L'effet des substitutions sur les structures pentavalent siliconates n'est pas bien claire [26].

De plus, on s'est concentrés sur l'optimisation de la géométrie au moyen des calculs DFT et de la fonctionnelle B3LYP et par l'utilisation de la base 6-31G (d) comme point de départ pour étudier la structure la plus stable et estimer un grand nombre de propriétés des systèmes intermédiaires. Les géométries optimisées des halosiliconates étudiés adoptent la forme bipyramide trigonale en position (axiale-axiale) pour l'halogène (X) et le groupe alkoxy (O-R). Par ailleurs, l'analyse NBO nous a permis de décrire la délocalisation de la densité électronique en n-donneur (LP), σ -donneur et π -donneur et d'expliquer leur capacité de la formation des liaisons Si-X [27]. La délocalisation de charge de ces intermédiaires et leurs déplacements chimiques ^{29}Si permettent d'explorer l'hypervalence du centre silicium.

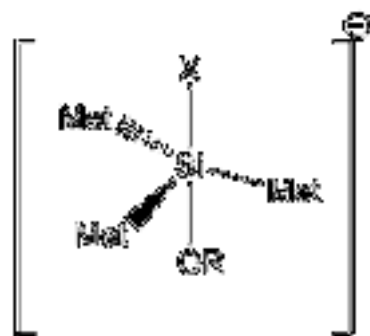


Figure4. Structure des halosilicates (R = Met, Et, ipr, vinyle, aryle et X = Cl-, Br-)

III.1. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

A travers ce chapitre, nous allons décrire les résultats des calculs des halosilicates pentavalents R-O-Si(CH₃)₃X-. Les halotriméthylsilyloxyfuranes (X-TMSOF) sont présentés dans la Section 2. Toutes les structures optimisées sont des minima (nombre de fréquences imaginaires = 0) sur la surface d'énergie potentielle (ESP).

III.2. METHODES DE CALCULS UTILISES

Les calculs ont été effectués au moyen de la théorie DFT au niveau B3LYP / 6-31G (d) [28]. La géométrie de toutes les structures a été complètement optimisée. Les fréquences de vibration IR par le même niveau de calcul ont été obtenues pour caractériser les points stationnaires. La délocalisation de charge a été analysée en utilisant la théorie (NBO) [29]. Les déplacements chimiques RMN ²⁹Si référencés au TMS ont été calculés par la méthode gauge including atomic orbital (GIAO-DFT / B3LYP / 6-31G (d)) [30]. Le logiciel Gaussian09 a été utilisé pour tous les calculs [31].

III.3. STRUCTURE DES HALOSILICATES R-O-Si (CH₃)₃X-

Les calculs d'optimisation de la géométrie des halosilicates fournissent quelques résultats qui sont présentés dans le tableau 1. Le gap d'énergie HOMO-LUMO des structures halosilicates R-O-Si (CH₃)₃X- sont répertoriés dans le Tableau.2.

Chapitre 03 : Résultats et discussion

TABLEAU 2. Énergie totale, fréquences minimales, les écarts $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, le moment dipolaire et la symétrie de R-O-Si (CH₃)₃X-

R-O-Si(CH ₃) ₃ X	R	E (a.u)	$\nu_{\text{Stretching Si-X bond}}$ (cm ⁻¹)	ν_{min} (cm ⁻¹)	Dipole (Debye)	Symmetry	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)
X= Cl-	Me	-984.708	88.28	55.64	11.328	C1	0.21653
	Et	-1024.028	86.08	31.08	13.323	C1	0.21315
	Aryl	-1176.452	74.39	51.80	15.67	Cs	0.25740
	vinyl	-1022.801	90.55	13.40	10.75	C1	0.17751
	Ipr	-1063.345	86.30	18.35	14.479	C1	0.20116
X= Br	Me	-3096.223	78.64	53.98	8.24	C1	0.21053
	Et	-3135.543	75.08	23.37	2.39	C1	0.20714
	Aryl	-3287.977	88.53	13.41	8.36	Cs	0.15066
	vinyl	-3134.316	74.18	46.34	7.56	C1	0.17127
	Ipr	-3174.860	76.02	23.42	11.24	C1	0.19580

Les structures R-O-Si (CH₃)₃Cl- présentent des valeurs approximatives pour les différents substituants R. Cependant, dans la structure RO-Si (CH₃)₃Br- et pour R = Aryl, on observe la plus faible valeur de l'écart énergétique HOMO-LUMO.

Dans le cas de X = Cl- et X = Br-, les structures révèlent une interaction non liée entre X et RO-Si(CH₃)₃, l'halogène s'éloigne du silicium en engendrant des distances Si ----X, leurs valeurs sont listées dans le tableau 2. En outre, la liaison Si-O apparaît est quasiment double, les valeurs sont de 1,70; 1,71; 1,73 et 1,74 Å. les liaisons Si-X montrent des valeurs proches (Tableau.3). L'anion chlorure Cl- et l'anion bromure Br- sont repérés par des grandes valeurs de charges naturelles négatives : -0,941 et -0,925 respectivement.

TABLEAU 3. Charge Naturelle de Si et X-, les liaisons Si-X et Si-O, l'angle Si-O-R

R-O-Si(CH ₃) ₃ X	R	Si-X (Å)	Si-O (Å)	Si-O-R (°)	X-	Si
X= Cl-	Me	3.89	1.71	121.86	-0.941	2.034
	Et	3.88	1.71	122.52	-0.941	2.035
	Aryl	3.67	1.73	146.40	-0.935	2.038
	vinyl	3.78	1.73	125.40	-0.935	2.034
	Ipr	3.88	1.71	123.57	-0.940	2.036
X= Br	Me	3.95	1.71	121.95	-0.925	2.032
	Et	2.47	1.71	122.54	-0.924	2.034
	Aryl	4.34	1.70	133.09	-0.903	2.026
	vinyl	3.84	1.74	124.53	-0.919	2.032
	Ipr	3.94	1.71	123.73	-0.923	2.035

Dans cette étude, l'analyse NBO donne une information très intéressante sur l'occupation électronique des structures mentionnées.

De plus, la distance Si-O augmente dans l'ordre des substitués suivants : Et (1,84Å) < CH₃(1,85Å) < Ipr (1,87Å) selon le **Tableau.3**.

TABLEAU 4. Déplacements chimiques $\delta^{29}\text{Si}$ des structures R-O-Si-(CH₃)₃ X-calculées par rapport au TMS (Si(CH₃)₄)

Chapitre 03 : Résultats et discussion

R-O-Si(CH ₃) ₃ X	R	TMS-B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO (ppm)	TMS-HF/6-31G(d) GIAO (ppm)
X= Cl-	Me	-57.37	+65.02
	Et	-58.24	+64.15
	Aryl	-55.66	+66.73
	vinyl	-50.84	+71.55
	Ipr	-58.88	+63.52
X= Br	Me	-56.92	+65.47
	Et	-57.74	+64.75
	Aryl	-62.22	+58.17
	vinyl	-50.23	+72.16
	Ipr	-58.35	+64.04

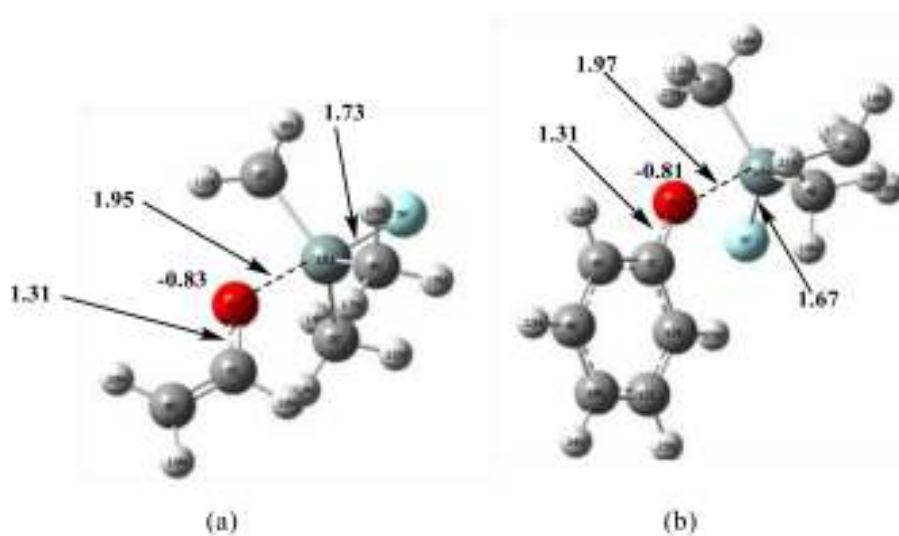


Figure 5. Complexation non liée avec perte de groupes O-vinyl (a) et O-aryle (b)

Ces deux systèmes, (a) et (b), révèlent la perte des groupes O-vinyle et O-aryle avec des distances Si-O d'interactions à 1,95 Å et 1,97 Å respectivement. La liaison C-O est quasiment double (1,31 Å pour (a) et (b)), l'atome d'oxygène est repéré par une charge négative (-0,83 pour (a) et -0,81 pour (b)).

L'analyse NBO permet de calculer l'occupation des liaisons principales et des paires non liants pour ces systèmes. Dans la structure (b), l'anion Fa initialement quatre paires non liants intactes. Après son introduction dans le centre de silicium leurs occupations seront LP (1) = 1,98386 ; LP (2) = 1,96416 ; LP (3) = 1,92970 ; LP (4) = 1,78312.

Lp(3) et notamment LP(4) participent par un transfert de charge à la formation de la liaison Si-F. De plus, dans la structure (b), l'atome d'oxygène a reçu une partie de la charge électronique de la part du cycle aryle et de la liaison Si-O afin de se présenter en trois paires non liants au lieu de deux : LP(1) = 1,93970; LP(2) = 1,80664; LP(3) = 1,73891.

III.4. Déplacements Chimiques RMN ^{29}Si R-O-Si (CH₃)₃X-

Des déplacements chimiques δ RMN ^{29}Si aussi élevés que 115, 226 et 316 ppm ont été observés pour R₃Si+ avec R = alkyle, aryle, silyle, respectivement [32-35]. Cependant, la plupart des exemples de cations silyle montrent un décalage RMN de l'ordre de 20 à 100 ppm en raison de l'interaction du centre Si avec les sources de densité électronique.

Pour les ions carbénium classiques, il existe une nette différence entre les espèces tétraédriques ioniques, planaires et covalentes.

Il est bien entendu que les déplacements chimiques δ RMN ^{29}Si ne peuvent pas être directement assimilés à des densités de charge. Sur la base de cette hypothèse, nous avons calculé les déplacements chimiques δ RMN ^{29}Si en ppm en utilisant la méthode GIAO-HF / 6-31G (d) [36] et établir des corrélations entre la liaison Si-O et les déplacements chimiques δ RMN ^{29}Si des systèmes de l'halosilicate RO-Si (CH₃)₃X-.

Les déplacements chimiques $\delta^{29}\text{Si}$ calculés (ppm), pour les structures RO-Si-(CH₃)₃X par les méthodes GIAO-B3LYP / 6-311 + G (2d, p) et HF / 6-31G (d), et pour la référence composé tétraméthylsilane Si(CH₃)₄ (TMS), sont énumérés dans le Tableau.4.

La linéarité est établie entre la liaison Si-O et les déplacements chimiques RMN $\delta^{29}\text{Si}$ où X = Cl-, Br- Figure.13 et cela permet d'une part d'obtenir pour nos systèmes une relation entre ces trois paramètres. D'autre part, les liaisons Si-O restantes présentent une corrélation presque linéaire avec les déplacements chimiques RMN $\delta^{29}\text{Si}$ dans le cas des substitués Me, Et et ipr.

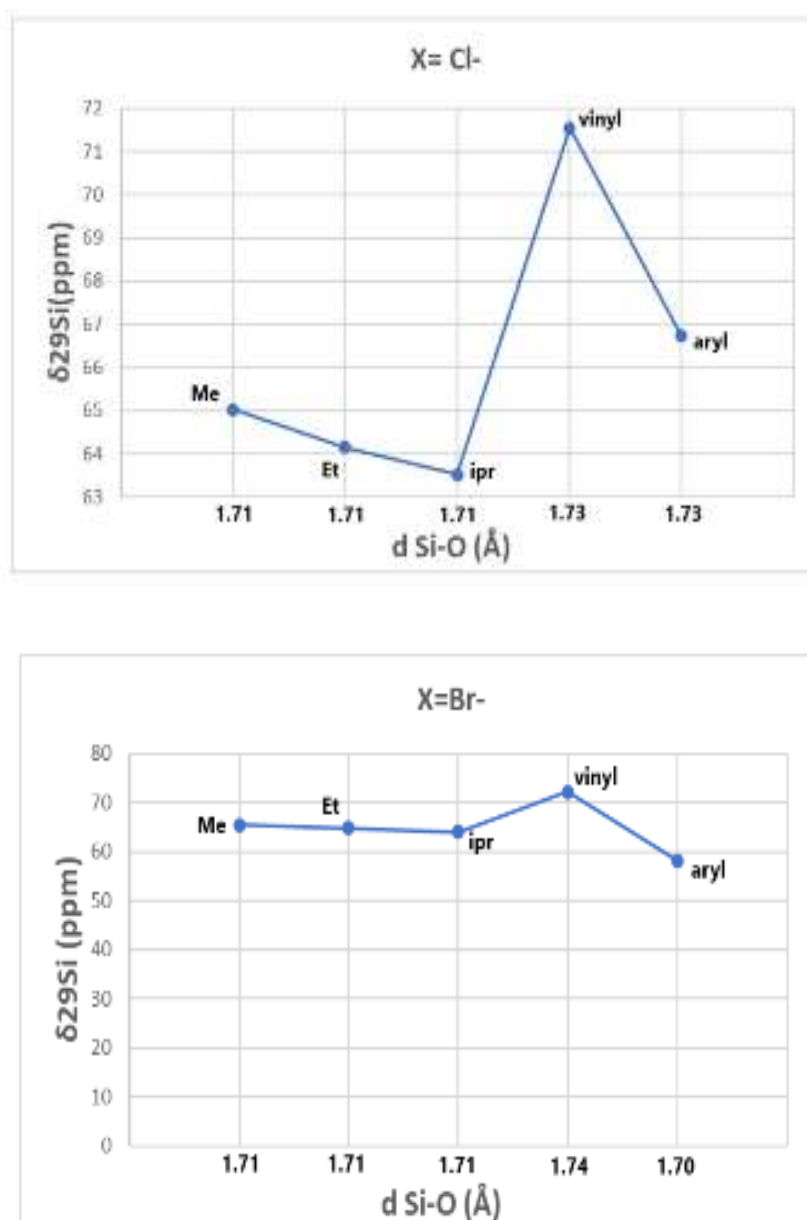


Figure 6. Corrélation entre la longueur Si-O (Å) et $\delta^{29}\text{Si}$ RMN en (ppm) de $\text{RO-Si}(\text{CH}_3)_3\text{X}$

(X = Cl-, Br-) calculée avec GIAO-HF / 6-31G (d) méthode

III.5. Structures des X-TMSOF

Cette partie est consacrée à l'étude des structures halotriméthylsilyloxyfurane X-TMSOF Figure.4. Dans ce cas nous avons changé que le X- en conservant le groupe oxyfurane. Les calculs utilisant la théorie fonctionnelle de densité DFT au niveau B3LYP / 6-31G (d) donnent des informations sur leurs structures et la densité de la charge électronique.

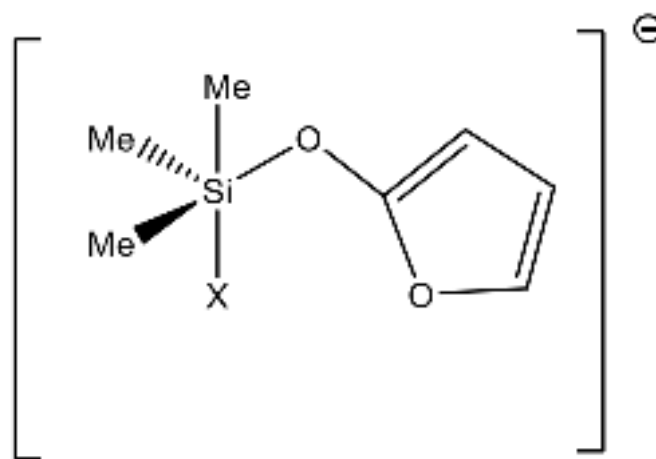


Figure 7 : alkoxytriméthylsilyloxyfurane X-TMSOF (X = Cl-, Br-)

Dans le cas de X = Cl- ou Br-, la liaison Si-O est égale à 1,73 Å, cependant Si-X est estimée à 4,25 Å et 4,29 Å, respectivement.

TABLEAU 5. L'énergie totale, les fréquences minimales, le gap $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, le moment dipolaire et la symétrie of X-TMSOF

X-TMSOF	E (a.u)	$\nu_{\text{Stretching Si-X}}$ bond(cm-1)	ν_{min} (cm-1)	Dipole (Debye)	Symmetr y	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)
X= Cl-	-1174.24	105.33	27.7	10.26	Cl	0.1886
X= Br-	-3285.75	97.47	15.98	7.85	Cl	0.1805

La fréquence d'élongation des liaisons Si-X (708.43 cm⁻¹) présente dans le Tableau 5. Le Si-Br est anormalement long (Si-Br = 4,29 Å) et par la suite c'est la liaison la plus faible.

La réaction entre un nucléophile X (Cl-) et le substrat SiH₄ a été étudiée par El Idrissi et al [40]. Les distances optimales pour la liaison silicium-chlore de 2,1 Å. Dans le cas de Cl-TMSOF- et Br-TMSOF-, cette liaison est égale à 1,71 Å. Par ailleurs, la charge NBO montre clairement que le centre silicium porte une charge nette positive (+2,02 pour Cl-TMSOF et Br-TMSOF), Cl- et Br- sont repérés par une charge négative (-0,93 et -0,90) respectivement.

Chapitre 03 : Résultats et discussion

Le Tableau.6 montre que le chlorure et le bromure conservent bien leurs quatre paires non liantes, par la suite une contribution très faible est notée.

TABLEAU 6. LP des halogènes, les liaisons Si-X et Si-O, l'angle Si-O-C, la charge naturelle de Si et X des structures X-TMSOF.

X-TMSOF	Si-X bond (Å)	Si-O bond (Å)	Si-O-C (°)	Si	X	LP(1)	LP(2)	LP(3)	LP(4)
X= Cl-	4.25	1.71	128.89	+2.02	-0.93	1.999	1.985	1.983	1.954
X= Br	4.29	1.71	130.66	+2.02	-0.90	1.999	1.980	1.979	1.945

La HOMO montre que l'orbitale de pair non liant est principalement située sur le chlorure dans la structure Cl-TMSOF, n'apparaît pas sur le bromure dans Br-TMSOF.

La LUMO de Cl-TMSOF est localisé sur le squelette de l'oxyfurane et qui est similaire à la LUMO de Br-TMSOF comme est montré sur la Figure.15. De plus, il y a beaucoup de densité électronique localisé au voisinage de l'atome du silicium pour toutes les structures étudiées.

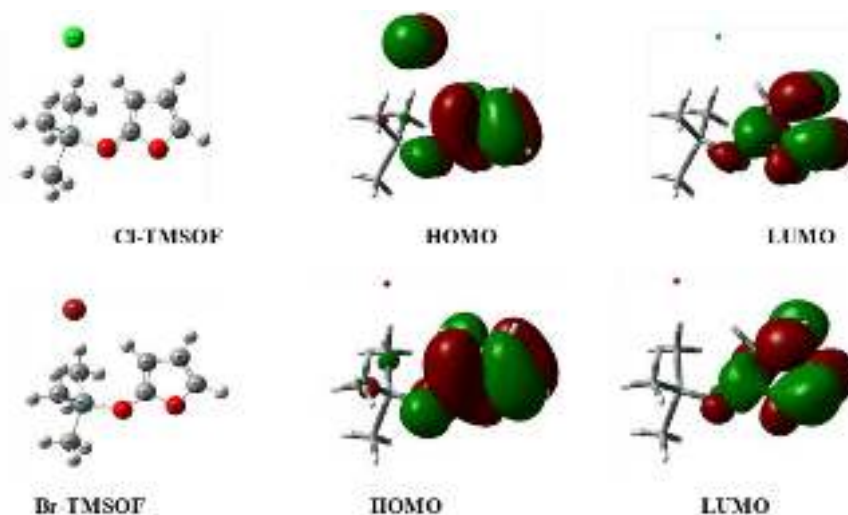


Figure 8. Illustration des orbitales frontières (HOMO-LUMO) des structures X-TMSOF

III.6. Délocalisation de charges des structures X-TMSOF

L'analyse NBO est utilisée pour examiner toutes les interactions possibles entre les NBO occupés (donneurs) de type Lewis et les orbitales vacantes (accepteurs) de type non Lewis. Les interactions sont déterminées par une approche de perturbation du second ordre [37]. Cette approche est utilisée pour calculer les énergies de stabilisation des interactions des orbitales NBO entre le donneur et les accepteurs. L'énergie de stabilisation $\Delta E_{i \rightarrow j}$ est la différence d'énergie entre une orbitale donneuse et les orbitales acceptrices. Pour chaque donneuse NBO (i) et acceptrice NBO (j), l'énergie destabilisation $E^{(2)}$ associée à la délocalisation électronique $i \rightarrow j$ est donnée par l'expression suivante :

$$E^{(2)} = q_i \frac{(F_{ij})^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

Où q_i est l'occupation de l'orbitale donneuse i, ϵ_i et ϵ_j sont les énergies des orbitales (c'est-à-dire les éléments diagonaux de la matrice de Fock), F_{ij} est l'élément de Fock non diagonal. Le Tableau.7 répertorie les occupations calculées des orbitales naturelles.

Le Cl-TMSOF indique que la liaison σ (Si-O6) est formée à partir de l'hybride $sp^{1.78}$ sur l'oxygène (qui est un mélange de 35,93% s, 64,00% p et 0,08% d). σ (Si-C10) est produite à partir de l'hybride $sp^{2.28}$ sur carbone (qui est un mélange de 30,44% s, 69,54% p et 0,03% d).

Dans la structure Br-TMSOF, la liaison σ (C1-C2) est obtenue à partir de l'hybride $sp^{1.75}$ sur C1 (qui est un mélange d'orbitales atomiques à 31,72% s, 68,24% p et 0,05% d). De plus, les liaisons σ (Si-C8) et σ (Si-C9) sont produites à partir de l'hybride $sp^{2.58}$ sur C8 et C9 respectivement (qui sont un mélange d'orbitales 27,56% s, 71,11% p et 1,33% d).

Le σ (Si-O6) est obtenu à partir de l'hybride $sp^{1.75}$ sur l'oxygène (qui est un mélange de 36,29% s, 63,63% p et 0,07% d).

Chapitre 03 : Résultats et discussion

TABLEAU 7. Longueur de liaisons, Occupation et Pourcentage des orbitales des structures

Structures	principale s liaisons	Distance (Å)	Occupation	(%)d'atomes dans les liaisons	Hybride	AO (%)
Cl-TMSOF	Si-C8	1.88	1.969	26.32%Si 73.68%C	sp2,53	s(28.30%) p(71.66%) d(0.04%)
	Si-C9	1.86	1.969	26.32%Si 73.68%C	sp2,53	s(28.30%) p(71.67%) d(0.04%)
	Si-C10	1.89	1.973	24.43%Si 75.57%C	sp2,28	s(30.44%) p(69.54%)
	Si-Cl	4.25	-----	-----	-----	s(30.44%) p(69.54%)
	Si-O6	1.71	1.968	12.85%Si 87.15%O6	sp1,78	d(0.03%)
	LP(4)Cl	-----	1.953	-----	sp7,78	-----
	LP(1)(O6)	-----	1.928	-----	sp2,52	s(35.93%) p(64.00%)
	σ^* C1-C2	-----	0.010	50.66%C1 49.34%C2	sp2,15	d(0.08%)
	π^* C2-C3	-----	0.013	49.47%C2 50.53%C3	sp1,93	s(11.39%) p(88.61%) d(0.00%)
	σ^* Si-O6	-----	0.065	87.15%Si 12.85%O6	sp3,82	s(28.36%) p(71.57%) d(0.07%) s(31.69%) p(68.26%) d(0.05%) s(34.17%) p(65.78%) d(0.05%) s(20.20%) p(77.12%) d(2.69%)

Chapitre 03 : Résultats et discussion

Br-TMSOF	σ C1-C2	1.44	1.962	49.34%C1 50.66%C2	sp2.15	s(31.72%) p(68.24%)
	π C2-C3	1.36	1.988	50.55%C2 49.45%C3	sp1.92	d(0.05%)
	C1-C5	1.37	1.985	49.96%C1 50.04%C5	sp2.11	s(34.19%) p(65.77%)
	Si-C8	1.88	1.969	26.36%Si 73.64%C8	sp2.58	d(0.05%)
	Si-C9	1.88	1.969	26.36%Si 73.64%C9	sp2.58	s(32.12%) p(67.83%)
	Si-C10	1.89	1.973	24.42%Si 75.58%C10	sp2.98	d(0.06%)
	Si-Br	4.29	-----	-----	-----	s(27.56%) p(71.11%)
	σ Si-O6	1.71	1.968	12.879%Si 87.21%O	sp1.75	d(1.33%)
	LP(4)Br	-----	1.945	-----	sp7,62	s(24.77%) p(73.90%)
	LP(1)O6	-----	1.926	-----	sp2.62	d(1.33%)
	σ^* C1-C2	-----	0.010	50.66%C1 49.34%C2	sp2.15	-----
	π^* C2-C3	-----	0.013	49.45%C1 50.55%C3	sp1.92	s(36.29%) p(63.63%)
	σ^* Si-O6	-----	0.065	87.21%Si 12.79% O6	sp1.75	d(0.07%)
						s(11.60%) p(88.40%)
						d(0.00%)
						s(27.64%) p(72.29%)
					d(0.07%)	
					s(31.72%) p(68.24%)	
					d(0.05%)	
					s(34.19%) p(65.77%)	
					d(0.05%)	
					s(36.29%) p(63.63%)	
					d(0.07%)	

La délocalisation de la densité électronique entre les orbitales NBO de type Lewis occupées (liaison ou paire non liant) et les orbitales NBO non-Lewis formellement inoccupées (anti-liaison ou Rydberg) correspond à une interaction donneur-accepteur stable. Les énergies de perturbation des interactions donneur-accepteur sont présentées dans le Tableau.8.

Tableau 8. L'analyse de la théorie de perturbation de deuxième ordre de la matrice de Fock dans les bases NBO des structures X-TMSOF

Structure	Donneur(i)	Type	Accepteur (j)	Type	E *(2)a (Kcal/mol)	E(j)- E(i)b (a.u.)	F(i,j)c (a.u)
Cl-TMSOF	C1-C2	σ	C5-O6	σ^*	10.23	1.04	0.092
	C1-C5	π	C2-C3	π^*	18.06	0.29	0.067
	O(4)	LP(2)	C1-C5	π^*	28.58	0.37	0.092
	O(6)	LP(1)	C2-C3	π^*	24.70	0.36	0.084
	Cl	LP(2)	C1-C5	π^*	9.29	1.09	0.091
		LP(4)	C1-C5	π^*	32.49	0.36	0.101
			C1-H12	σ^*	6.00	0.75	0.060
			C8-H15	σ^*	2.44	0.70	0.037
			C9-H19	σ^*	2.46	0.70	0.037
Br-TMSOF	C1-C2	σ	C5-O6	σ^*	10.21	1.04	0.092
	C1-C5	π	C2-C3	π^*	18.10	0.29	0.067
	O(4)	LP(2)	C1-C5	π^*	28.59	0.37	0.092
	O(6)	LP(1)	C2-C3	π^*	24.82	0.36	0.084
	Br	LP(2)	C1-C5	π^*	9.44	1.08	0.091
		LP(4)	O4-C5	σ^*	5.99	0.84	0.064
			C1-C5	π^*	32.87	0.36	0.101
			C1-H12	σ^*	5.24	0.74	0.056
			C8-H16	σ^*	3.69	0.70	0.046
		C9-H20	σ^*	3.69	0.70	0.046	

Les interactions les plus significatives dans la structure F-TMSOF correspondent à l'interaction du cycle furane, ils sont données par LP(2) O6 \rightarrow π^* (C1-C5) avec 52,83 kcal / mol, LP(2) O4 \rightarrow π^* (C1-C5) avec 29,80 kcal / mol, et π (C1-C5) \rightarrow π^* (C2-C3) avec 21,17 kcal / mol. Autour du centre du silicium σ (Si-C10) \rightarrow σ^* (Si-O6) avec 47,17 kcal / mol et σ (Si-C8) \rightarrow σ^* (Si-F) avec 29,02 kcal / mol, σ (Si-C9) \rightarrow σ^* (Si-F) avec 24,92 kcal / mol, et σ (Si-F) \rightarrow σ^* (Si-O6) avec 27,57 kcal / mol. Par conséquent, ces interactions permettent de donner une grande stabilité à la structure.

Les interactions importantes observées dans Cl-TMSOF sont illustrées par la liaison π (C1-C5) \rightarrow π^* (C2-C3) avec 18,06 kcal / mol, LP(2) O4 \rightarrow π^* (C1-C5) avec 28,58 kcal / mol, et LP(2) O6 \rightarrow π^* (C1-C5) avec 32,49 kcal / mol. Br-TMSOF est également caractérisé par l'interaction dans π (C1-C5) \rightarrow π^* (C2-C3) qui a 18,10 kcal / mol, LP (2)O4 \rightarrow π^* (C1-C5) qui a 28,59 kcal / mol, et LP(2) O6 \rightarrow π^* (C1-C5) qui a 32,87 kcal / mol.

REFERENCES

1. M. A. Pigaliva, V. Elmanovich, M. Timnikov, Aziz. M. Muzafarov, Polymer Science Series B, 2016, 58, 270.96
2. C. Zhang, P. Patschinski, S. David Stephenson, R. Panisch, Josef Heinrich W et al, Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16, 16650.
3. I. Mohamed, K. Subramani, Electronic Journal of Chemistry, 2008, 5, 143.
4. Sen. S. Sakya, W. Herbert Roesky, Chemical Communications, 2018, 54, 5057.
5. V. V. Negrebetsky, S. N. Tandura, Yu. I. Baukov, Russian Chemical Reviews, 2009, 78, 51.
6. S. RajendraGhadwal, P. Kevin, D. Birger, G. Peter Jones, W. Herbert. Roesky Inorganic Chemistry, 2011, 50, 364.
7. F. Bitto, K. Kraushaar, U. Böhme, E. Brendler, J. Wagler, European Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 35, 2962.
8. D. Kay Onan, T. Andrew McPhail, H. Claude Yoder, W. Raymond Hillyard, 1978, Journal of the Chemical society, Chemical Communications, 5, 210.
9. Electronic structure and stability of pentaorganosilicates. The Chemistry of Organic Silicon Compounds Part1/ Taylor P G: A. R. Bassindale, 1989.
10. C. Marsden, Journal of inorganic Chemistry, 1983, 22, 3178.
11. N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, Journal of American Chemical Society, 2004, 126, 5568.
12. Synthesis and characterization of [PhC(NtBu)₂]SiCl: a stable monomeric chlorosilylene, /Angew Chemical, C. W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, 2006.

13. C. A. Burkhard, E. G. Rochow, H. S. Booth, J. Hartt, *Chemical Reviews*, 1947, 41, 149.
14. H. Gilman, G. E. Dunn, 1953, *Chemical Reviews*, 52, 115.
15. *Silicon Reagents for Organic Synthesis*/New York: Springer-Verlag, W. P. Weber, 1983.
16. I. Fleming, A. Barbero, D. Walter, *Chemical Reviews*, 1997, 97, 2192.
17. C. Chuit, R. J. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chemical Reviews*, 1993, 93, 1448.
18. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*/Chichester, Wiley, D. Kost, I. Kalikhman, 1998.
19. Ian H. Krouse, Paul G. Wenthold. *Journal of American Society Masse Spectrom*, 2005, 16, 697-707.
20. D. J. Hjdasz, R. R. Squires. *Journal of American Chemical Society*, 1986, 108, 3139-3140
21. Holmes, R.R. *Chemical Reviewer*, 1990, 90, 17-31.
22. M. S. Gordon, L. P. Davis, L.W. Burggraf, R. Damrauer. *Journal of American Chemical Society*, 1986, 108, 7889-7893
23. J.A. Deiters, R.R. Holmes. *Journal of American Chemical Society*, 1987, 109, 1686-1692.
24. M.L.P. da Silva, J. M. Reveros, *Journal of Masse Spectrom*. 1995, 30, 733-740.
25. J. C. Sheldon, R.N. Hayes, J.H. Bowie. *Journal of American Chemical Society*, 1984, 106, 7711-7715.
26. T. Veszpremi, Y. Harada, K. Ohno, Mutoh, H. J. *Journal Organometallic Chemistry* 1984, 266, 9-16.
27. N. Lu^hmann, R. Panisch, T. Mu^ller, *Applied Organometallic Chemistry*, 2010, 24, 537.
28. T. Ziegler, *Chemical Reviews*, 1991, 91, 667.
29. X. Shu-Hong, Z. Ming-yu, *Chemical Physics Letters*, 2006, 421, 447.
30. K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *Journal of American Chemical Society*, 1990, 112, 8260.
31. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, *Gaussian09. Inc*,

Wallingford CT, 2009.

32. A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *Journal of Chemical Physics*, 1985, 83, 746.

33. *Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective*/Cambridge University Press, F. Weinhold, C. R. Landis, 2005.

34. E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *Journal of computational chemistry*, 2013, 34, 1437.

35. *Encyclopedia of computational chemistry*, F. Weinhold, 2003.

36. *Recent Synthetic Applications of Organosilanes in the chemistry of organic silicon compounds*/Chichester, UK: Eds. John Wiley, G. L. Larson, 1989.

37. A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science*, 2004, 305, 1757.

38. H. Ottosson, A. M. Eklöf, *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, 252, 1314.

39. E. C. Lee, D. Kim, P. Jurecka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111, 3457.

40. M. EL Idrissi, A. Zeroual, A. El Hajbi, *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 2014, 5, 260.

41. *Essentials of Computational Chemistry*/2nd Edition, John Wiley & Sons, C. J. Cramer 2004.

A decorative red border with rounded corners and a scroll-like effect on the left and right sides, framing the text.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, l'interaction des anions chlorure et bromure, avec le centre silicium du triméthylalcoxysilane, mène à un centre silicié pentacoordonné. L'introduction des deux structures avec introduction de chlorure et de bromure sont caractérisées par des interactions non liées qui apparaissent entre le centre du silicium et l'anion X^- ajouté. Dans les structures Vinyl-O-FTMS et Aryl-O-FTMS, l'interaction non liée entre l'oxygène et l'atome du silicium semble être une forte attraction électrostatique qui conduit à des complexes d'interaction non liés. L'existence du groupe oxyfurane dans toute la structure X-TMSOF induit une densité électronique élevée au voisinage du centre du silicium. En outre, dans les orbitales HOMO, la densité électronique apparaît plus sur la paire de l'ion chlorure. L'analyse NBO a fourni un aperçu détaillé du type d'hybridation et de la nature de la liaison dans les structures X-TMSOF. Les valeurs d'occupation maximales pour la plupart des NBO en interaction des structures X-TMSOF sont principalement contrôlées par le caractère p des orbitales hybrides.



Résumé

Résumé

Structures des halosiliconates pentavalents RO-Si (CH₃)₃X- (X = Cl-; Br-) et (R = CH₃-; CH₃-CH₂-; -CH(CH₃)₂; -CH = CH₂; C₆H₅-) sont étudiés en utilisant des calculs de théorie fonctionnelle de densité (DFT) au niveau B3LYP/6-31G(d) les Caractéristiques de liaison de structure et la délocalisation de la densité électronique. Les substituants préfèrent la position axiale et la perte de groupe alcoyles intermédiaires adoptent une structure dans est détectée via le transfert de charge électronique. Dans le cas de X = Cl-; Br-, laquelle le groupe alcoxy est presque en double liaison avec un atome de silicium. La perte de Cl- et Br- détectée par leur charge négative (-0,941) et distance de 3,89 Å du centre du silicium. Par ailleurs, les structures halotriméthylsilyloxyfurane (X-TMSOF) sont également étudiées au même niveau de calculs. L'analyse NBO a fourni plus de détails sur le collage de la nature. La méthode GIAO permet de calculer les décalages RMN 829Si pour les systèmes R-O-Si (CH₃)₃X-. Une corrélation entre la distance (Si — X), l'angle (Si-O-C) et les déplacements RMN 529Si a été établie.

Mots clés : DFT, Halosiliconate, Analyse NBO, Densité électronique.

ملخص

تراكيب الهالوسيليكونات الخماسية التكافؤ

RO-Si (CH₃)₃X- (X = Cl-; Br-) et (R = CH₃-; CH₃-CH₂-; -CH (CH₃)₂; -CH = CH₂; C₆H₅-)

لنهم خصائص تراكيب البنية وعدم تحديد كثافة الإلكترون. B3LYP/6-31G(d) على مستوى (DFT) باستخدام حسابات نظرية الكثافة الوظيفية وهو عبارة عن وسيط ثابت لجميع البدائل مع هندسة مثلثية ثنائية.

تفضل البدائل الموضع المحوري ويتم الكشف عن فقدان مجموعة بشحنتها السالبة Br- و Cl- تقريبا مزدوجة الرابطة مع ذرة السيليكون. تم الكشف عن فقدان alkoxy تتبنى المواد الوسيطة بنية تكون فيها مجموعة في (X-TMSOF) من مركز السيليكون. علاوة على ذلك، يتم أيضا فحص هياكل هالوتريميثيلسيليلوكسي فوران- (0.941A) ومسافة (3.89) بحساب زحزحات GIAO نفس المستوى من الحسابات. قدم تحليل البنك الوطني العماني مزيدا من التفاصيل حول الترابط الطبيعي.

تسمح طريقة Si NMR. وانزياحات 29 (Si-O-C) وزاوية (Si - X) تم رسم علاقة بين المسافة R-O-Si (CH₃)₃X

Si NMR 829 لأنظمة 3X

الكلمات المفتاحية: كثافة إلكترونية، تحليل NBO، هالوسيليكونات، DFT.

Summary:

Structures of pentavalent halosiliconates $\text{RO-Si}(\text{CH}_3)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-; \text{Br}^-$) and ($\text{R} = \text{CH}_3^-; \text{CH}_3\text{-CH}_2^-; \text{-CH}(\text{CH}_3)_2; \text{-CH}=\text{CH}_2; \text{C}_6\text{H}_5^-$) are studied using density functional theory (DFT) calculations at level B3LYP structure binding characteristics and electron density delocalization. The substituents prefer the axial position and the loss of intermediate alkoxy groups adopt a structure in which is detected via electronic charge transfer. In the case of $\text{X} = \text{Cl}^-; \text{Br}^-$, in which the alkoxy group is almost in double bond with a silicon atom. The loss of Cl^- and Br^- detected by their negative charge (-0.941) and distance of 3.89 from the center of the silicon. Moreover, halotrimethylsilyloxyfuran (X-TMSOF) structures are also studied at the same level of calculations. The NBO analysis provided more details about the collage of nature. The GIAO method makes it possible to calculate the ^{829}Si NMR shifts for $\text{R-O-Si}(\text{CH}_3)_3\text{X}$ systems. A correlation between the resistance ($\text{Si} - \text{X}$), the angle (Si-O-C) and the ^{529}Si NMR displacements has been established.

Key words: DFT, Halosiliconate, NBO analysis, Electron Density.