



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ « Abbès LAGHROUR » DE KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



N° de série: ....

## Mémoire de fin d'études

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

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie Analytique et Environnement**

**Intitulé :**

**Etude théorique de la structure et la  
délocalisation de charge des  
halociloconates  $R-O-Si(CH_3)_3X^-$**

*Réalisé par :*

NESSAH Khaoula

ZAIDI Yousra

*Dirigé par : Dr. AICHI. Mohamed*

*Promotion : 2020/2021.*

## **Remerciements**

*Je voudrais dans un premier temps exprimer ma reconnaissance à mon directeur de mémoire, **Dr. Mohamed Aichi** .Je le remercie de m'avoir encadrée, orientée et conseillée.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, mes enseignants de l'école supérieure des enseignants **Assia Djebbar** et toutes les personnes qui ont guidé mes réflexions.*

*Je remercie mes chers parents, pour leur soutien constant et leur encouragements.je remercie mon très cher mari **Mohamed** qui a toujours été là pour moi.*

*Mes remerciements vont aussi à mes sœurs, mes frères, ma meilleur amie **Yousra** et ma toute famille **Nessah** et **Mahfoud**.*

*Enfin, je remercie mes élèves et leur souhaite de réussir leur baccalauréat.*

*Merci encore pour tout*

***Khaoula Nessah***

## Dédicace

*Je dédie ce travail à mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études... qu'Allah vous protège.*

*A mes braves frères pour leur appui et leur présence*

*A monsieur **AICHI MOHAMMED** pour ce qu'il m'a donné comme conseils et encouragements.*

*A mes meilleures amies avec qui j'ai partagé les meilleurs moments de ma vie **KHAOULA** et son fiancé Docteur **MOUHAMED MAHFOUD**, **HAYDI** et son fiancé Docteur **RAGHEB BELAIDI**, Ma tante **HALIMA**  
Dieu les bénisse.*

*A tous mes collègues de travail et d'étude.*

*A tout les enseignants du l'école supérieur **ASSIA DJEBAR**  
**CONSTANTIN***

*A tous ceux qui m'ont aidé à achever ce travail de près ou de loin.*

**ZAIDI YOUSRA.**

**Abstract :** Structures of pentavalent halosiliconates  $R-O-Si(CH_3)_3X^-$  ( $X=F^- ; Cl^-$ ) and ( $R= CH_3 ; CH_3-CH_2 ; CH(CH_3)_2 ; CH=CH_2 ; -C_6H_5$ ) are investigated using density functional theory (DFT) calculation at B3LYP/6-31G(d) level to understand the structure bonding characteristics and the delocalization of electron density, our results indicate that pentavalent fluorosiliconates  $R-O-Si(CH_3)_3F^-$  are stable intermediates for all substitutions with a trigonal bipyramidal geometry. The substituents prefer the axial position and the loss of alkoxy group is detected via the electronic charge Transfer. IN the case of  $X = Cl^-$  the intermediates adopt a structure in which the alkoxy group is nearly double bonding with silicon atom. The loss of  $Cl^-$  detected by its negative charge (-0.941) and distance of 3.89 Å from the silicon centre. Moreover, the halotrimethylsilyloxfurane structures ( $X-TMSOF$ ) are also investigated at the same level of calculation. NBO analysis has provided more detailed on the nature of bonding. The GIAO method permits to calculate  $\delta^{29} Si$  NMR shifts for the  $R-O-Si(CH_3)_3X$  systems. A correlation between (Si-X) distance, (Si-O-C) angle and  $\delta^{29} Si$  NMR shifts has been drawn.

**Key words :** DFT ; halosiliconates ; NBO analysis, electronic density.

Résumé : structures des halosiliconates pentavalentes  $R-O-Si(CH_3)_3X^-$  ( $X=F^- ; Cl^-$ ) and ( $R= CH_3 ; CH_3-CH_2 ; CH(CH_3)_2 ; CH=CH_2 ; -C_6H_5$ ) ; sont étudiées en utilisant des calculs de théorie fonctionnelle de densité (DFT) ; au niveau B 3LYP/ 6-31G (d) . pour Comprendre les caractéristiques de liaison de structures et la délocalisation de la densité électronique . Nos résultats indiquent que les fluorosiliconates pentavalentes  $R-O-Si(CH_3)_3F^-$  sont des intermédiaires stables pour toutes les substitutions avec une géométrie bipyramidale trigonale.

Les substituants préfèrent la position axiale et la perte de groupe alcoxy est détectée via le transfert de charge électronique. Dans le cas de  $X=Cl^-$  ; les intermédiaires adoptent une structure, dans laquelle le groupe alcoxy est presque en double liaison avec un atome de silicium, la perte de  $Cl^-$  est détectée par leur charge négative (-0.941) et distance de 3.89 Å du centre de silicium . par ailleurs , les structures halotriméthylsililoxfurane ( $X-TMSOF$ ) 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  $\delta^{29} Si$  pour les systèmes  $R-O-$

$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$ . Corrélation entre la distance (Si-X), l'angle (Si-O-C) et les déplacements RMN  $\delta^{29}\text{Si}$  a été établie.

**Mots clés :** DFT, halosilicate, analyse NBO, densité électronique.

**المخلص:** تراكيب الهالوسيليكونات خماسية التكافؤ

$\text{R-O-Si}(\text{CH}_3)_3\text{X}^- (\text{X}=\text{F}^- ; \text{Cl}^-)$  and  $(\text{R}=\text{CH}_3 ; \text{CH}_3\text{-CH}_2 ; \text{CH}(\text{CH}_3)_2 ; \text{CH}=\text{CH}_2 ; \text{-C}_6\text{H}_5)$

لفهم خصائص ترابط البنية و عدم تحديد كثافة الالكترن (DFT) على مستوى B 3LYP/ 6-31G (d) باستخدام حسابات نظرية الكثافة الوظيفية وهو عبارة عن وسيط ثابت لجميع البدائل مع هندسة مثلثية ثنائية R- $\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3\text{F}^-$  تشير نتائجنا الى أن الفلور سيليكونات خماسي التكافؤ  $\text{X}=\text{Cl}^-$  عن طريق نقل الشحنة الالكترونية في حالة alkoxy الهرم تفضل البدائل الموضع المحوري و يتم الكشف عن فقدان مجموعة بشحنتها السالبة مزدوجة الرابطة مع ذرة السيلكون .

## Liste des abréviations

**OA** : orbital atomique

**OM** : orbital moléculaire

**Å** : Anguchtrum

**TMS** : tetraméthyle de silane

**RMN** : Résonnance magnétique moléculaire

**GIAO** : Gauge including atomic orbital

**DFT** : DENSITY FUNCTIONal theory

**HOMO** : Highest occupied molecular orbital

**LUMO** : lowest unoccupied molecular orbital

**NBO** : natural bond orbital

**TMSOF** : trimethyl silyloxyfurane

**TPO** : Bipyramide trigonal

**NLMO** : natural localised molecular orbital

**NAO** : natural atomique orbital

**NHO** : Natural hybrid orbital

**Ψ** : fonction d'onde

**P** : matrice de densité

$\theta_i$  : orbital naturelle

## Liste des tableaux

**Tableau (1).** Comparaison des forces et longueurs de liaisons entre le carbone et le silicium .....16

**Tableau (2).** Propriétés physiques et chimiques.....25

**Tableau (3).** Déplacements chimiques  $\delta^{29}$  si des structures R-O-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> X<sup>-</sup> calculées par rapport au TMS (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) .....48

**Tableau (4).** L'énergie totale , les fréquences minimales , le gap  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  , le moment dipolaire et la symétrie of X<sup>-</sup> TMSOF .....53

**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.....54

## Liste des figures

- Figure.1.** Configuration électronique de silicium.....17
- Figure.2.** géométrie d'une espèce tetrecoordiné .....18
- Figure.3.** Hybridations de complexes de silicium SiL 4 , SiL 5 et SiL 6 et diagramme d'orbitale moléculaire de l'hybride à 3 centres-4 électrons .....19
- Figure .4.** Évolution des propriétés électroniques avec l'hypervalence .....20
- Figure. 5 .**Complexation non liée avec perte de groupes O-vinyl(a) et O-aryl(b) .....49
- Figure 6 :** Corrélation entre la longueur Si-O(Å) et  $\delta^{29}$  Si RMN en ppm de RO-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X(X=F<sup>-</sup> ;Cl<sup>-</sup>) Calculé avec GIAO-HF/6-3G d méthode .....51
- Figure 7:** halotrimethylsilyoxyfurane X-TMSOF(X=F<sup>-</sup> ;Cl<sup>-</sup>).....52

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre I : généralités sur les composés de silicium .....</b>	<b>13</b>
Introduction .....	14
I.1.Historique du silicium .....	15
I.2.1.Propriétés du silicium .....	15
I.2.2.Participation des orbitales d .....	17
I.2.3.Procédé métallurgique .....	20
I.2.4.Le silicium dans l'organisme .....	21
I.2.5.Silicium organique .....	22
I.3.Les composés organosiliciés .....	23
I.3.1.Les composés organométalliques.....	24
I.3.2.Propriétés des composés organosiliciés .....	25
I.3.2.a. Propriétés physiques et chimiques .....	25
I.3.3. Synthèse des composés organosilicié .....	31
I.3.4. Groupes fonctionnels.....	32
I.3.4.a. Silanols, siloxydes et siloxanes .....	32
I.3.4.b. Éthers de silyle .....	33
I.3.4.c. Chlorures de silyle .....	33
I.3.4.d . Hydrures de silyle .....	33
I.3.4.e. Silènes .....	34
I.3.4.f. Siloles .....	35
I.4. L'intérêt des composés organosilylés.....	36

<b>Chapitre II :Méthode de Calcul en chimie quantique.....</b>	<b>38</b>
II.1 Introduction .....	39
II.2 Les méthodes théorique DFT.....	39
II.2.a approximation de Born-Oppenheimer .....	40
II.2.b. Pourquoi la méthode DFT.....	40
II.3. Analyse Natural Bond Orbital (NBO) .....	41
II.4.La méthode GIAO ( Gauge Including Atomic Orbitals) .....	44
II.4.a. Le problème d'invariance de Jauge .....	45
II.4.b. Description de la méthode GIAO .....	45
II.3.c. Description de la méthode GIAO .....	45
<b>Chapitre III :Résultats et discussions.....</b>	<b>47</b>
III.1. Déplacements chimiques $\delta^{29}$ si des structures R-O-Si -(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> X <sup>-</sup> .....	48
III.2. structures X- TMSOF.....	51
III.3.Délocalisation de Charges des structures X- TMSOF.....	55
III.4.Conclusion Générale.....	58
Références	

# **INTRODUCTION GENERALE**

## 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 halosiliconates pentacoordinés issus de l'interaction d'un ion halogène  $X^-$  ( $X=F, Cl$ ) par le centre du silicium des triméthylalokoxysilane.

Notre travail portera sur l'investigation des structures halosiliconates pentacoordinés, 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, une large description des composés organosiliciés est présenté tout en concentrant sur les composés dont l'atome du silicium est pentacoordiné.

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

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.
- De l'analyse de la densité électronique via la théorie NBO.

# **Chapitre I : généralités sur les composés de silicium**

## INTRODUCTION :

Le silicium est, par excellence, l'élément de la croissance verte. Affiné à différents niveaux de pureté, l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène. Il est extrait principalement sous forme de quartz puis transformé en silicium "métal" par électrometallurgie. En fonction de son niveau de pureté, il intervient dans la composition de multiples matériaux de pointe allant des alliages d'aluminium aux semi-conducteurs en passant par les silicones et les cellules photovoltaïques. Son affinage et sa transformation en produits à haute valeur ajoutée sont très complexes et fortement consommateurs d'énergie et de produits chimiques. Chaque étape de transformation est maîtrisée par un petit groupe d'acteurs spécialisés, majoritairement localisés en Asie. Ceci fait du silicium métal une substance dont la criticité est ambivalente.

On le classe dans la famille des métalloïdes aux côtés du bore, du germanium, de l'arsenic, de l'antimoine, et du tellure. Le silicium se distingue d'abord des autres métalloïdes par son abondance géologique. En effet, il est le 3ème élément le plus abondant dans le globe terrestre et le 2ème élément le plus abondant dans la croûte terrestre. On ne l'y trouve cependant presque jamais à l'état de corps pur simple à cause de sa grande réactivité avec l'oxygène. En combinaison avec ce dernier, le silicium forme l'ion tétraédrique  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , brique élémentaire des minéraux de la très grande famille des silicates. [1]

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 [2].

Beaucoup d'autres ces nouvelles revues sont axées sur certains sujets plus spécifiques, c'est-à-dire des groupes de des composés tels que des dérivés d'organosilicium contenant des hétérocycles azotés[3], composés de silicium à coordination supérieure avec des unités  $\text{SiO}_6$ [4], silicium complexes avec des unités  $\text{SiO}_2\text{N}_4$ , composés zwitterioniques avec atomes de silicium pentacoordonné[5], application de composés de silicium à coordination supérieure en tant site réactif dans la synthèse organique.

## **I.1.Historique du silicium**

Dés 1787, Lavoisier a soupçonné l'existence du silicium, en 1823 il est clairement identifié par le chimiste suédois BERZELIUS, En 1854[6], Henri Sainte-Claire Deville (premier doyen de la faculté des sciences de Besançon, de 1845 à 1851) publie dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, l'obtention pour la première fois du silicium cristallisé[7]. Il est en suite classé dans la colonne 18 du tableau périodique .

L'origine du nom silicium vient du mot latin silices signifiant "silex".

Le silicium est beaucoup plus abondant sur terre que n'importe quel autre élément, hormis l'oxygène, il constitue 27,7% de la croûte terrestre solide , alors que l'oxygène constitue 46,6% et l'aluminium 8,1% [6].

### **I.2.1 Propriétés du silicium :**

Le silicium peut former des composés avec 64 des 96 éléments stables et il forme des siliciures avec 18 éléments du tableau périodique, environ 40% des minéraux courants contiennent du silicium, en particulier sous forme de silicates [8].

Il possède une électronégativité de 1.9 sur l'échelle de Pauling, bien inférieur à celle du carbone[9] .

Dans le tableau 1, les forces ainsi que les longueurs de liaisons pour différents composés carbonés et silicés sont reportées. 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[10].**

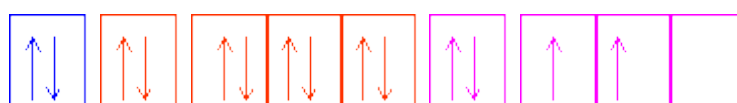
Liaison	Force de la liaison (Kcal /mol)	Longueur de liaison (Å)
C-C	83	1.54
Si-C	76	1.89
C-H	99	1.04
Si-H	86	1.48
C-O	86	1.43
Si-O	18	1.63
C-F	116	1.35
Si-F	135	1.60

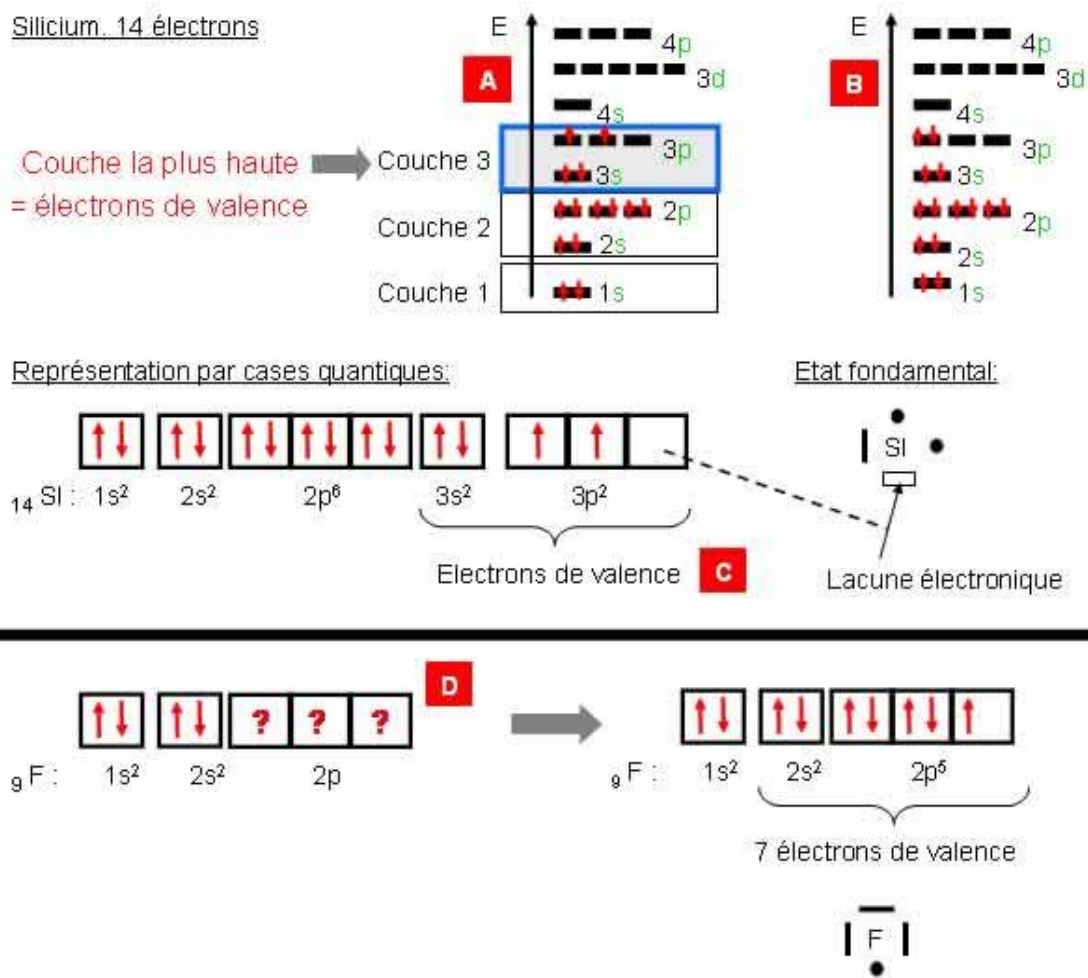
Enfin, un peu moins de la moitié est utilisé pour la synthèse des composés siliciés synthétiques Enfin, un peu moins de la moitié est utilisé pour la synthèse des composés siliciés synthétiques “ silicone “.

En raison de sa structure électronique  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2, 3d^0$ , le silicium possède comme le carbone 4 électrons de valences supérieures constitue une différence fondamentale avec le carbone. En effet, selon les substituant qui l’entourent, le silicium peut étendre sa sphère de coordination vers la penta-ethexavalence.

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 intermédiaire[11].

Voici la représentation par cases quantiques :



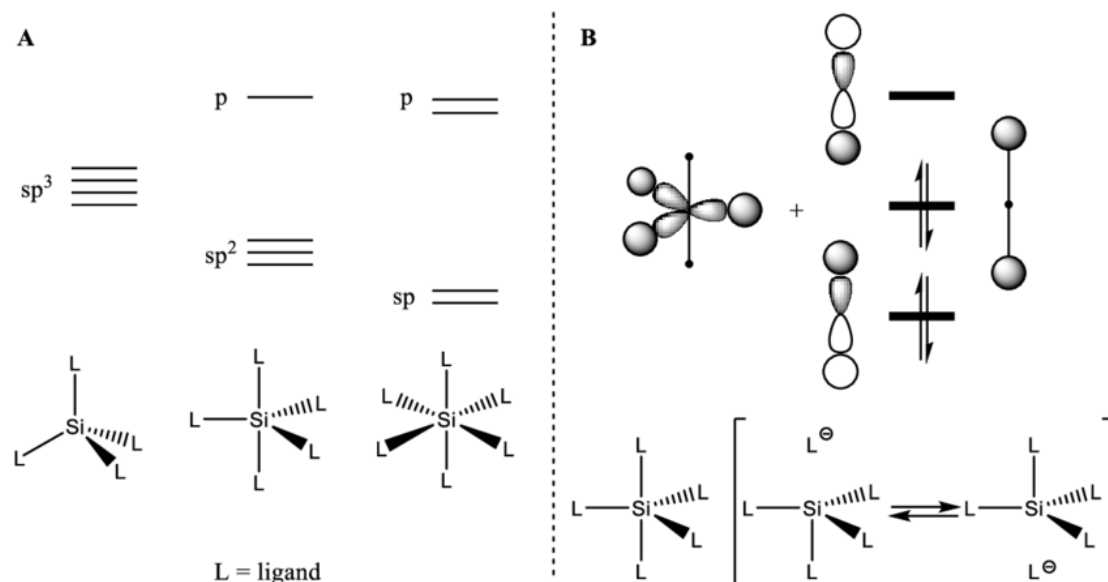


**Figure.1. Configuration électronique de silicium[12]**

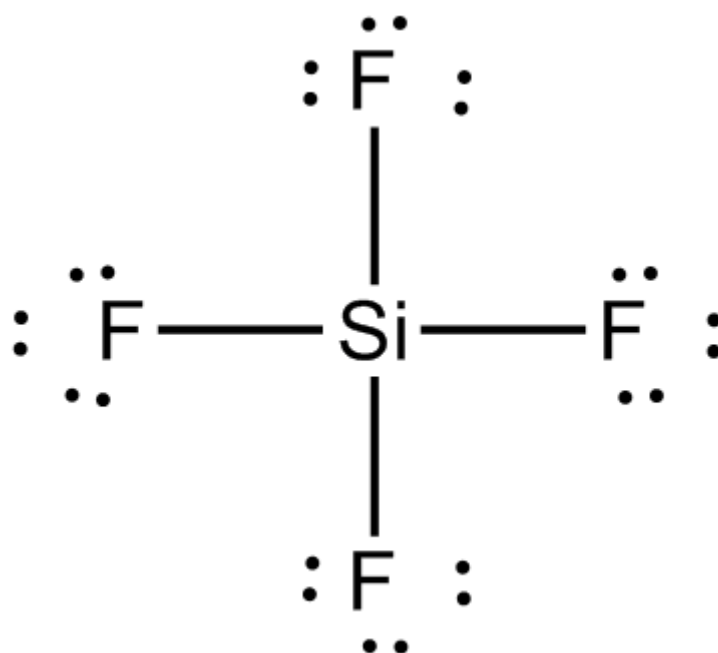
### I.2.2 Participation des orbitales d :

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 coordonnées penta-et hexa atome et des composés correspondant 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 coordonnées hexadécimales. La bipyramide trigonale et la pyramide tétragonale sont les configurations les plus symétriques d'une molécule de  $\text{SiX}_5$ . La formation de cinq liaisons  $\text{Si} - \text{X}$  dans une bipyramide trigonale nécessite, selon les concepts ci-dessus, la participation de l'OA  $3d_z$ , et dans une pyramide carrée l'OA  $3dx^2-y^2$ [13]



**Figure.2. Hybridations de complexes de silicium  $\text{SiL}_4$ ,  $\text{SiL}_5$  et  $\text{SiL}_6$  et diagramme d'orbitale moléculaire de l'hybride à 3 centres-4 électrons[14]**

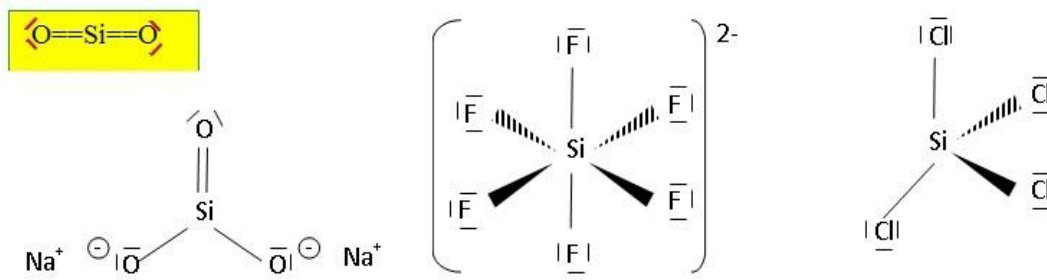


**Figure.3. géométrie d'une espèce tetrecoordinée**

le silicium se situe juste sous le carbone dans la classification périodique. Il est normalement tétravalent, mais la spécificité du silicium entraîne des différences importantes entre la chimie organosilicique et la chimie organique. Ainsi :

Le silicium est nettement plus volumineux que le carbone (rayons atomiques en nanomètres [nm] : C, 0,091 ; Si, 0,132), ce qui entraîne que les liaisons impliquant le silicium sont comparativement plus longues que celles qui impliquent le carbone. Exemples (nm) : C-H, 0,109 ; Si-H, 0,148 ; C-C, 0,154 ; C-Si, 0,189 ; Si-Si, 0,234 ; C-O, 0,141 ; Si-O, 0,163, les valeurs pouvant légèrement varier avec la nature des produits considérés. De ce fait, le recouvrement  $\pi$  est faible et, alors que l'état d'hybridation  $sp^2$  ou  $sp$  est commun en chimie du carbone, les dérivés possédant un silicium triplement lié n'existent pas, et les composés à silicium doublement lié, stables à température ambiante, sont très peu nombreux et nécessitent une protection de la double liaison par des groupes encombrants. Il existe quelques composés à double liaison Si=C, Si=N, Si=Si, Si=P... mais pas de double liaison Si=O. Notons, dans le domaine des bas Le silicium possède des orbitales vacantes 3d : les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  favorables à l'établissement de liaisons  $\pi$  déjà évoquées et les orbitales

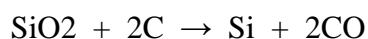
$d(x^2-y^2)$  et surtout  $dz^2$  favorisant l'établissement de liaisons  $\sigma$  et autorisant la penta- et l'hexacoordination de l'atome de silicium. Le silicium n'est plus alors tétraédrique, mais la structure est de type bipyramide trigonale pour les composés pentacoordinés, par exemple  $\text{SiCl}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ou les silatranes aux propriétés biologiques importantes, ou de type octaédrique pour les composés hexacoordinés, par exemple  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  ou  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Les orbitales 3d du silicium ont été invoquées pour expliquer la planéité de l'azote lorsqu'il est lié à trois atomes de silicium (interaction  $[p \rightarrow d]\pi$ ), pour contribuer [...] ses valences, la possibilité de formation des silylènes  $\text{Si} [15]$ .



**Figure .4. Évolution des propriétés électroniques avec l'hypervalence[16]**

### I.2.3 Procédé métallurgique :

Le silicium métal est obtenu par la carboréduction de la silice, de formule simplifiée :



Des réactions intermédiaires font intervenir le carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ), le monoxyde de silicium ( $\text{SiO}$ ), et le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), pour donner, dans le fond du four,

du silicium sous forme liquide à près de 2000°C. Les réactions se produisent en four à arc électrique et font intervenir en moyenne 2 800 kg de quartz, 1 500 kg de houille (ou mélange avec coke de pétrole), 1 600 kg de copeaux de bois, et 100-150 kg d'électrodes en graphite, pour l'obtention de 1000 kg (1 tonne) de silicium métal de pureté 98,5-99,5 % [4]. Ces 6 tonnes de matières premières solides sont transformées grâce à un apport d'électricité de 11 à 14 MWh, en fonction de la qualité des matières premières<sup>3</sup>. La réaction produit également de la fumée de silice (env. 400 kg SiO<sub>2</sub>/t Si métal), du dioxyde de carbone (env. 3 à 5 t CO<sub>2</sub>/ t Si métal), du méthane, des particules fines, des composés organiques volatils (ex : les hydrocarbures aromatiques polycycliques [HAP]), des traces de métaux lourds et d'autres gaz (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>).

Avant d'être coulé en lingots, le silicium métal liquide subit un premier affinage par ajout de laitiers. Ces laitiers oxydent les impuretés principales que sont l'aluminium et le calcium en les solidifiant, ce qui permet de les retirer du silicium liquide. Les lingots solidifiés sont versés sur le sol ce qui donne des fragments de silicium de qualité MG[17].

#### **I.2.4 Le silicium dans l'organisme :**

Aucun rôle du silicium n'a encore été clairement identifié chez l'homme. Chez certains animaux, notamment le rat, le silicium est impliqué dans la formation et le renouvellement osseux. Il contribue à l'activité de plusieurs enzymes du métabolisme du collagène, une protéine constitutive des tissus conjonctifs ainsi que de la trame des os<sup>2</sup>.

Des travaux menés en laboratoire sur des ostéoblastes humains (cellules responsables de la formation du tissu osseux) suggèrent que le silicium stimule la production de collagène au niveau osseux<sup>2</sup>. Néanmoins en 2011, les experts de l'Autorité européenne de sécurité des aliments (Efsa) ont rejeté, faute de données probantes, des propositions d'allégations relatives au rôle du silicium dans la santé osseuse, la formation du collagène ou des tissus conjonctifs. Des études anciennes ont suggéré un effet protecteur du silicium contre les maladies cardiovasculaires<sup>1</sup>. Cette hypothèse n'a pas été démontrée[18].

### **I.2.5 Silicium organique :**

Au cours des années 1990, Loïc Le Ribault met au point la molécule G5, avec ce qu'il nomme « silicium organique ». Pour cela, il s'appuie sur les travaux de Norbert Duffaut, un chimiste organicien de l'université de Bordeaux. Ce dernier est parvenu à synthétiser une molécule de silicium organique en 1957. Il l'a stabilisé avec de l'acide salicylique. Certains attribuent donc le silicium organique G5 à Norbert Duffaut et d'autres à Loïc Le Ribault.

Il existe deux types de silicium : le silicium minéral et le silicium organique. Par nature, le silicium est minéral (1). Il devient organique lorsqu'il s'attache à un atome de carbone. Ce phénomène se produit lorsque le silicium est intégré dans un organisme vivant, tel que les végétaux

Le silicium organique se forme naturellement sur la silice des végétaux, grâce aux éléments qui composent leurs racines, et leur permet de l'assimiler. La forme de silicium organique la mieux assimilée par l'organisme est le silicium G5. Qu'il soit minéral ou organique, l'efficacité du silicium reste la même. Lorsque l'intestin l'assimile, le silicium se débarrasse de son carbone et opère sous sa forme minérale [19].

### **I.3 Les composés organosiliciés :**

La présente communication a pour but d'attirer l'attention des spécialistes de la chimie organosiliciée sur un nouveau domaine très important et très intéressant de cette science, il s'agit de composés du silicium ayant une action spécifique sur les organismes vivants.

Les composés du silicium jouent un rôle particulièrement important pour de nombreux êtres vivants faisant partie du stade d'évolution le plus bas (bactéries silicatées – algues simples – plantes cryptogames).

Les composés du silicium existent sous trois formes essentielles dans les tissus humains :

1-des composés minéraux :

Solubles dans l'eau et pouvant traverser les parois des cellules s'éliminant facilement de l'organisme.

2-des dérivés organosiliciés :

Dont nous parlerons dans ce chapitre contenant le groupe Si–O–C, solubles dans les solvants organique font partie de cette classe « les éthers ortho et oligosiliciés des hydrocarbures ».

L'existence de composés contenu la liaison Si–N–C.

L'existence de composés organosiliciés contenu la liaison C–Si trouver dans les bactéries porteuse mirabilis.

3-des polymères siliciés :

Insolubles, les acides polysiliciés la silice amorphe, les silicates insolubles et le quartz en font partie.

L'épanouissement de la chimie organique du silicium qui s'est produit à la fin de la seconde guerre mondiale conduisit à la préparation d'un assortiment très grand de composés organosilicié connus a dépassé 15.000, l'utilisation pratique acquise par les monomères et les polymères organosiliciés a tout naturellement conduit à la nécessité d'étudier leur activité physiologique.

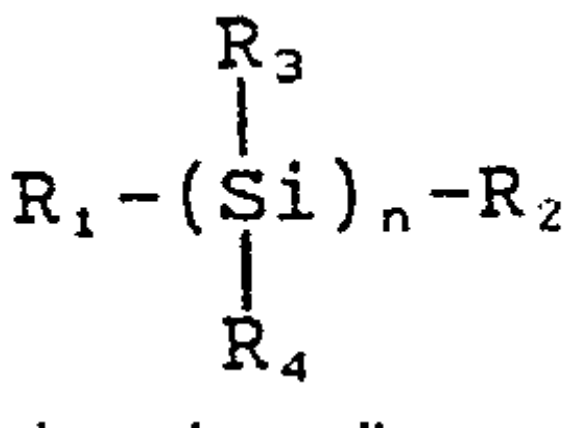
Cependant le nombre de dérivés étudiés dans ce sens a continué à être jusqu'à ces derniers temps très limité, se limitant surtout aux dérivés de synthèse industrielle (alcoxysilanes, chlorosilanes, polyorganosiloxanes)[20].

### 1.3.1 Les composés organométalliques :

Une molécule organométallique contient un atome de métal à un atome de carbone.

Les composés organométalliques peuvent contenir des métaux alcalins du 1<sup>er</sup> groupe, des métaux alcalinoterreux du 2<sup>ème</sup> groupe, des métaux en transition des groupes 3 à 12, et des éléments des groupes principaux 13 à 15, ainsi que des métalloïdes comme le bore ou le silicium[21].

En conséquence, les composés organosiliciés représentée une liaison carbone\_ silicium sous la formule générale suivante :



Dans laquelle :

n est un nombre entier compris entre 1 et 20.

R1 représente un groupement donneur d'électrons.

R2 représente un groupement accepteur d'électrons.

R3 et R4 identiques ou différents représentent un radical alkyl, aryl, l'hydrogène ou un radical R1 ou R2.

### I.3.2 Propriétés des composés organosiliciés :

#### I.3.2a Propriétés physiques et chimiques :

Nom chimique et numéro CAS	Couleur/aspect	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)	Masse moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau
Acide silicique, sel disodique de l' 6834-92-0	Cristaux monocliniques incolores généralement obtenus sous forme de verre; également, cristaux orthorhombiques; granulés 2800 (sublimation)blancs sans poussière.		1088-1089	122,06	Soluble
Dichlorométhylsilane 75-54-7	Liquide incolore	40-45	-93 à -91	115,03	Peu soluble
Dichlorosilane 4109-96-0	Gaz liquéfié, comprimé	8-9	-122	101,01	Réaction

Monoxyde de silicium 10097-28-6	Solide noir amorphe	1880*	1710*	44,08	Insoluble
Polydiméthylsiloxane 9016-00-6	Liquide limpide, disponible dans une large gamme de viscosité	>149		(74,15)n	Insoluble
Silicate d'éthyle 78-10-4	Liquide incolore	164-169	-86 à -77	208,33	Réaction
Silicate de calcium 1344-95-2	Poudre blanche		1200-1540	116,16	Insoluble
Silicate de méthyle 681-84-5	Liquide incolore	120-122	-4 à -2	152,22	Réaction
Silicate de sodium 1344-09-8	Fragments ou blocs d'aspect cristallin, d'incolore à blanc ou blanc grisâtre; fragments de verre verdâtre; poudre blanche; liquide trouble ou limpide	~102 (décomposition)		184,04	Soluble
Silicium 7440-21-3	Cristaux aciculaires brillants, de noir à gris, ou plaquettes octaédriques (système cubique); la forme amorphe est une poudre marron noir	2355-3265*	1410-1414	28,09	Insoluble
Tétrachlorosilane 10026-04-7	Liquide mobile, limpide et incolore	56-59	-70 à -69	169,90	Réaction
Tétrafluorure de silicium	Gaz incolore	-86*	-96 à -90 (sublimation)	104,08	Réaction

7783-61-1					
Tétrahydure de silicium 7803-62-5	Gaz incolore	-112	-185	32,12	Réaction
Trichlorométhylsilane 75-79-6	Liquide incolore	64-68	-90 à -78	149,48	Réaction
Trichlorosilane 10025-78-2	Liquide incolore	32-34	-127 à -126	135,45	Réaction
Triméthylchlorosilane 75-77-4	Liquide incolore	56-60	-40	108,64	Réaction

**Tableau. 2 .Propriétés physiques et chimiques [22]**

La réactivité chimique des liaisons C–Si est généralement plus élevée que celle des liaisons C–C, les liaisons du silicium avec des atomes autres que Si ou C privilégient généralement l’oxygène, qui pourra s’unir à son tour :

-à de l’hydrogène, d’où les silanols, de formule générale  $R_{4-n} [\text{Si} (\text{OH}_n)]$ .

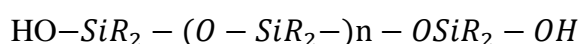
-à un autre atome de silicium, d’où les siloxanes, souvent obtenus par condensation des précédents (réaction homologue d’une étherification)

-à un groupement alkyle ou aryle, d'où les alkoxy-et aroxy-silanes,  $\equiv Si - OR \equiv Si - O - Ar$ ;

-à des éléments divers : alumine, titane ...

Les monosilanolés sont des liquides ou des solides pratiquement non miscibles à l'eau d'où leur emploi comme tensio-actifs, agents mouillants (graisses...) ( ( s'ils présentent des caractères d'alcools (formations d'esters siliciés avec HCl pour donner des chlorosilanes), ils sont plus acides qu'eux, pouvant former des silonates alcalins, hygroscopiques et facilement hydrolysables, il est vrai.

Quant aux silicones, sensu stricto, il s'agit essentiellement de polysiloxanes macromolécules linéaires répondant à l'enchaînement :

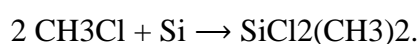


R : radical carboné méthyle ou phényle du degré de condensation n dépendent les propriétés physique du silicone, huile pour n faible, graisse et même élastomère pour n plus élevé.

Il a la même caractéristique à celles de composés organiques étant généralement incolores, inflammables, hydrophobes et stables par rapport à l'air[23].

### **I.3.3 Synthèse des composés organosiliciés :**

Le premier composé organosilicié fut le tétraéthylsilane  $Si(CH_2CH_3)_4$ , préparé par Charles Friedel et James Crafts en 1863 en faisant réagir du tétrachlorure de silicium  $SiCl_4$  avec du diéthylzinc  $Zn(C_2H_5)_2$ . La plupart des composés organosiliciés dérivent de chlorures  $(CH_3)_4-xSiCl_x$ . Ces chlorures sont produits par synthèse de Müller-Rochow, qui implique la réaction du chlorométhane  $CH_3Cl$  avec un alliage silicium-cuivre. Le produit principal et le plus recherché est le diméthylchlorosilane  $SiCl_2(CH_3)_2$ :



Bien d'autres composés peuvent être obtenus, comme le chlorure de triméthylsilyle  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  et le méthyltrichlorosilane  $\text{SiCl}_3\text{CH}_3$ . Cette méthode peut également donner des phénylchlorosilanes<sup>9</sup>.

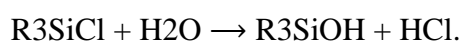
L'hydrosilylation est une autre méthode importante de formation de liaisons Si–C<sup>10</sup>. Cette méthode repose sur l'addition de composés portant une liaison Si–H sur des composés insaturés, notamment des alcènes, des alcynes, des imines, des cétones et des aldéhydes. Cette réaction requiert un catalyseur métallique, notamment du groupe du platine<sup>[24]</sup>.

### **I.3.4 Groupes fonction Composés organosiliciés, matériaux et dispositifs électrooptiques les contenantnels :**

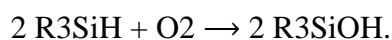
Le silicium entre dans la constitution de nombreux groupes fonctionnels. La plupart d'entre eux sont analogues à ceux des composés organiques, avec cependant comme principale différence que les liaisons multiples avec les atomes de silicium sont très rares.

#### **I.3.4.a Silanols, siloxydes et siloxanes :**

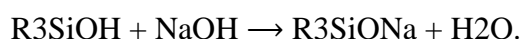
Les silanols, plus précisément les organosilanols  $\text{R}_3\text{SiOH}$ , sont analogues aux alcools  $\text{R}_3\text{COH}$ . On les obtient généralement par hydrolyse d'un chlorure de silyle  $\text{R}_3\text{SiCl}$  :



Les silanols sont plus rarement préparés par oxydation d'un hydruire de silyle  $\text{R}_3\text{SiH}$  en présence d'un catalyseur métallique :



De nombreux silanols ont été isolés, comme le triméthylsilanol  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  et le triphénylsilanol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ . Ils sont considérablement plus acides que les alcools correspondants. Un siloxyde est un dérivé déprotoné d'un silanol<sup>11</sup> :



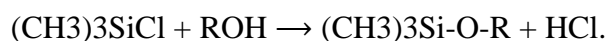
Les silanols tendent à se déshydrater en donnant des siloxanes :



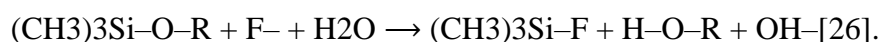
Les polymères formés de monomères de siloxanes sont des silicones, ou polysiloxanes. Les composés qui contiennent une double liaison Si=O sont appelés silanones et sont très instables [25].

#### **I.3.4.b Éthers de silyle :**

Les éthers de silyle sont des composés présentant les liaisons Si–O–C. On les prépare généralement en faisant réagir un alcool ROH avec un chlorure de silyle (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl :



Ils sont souvent employés comme groupes protecteurs sur les hydroxyles ; on les élimine à l'aide de sources d'ions fluorure F<sup>-</sup> comme le fluorure de tétra-n-butylammonium (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup>.



#### **I.3.4.c Chlorures de silyle :**

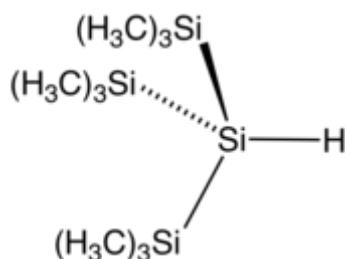
Les chlorures de silyle sont des composés organosiliciés importants principalement utilisés pour produire des silicones. Parmi les plus notables d'entre eux, on peut retenir le diméthylchlorosilane SiCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, le méthyltrichlorosilane SiCl<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> et le chlorure de triméthylsilyle (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl. Des dérivés plus spécialisés qui ont des applications commerciales sont par exemple le dichlorométhylphénylsilane C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, le trichloro (chlorométhyl) silane ClCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>, le trichloro(dichlorophényl)silane C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, le trichloroéthylsilane CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> et le phényltrichlorosilane C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>3</sub>.

Les composés organosiliciés sont assez largement utilisés en synthèse organique. Le principal agent de silylation est le chlorure de triméthylsilyle (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl. Une méthode classique de synthèse de cette classe de composés consiste à chauffer des hexaalkyldisiloxanes R<sub>3</sub>SiOSiR<sub>3</sub> avec de l'acide sulfurique concentré et un halogénure de sodium [27].

#### **I.3.4.d Hydrures de silyle :**

La liaison silicium–hydrogène est plus longue et plus faible que la liaison carbone–hydrogène : respectivement 148 pm et 299 kJ/mol<sup>7</sup> contre 105 pm et 337 kJ/mol<sup>7</sup>.

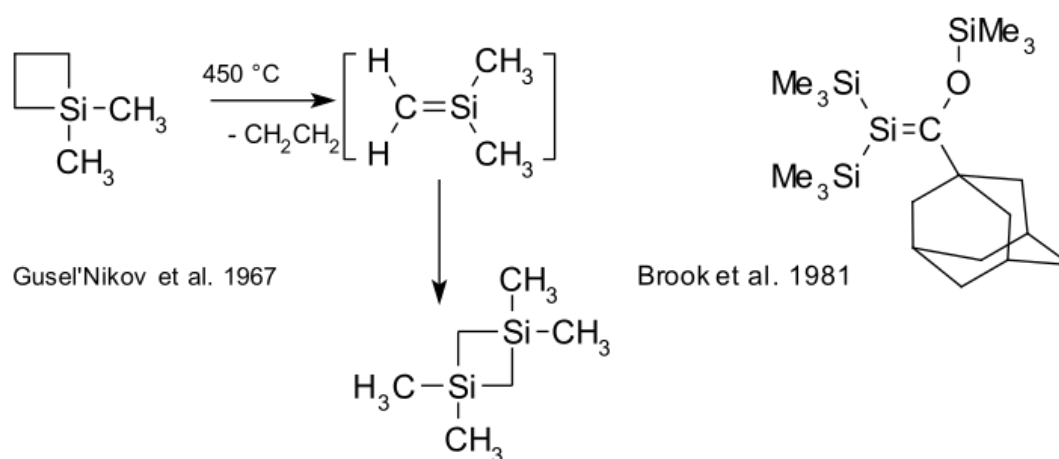
L'hydrogène étant plus électronégatif que le silicium, on parle d'hydrure de silyle. La série des silanes sont des hydrures de silyle[27].



(Schéma 1)

### I.3.4.e Silènes :

Contrairement aux composés organiques, la chimie des doubles liaisons est limitée chez les organosiliciés<sup>13</sup>. Les silènes présentant une double liaison Si=C, appelés alkyldènesilanes, sont des curiosités de laboratoire, à l'instar du silabenzène (en) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>SiH. Gusel'nikov et al. ont publié en 1967 les premières observations de silènes à partir de la pyrolyse de diméthylsilacyclobutane. Le premier silène stable, bloqué cinétiquement, a été publié par Brook et al en 1981 Les disilènes ont des doubles liaisons Si=Si et sont des analogues siliciés des alcènes, tandis que les disilynes ont des triples liaisons Si≡Si et sont des analogues siliciés des alcynes. L'observation de première triple liaison Si≡C dans un silyne a été publiée en 2010[28].

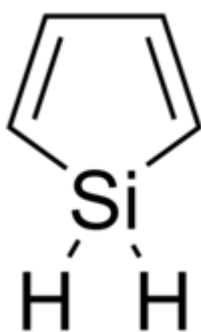


(Schéma 2)

### 1.3.4. f Siloles :

Les siloles, ou silacyclopentadiènes, dont les membres siliciés des métalloles, analogues du cyclopentadiène  $C_4H_4CH_2$ . Ils sont étudiés pour leur électroluminescence, et plus généralement pour leurs propriétés électroniques.

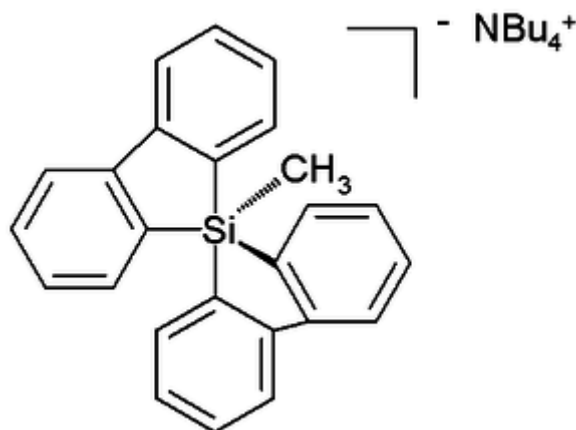
Les siloles sont de bons transporteurs d'électrons. Le niveau bas de leur orbitale basse vacante (LUMO) provient d'interactions favorables avec l'orbitale antiliante  $\sigma$  du silicium avec les orbitales  $\pi$  antiliantes du fragment butadiène [28].



(Schéma 3)

### 1.3.4.g Silicium pentacoordonné :

Contrairement au carbone, le silicium peut être coordonné à cinq atomes dans une série de composés appelés silatranes, comme le phénylsilatrane, ou encore dans un pentaorganosilicate particulièrement stable



(Schéma 4)

## **Pentaorganosilicate.**

La stabilité du silicium hypervalent est la base du couplage de Hiyama, utilisé dans certaines applications spécialisées de synthèse organique[29].

### **I.5.L'intérêt des composés organosilylés :**

Le silicium entre dans la composition d'alliages avec l'acier, l'aluminium, le cuivre, le bronze et le fer. Il est aussi largement utilisé dans la fabrication des semi-conducteurs et pour la production de silane ou de composés organosiliciques.

Les composés organosiliciques sont employés sous forme de résines, d'élastomères (composés de type caoutchouc) ou d'huiles. Les résines organosiliciques sont des composés qui, lorsqu'on les mélange à diverses autres substances mises en œuvre dans l'industrie des peintures (durcisseurs, accélérateurs, etc.), forment des couches très stables particulièrement bien adaptées à l'enduction de substrats auxquels les autres peintures n'adhèrent pas (les surfaces métalliques, par exemple). En outre, ces enduits sont assez résistants à un chauffage momentané ou à l'attaque de l'oxygène, et leur couleur tient à la lumière solaire. Ces résines sont également utilisées en plasturgie (agents de démoulage) et pour la fabrication de mousses particulièrement résistantes aux températures élevées; ce sont en outre de bons isolants thermiques. Elles existent aussi sous forme de «feuillets» minces employés dans l'industrie électronique à cause de leur faible combustibilité et aussi de leurs excellentes propriétés isolantes vis-à-vis du courant électrique, même en milieu humide. Les résines silicones trouvent de nombreuses applications en raison de leur bonne stabilité thermique et de leurs propriétés hydrofuges, ainsi que de leur résistance aux solvants, aux températures élevées et à la lumière solaire. Elles sont utilisées dans les peintures, vernis, en plasturgie (agents de démoulage), comme isolants électriques, dans les adhésifs autocollants et les revêtements antiadhésifs, ou encore dans les stratifiés[19].

Il présente de grands intérêts au chapitre de la santé osseuse et de l'immunité.

Silicium est aussi employé dans les panneaux photovoltaïques. Les procédés de gravure utilisés pour l'électronique permettent aussi de fabriquer du silicium avec des nanopores pour la dissociation des molécules d'eau dans les piles à combustible.

Le carbure de silicium possède une dureté très proche de celle du diamant. En conséquence, il est utilisé comme abrasif et dans les outils. La silice, quant à elle, est aussi utilisée avec le noir de carbone pour la fabrication de certains pneus. Le quartz est employé comme matériau transparent car il résiste mieux que le verre à la chaleur[17].

# **Chapitre II**

## **Méthode de Calcul**

### **en chimie**

### **quantique**

## **Introduction :**

La modélisation moléculaire est une technique permettant, non seulement de présenter les propriétés et les réactions chimiques mais aussi de manipuler les molécules des structure en deux ou trois dimensions.

La connaissance de la structure des édifices moléculaires permet de comprendre ce qui est réalisé dans une transformation physique, chimique ou biologique. Elle peut permettre aussi de prévoir de telles transformations. La compréhension comme la prévision sont considérablement facilitées lorsque l'on peut visualiser les structures. Une molécule est correctement décrite par sa géométrie et ses propriétés thermodynamiques. La visualisation doit rendre compte de l'ensemble de ces caractéristiques. La question essentielle est de représenter une molécule sur l'écran de la façon la plus proche possible de la "réalité" on peut dire donc que l'utilisation de l'informatique a permis de mettre au point un outil performant c'est « la modélisation moléculaire ».

La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes théoriques permettent de Déterminer la représentation graphique de la configuration des atomes d'une molécule. Dans ce présent chapitre ; nous présentons quelques définitions des formalismes utilisés pour l'étude théorique des déplacements chimiques.

### **II.1. Les méthodes théoriques DFT :**

Le développement de la théorie quantique pour comprendre le comportement de la matière dans les échelles infinitésimales est l'avancée la plus importante du XXe siècle. Les observations expérimentales ont permis de prouver que la théorie quantique décrit avec précision le comportement de particules fondamentales telles que les électrons. La théorie quantique décrit le comportement des particules par la célèbre équation d'Irvine Schrödinger. Parfois, on se fie à la théorie de Dirac, qui combine à la fois la théorie quantique et la relativité d'Einstein, en particulier lorsque la vitesse des électrons est élevée. Un bon exemple de ceci est le cas de l'atome d'or ou du graphène .Revenant à l'équation de Schrödinger, elle est si simple et si belle qu'elle peut être écrite sur une tasse de café elle est donné par l'expression suivante :

$$H\psi = E\psi$$

Où H c'est l'hamiltonien, E c'est l'énergie du système et  $\Psi$  est la fonction d'onde de l'électron. Dans le cas de systèmes simples tels que l'électron dans une boîte ou l'atome d'hydrogène isolé, les solutions précises de l'équation de Schrödinger peuvent être obtenues.

### **II.1.a. l'approximation de Born-Oppenheimer :**

Dans le cas où plusieurs électrons interagissent avec plusieurs noyaux, la situation est plus compliquée, L'équation de Schrödinger peut être donnée comme suit :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U(r_i, r_j) \right] \psi = E\psi$$

Ici, m est la masse d'électron. Les trois termes entre parenthèses dans cette équation sont, l'énergie cinétique de chaque électron, l'énergie d'interaction entre chaque électron et la collection de noyaux atomiques, et l'interaction énergie entre différents électrons. Nous soulignons que dans l'expression précédente nous avons négligé le mouvement nucléaire. Les noyaux des atomes sont généralement beaucoup plus lourds que les électrons et ont donc un mouvement beaucoup plus lent que le mouvement des électrons. cette approximation appelée

l'approximation de Born-Oppenheimer.[30]

### **II.2.b. Pourquoi la méthode DFT :**

Pour montrer la complexité des calculs nécessaires, nous donnons ici l'exemple d'un nanocluster de 100 atomes de Pt chaque atome a 78 électrons, donc le nombre d'électrons dans ce système est de 7800 électrons. C'est un grand nombre d'électrons qu'aucun computer ne peut faire un tel calcul.

Nous avons donc besoin d'une autre théorie ou approche pour décrire les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Ce qui a été fait par Kohn and Hohenberg en les années 60 est connu par DFT « DENSITY FUNCTIONAL THEORY ». Avant d'entrer dans cette approche, il serait judicieux de fournir une explication plus détaillée du terme « DENSITY FUNCTIONAL THEORY ». En physique quantique, la valeur la plus importante n'est pas la fonction d'onde de l'électron mais plutôt sa probabilité de présence dans l'espace. De plus, comprendre le comportement des matériaux ne nécessite pas de savoir quels électrons occuperont un état particulier

[31] . En d'autres termes, les électrons sont des particules indiscernables. Cela signifie que la quantité d'intérêt physique est la probabilité qu'un ensemble de  $N$  électrons dans n'importe quel ordre ait les coordonnées  $r_1, \dots, r_N$ . Peut donc décrire le système en s'appuyant sur la densité d'état . En DFT l'énergie de l'état minimale  $E$  peut être donnée par  $E[n(r)]$ , où  $n(r)$  est la densité électronique et  $E[n(r)]$  est fonctionnelle de l'énergie du system. Pr conséquence, la théorie de DFT permet de résoudre l'équation de Schrödinger en trouvant une fonction de trois variables, la densité électronique, au lieu de la fonction de  $3N$  variables, cela permettant de simplifier les calculs mathématiques complexes. Revenir à l'exemple précédent pour un nano cluster de 100 atomes de Pt, le théorème réduit le problème de quelque chose avec 23400 dimensions à un problème avec seulement 3 dimensions. De plus, en DFT, l'énergie la plus basse est la densité de l'état fondamental et toute autre densité entraîne une énergie plus élevée.[32]

## II.2. Analyse Natural Bond Orbital (NBO) :

Dans le cadre de notre étude théorique , l'analyse NBO (Natural Bond Orbital) constitue un outil de choix. D'une part, la NBO permet de traduire la fonction d'onde (ou la densité électronique) d'une molécule en termes de structure de Lewis. Or, la structure de Lewis reste le modèle de répartition électronique le plus courant dans la communauté des chimistes. Par cette analyse, nous obtenons entre autres des précisions sur les charges électroniques portées par chaque atome, sur les ordres et les natures des liaisons et nous pouvons systématiquement procéder à une analyse comparative des caractéristiques d'un état électronique à l'autre pour un complexe donné ou encore comparer différents complexes. Donc l'analyse NBO est un outil très utile permet de comprendre plusieurs concepts , tels que :

- Les structures de Lewis
- les charges électroniques
- les ordres de liaison
- l'hybridation
- les interactions donneur-accepteur intermoléculaire ou intramoléculaire, les effets stériques..etc. [33].

Dans le formalisme NBO, la densité électronique est décrite de la manière suivante :  
(i) paire d'électrons de cœur (CR) (ii) paire d'électrons non liants (lone pair, LP) et

(iii) paire d'électrons liants (bonding, BD) où formellement, chaque atome impliqué dans la liaison fournit un électron. Ces deux derniers types de paires d'électrons constituent le squelette des structures de Lewis. Il est formé par un jeu complet de NBO ortho normales. Les NBO résiduelles, dites de type Non Lewis (NL), décrivent les effets de résonance liés à la délocalisation. Elles correspondent à l'écart qu'il existe, pour une molécule donnée, avec la description que donnerait la théorie de Lewis. Cet écart permet d'estimer la proximité qu'il existe entre la fonction d'onde et le modèle de Lewis associés au système étudié.

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.

AOs → NAOs → NHOs → NBOs → NLMOs → Mos

Pour déterminer les NAO, considérons la matrice densité, que l'on peut scinder en blocs (ou éléments) diagonaux et extra-diagonaux :

$$P = \begin{bmatrix} P_A & P_{AB} & \cdots & P_{AN} \\ P_{BA} & P_B & \cdots & P_{BN} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ P_{NA} & P_{NB} & \cdots & P_{NN} \end{bmatrix}$$

Les éléments  $P_X$  résultent uniquement des orbitales d'un même atome, les  $P_{XY}$  de l'interaction entre deux orbitales portées par deux atomes différents. La diagonalisation de ces premiers blocs délivre un jeu de vecteurs propres associé à un jeu de valeurs propres selon l'équation suivante :

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

Ou  $\hat{\gamma}$ : l'opérateur associé à la densité électronique.

$n_i = \langle \theta_i | \hat{\gamma} | \theta_i \rangle$  : représente l'occupation des orbitales naturelles  $\theta_i$ .

C'est ainsi que nous obtenons les NAO de chaque atome. Les NAO maintiennent l'orthogonalité entre celles qui sont intra atomique et celles qui sont inter atomiques.

Conformément au modèle de la liaison simple chaque orbitale NBO  $\sigma_{AB}$  (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 1). Chaque NBO est associée à une orbitale NBO anti liante  $\sigma^*_{AB}$ .

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

La construction des orbitales NHOs et des orbitales NAOs sur les atomes A et B ressemble au principe de l'hybridation classique. Les orbitales NBO  $\sigma_{AB}$  de type «Lewis»

(donneur) (eq.4) sont ainsi complétée par les orbitales NBO  $\sigma^*_{AB}$  (accepteurs) de type «non-

Lewis» (eq. 5) qui sont vides dans le modèle de la structure de Lewis. Des faibles occupations

de ces orbitales NBO anti liantes 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 :

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

F est l'opérateur de Fock ou Kohn-Sham.

$\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_j^*$  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 de 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  $\Omega$  peut être exprimée comme une combinaison linéaire des NBO de type Lewis ( $\sigma_i$ ) et les contributions résiduelles des NBO non Lewis ( $\sigma_j^*$ ).

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

La NBO est d'autant plus pertinente lorsqu'elle est employée pour décrire des systèmes d'une même famille. En l'occurrence, nous travaillons sur des composés qui possèdent de nombreux dénominateurs communs.

### **II.3.La méthode GIAO ( Gauge Including Atomic Orbitals) :**

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est l'une des techniques expérimentales les plus puissantes pour obtenir des structures tridimensionnelles de molécules complexes, principalement pour l'analyse des configurations relative et absolue des composés organiques. Pour cette raison, cela est devenu l'un des outils prometteurs dans le domaine de la chimie. Bien que l'application des techniques de RMN à la détermination de l'orientation relative et spatiale des substituants est devenue une tâche courante dans laboratoires de chimie organique, il n'est pas facile. Même en utilisant techniques RMN modernes, telles que COSY (corrélation homonucléaire Spectroscopie), HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence), HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence), J-resolved, and NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy). , il faut être très bien formé pour résoudre le « puzzle de la structure ». Ainsi, l'analyse stéréochimique de composés ayant des propriétés conformationnelles bien définies n'est actuellement pas facile à réaliser, malgré la richesse des expériences de RMN à haute résolution

utilisées dans ce type d'études. ce qui a conduit au développement de plusieurs méthodes de calculs adaptées aux calculs de leurs paramètres de RMN. L'évolution de la méthodologie pour les calculs relativistes de RMN commence d'abord à partir des travaux de Kaupp, Malkin, Malkina et de leurs équipes (en méthode IGLO(Individual Gauge for Localized Orbital)), jusqu'à l'arrivée des publications de Ziegler et de son équipe (en méthode GIAO(Gauge Including Atomic Orbital)).

### **II.3.a.Le problème d'invariance de Jauge :**

L'origine naturelle pour les atomes n'existe pas et le choix de l'origine de jauge se fait arbitrairement. L'invariance de jauge est limitée aux systèmes observables et non aux systèmes non observables, ce qui pose un problème dans la chimie quantique à la résolution de l'équation de Schrödinger. On peut noter également que les méthodes classiques quantiques ne fournissent aucun résultat d'invariances de jauge pour les propriétés magnétiques. Plusieurs méthodes de calculs ont été développées sur le principe de l'invariance de jauge; parmi ces méthodes, nous citons:

-les méthodes IGLO (Individual Gauge for Localized Orbitals) et LORG (Localized Orbital/ Localized Origin) : qui sont basées sur les différentes origines de jauge utilisées pour chaque orbitale moléculaire localisée, dans le but de réduire l'erreur rencontrée lorsque l'origine de jauge est loin de l'orbitale moléculaire considérée.

### **II.3.b. -la méthode GIAO ( Gauge Including Atomic Orbitals):**

un intérêt particulier est porté à cette méthode dans laquelle l'origine de jauge est centrée sur les orbitales atomiques ; l'utilisation de cette méthode est importante dans les calculs des propriétés magnétiques, précisément dans le calcul de déplacements chimiques.

### **II.3.c. Description de la méthode GIAO :**

London a utilisé la méthode GIAO pour la première fois pour introduire l'étude du diamagnétisme moléculaire. A la fin des années cinquante, cette méthode a été développée par Hameka dans les calculs SCF des déplacements chimiques pour les molécules diatomiques. Ditchfield n'a cependant pas abouti car ses travaux ont été limités par le problème rencontré dans le traitement des intégrales de dérivations. L'utilisation de cette méthode mise en œuvre dans les années 90 grâce aux travaux de Pulay [35] qui donnent une solution plus efficace au problème de Jauge et son

formalisme est alors introduit dans plusieurs codes de chimie quantique, par exemple l'ADF et Gaussian.

Cette méthode fournit une solution satisfaisante pour le problème de l'origine de jauge. La description de la méthode GIAO repose sur l'introduction d'origines de jauge locales dans les expressions des OA, fournissant ainsi des résultats uniques. Le problème de l'origine de jauge est résolu en fixant la jauge de façon optimale; ceci a pour effet d'assurer à la base une convergence rapide. Ainsi, les résultats sont indépendants de la jauge originale (caractérisée par l'origine de jauge commune  $\vec{R}_0$ ) et dans ces conditions, il est plus approprié de parler de résultats indépendants de l'origine de jauge, dans le sens où les résultats pour les propriétés magnétiques sont indépendants de  $\vec{R}_0$ .

# **Chapitre III**

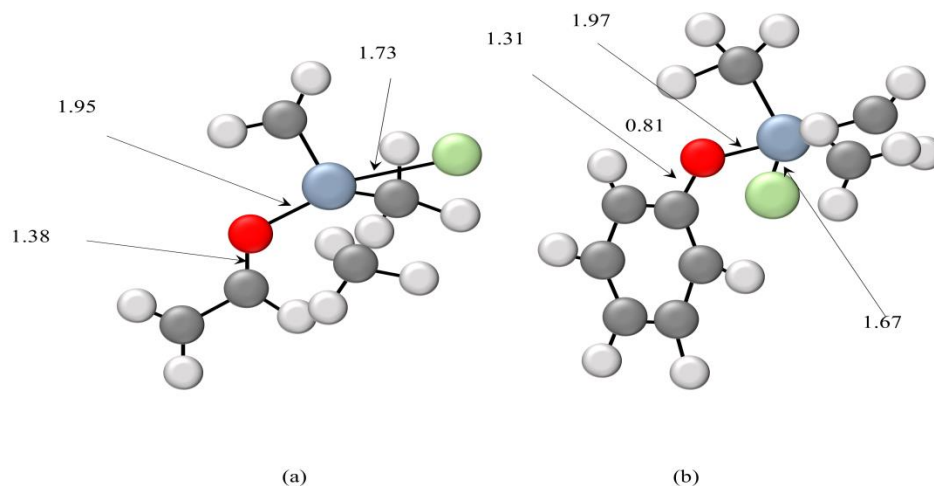
## **Résultats et discussions**

A travers ce chapitre, nous allons décrire les résultats des calculs des halosiliconates pentavalents  $R-O-Si(CH_3)_3X$ . Les halotriméthylsilioxyfuranes ( $X-TMSOF$ ) sont présentés. Toutes les structures optimisées sont des minima (nombre de fréquence imaginaires=0) sur la surface d'énergie potentielle (ESP).

**Tableau (3) : Déplacements chimiques  $\delta$ <sup>29</sup> si des structures  $R-O-Si-(CH_3)_3 X^-$  calculées par rapport au TMS ( $Si(CH_3)_4$ )**

R-O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> X <sup>-</sup>	R	TMS-B3LYP/6-311+G(2d,p)GIAO (ppm)	TMS-HF/6-31G(d) GIAO (ppm)
$X = F^-$	Met	-152.11	-29.72
	Et	-184.69	-62.31
	Aryl	-142.74	-20.35
	Vinyl	-143.31	-20.92
	Ipr	184.56	-26.17
$X = Cl^-$	Met	-57.37	+65.02
	Et	-58.24	+64.15
	Aryl	-55.66	+66.73
	Vinyl	-50.84	+71.55
	Ipr	-58.88	+63.52

Comme le montre la structure sur la figure (5), l'optimisation de la géométrie indique que le centre de silicium maintient le fluorure tout en formant une liaison stable (Si-F = 1,67Å) et comparable à celle estimée expérimentalement. Cette valeur est très proche à celle de la même liaison obtenue pour le fluorotriméthylsilane libre SiF(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> par le même niveau de calcul. Tant dis que pour la structure (a) Si-F est égale à 1,73 Å.



**Figure 5 :Complexation non liée avec perte de groupes O-vinyl(a) et O-aryl(b)**

Ces deux systèmes , (a) et (b) , révèlent la perte des groupes O-vinyl et O-aryle avec des distances Si-O d'interactions à 1,31 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 les structure (b) , l'anion  $F^-$  a initialement quatre paires non liants intactes .Après son introduction dans le centre de silicium leurs occupation 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 di cycle aryle et la liaison Si-O afin de se présenter en trois paires non liants au lieu deux :  $LP(1) = 1,93970$  ;  $LP(2) = 1,80664$  ;  $LP(2) = 1,73891$  .

De plus dans la structure (a) ,  $F^-$  induit également la désilylation par la formation d'une forte liaison Si-F avec une occupation de 1,95081 . Par

conséquent , l'anion fluorure participe par l'une de leur quatre paire non liant et le centre du silicium perd le groupe O-vinyle .

### III.2.Déplacements chimiques RMN<sup>29</sup> Si-R-O-Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> X<sup>-</sup> :

Des déplacements chimiques  $\delta$  RMN<sup>29</sup> Si aussi élevés que 115.226 et 316 ppm ont été observé pour R<sub>3</sub> Si<sup>+</sup> avec R= alkyle , silyle , respectivement [36-39]. 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.

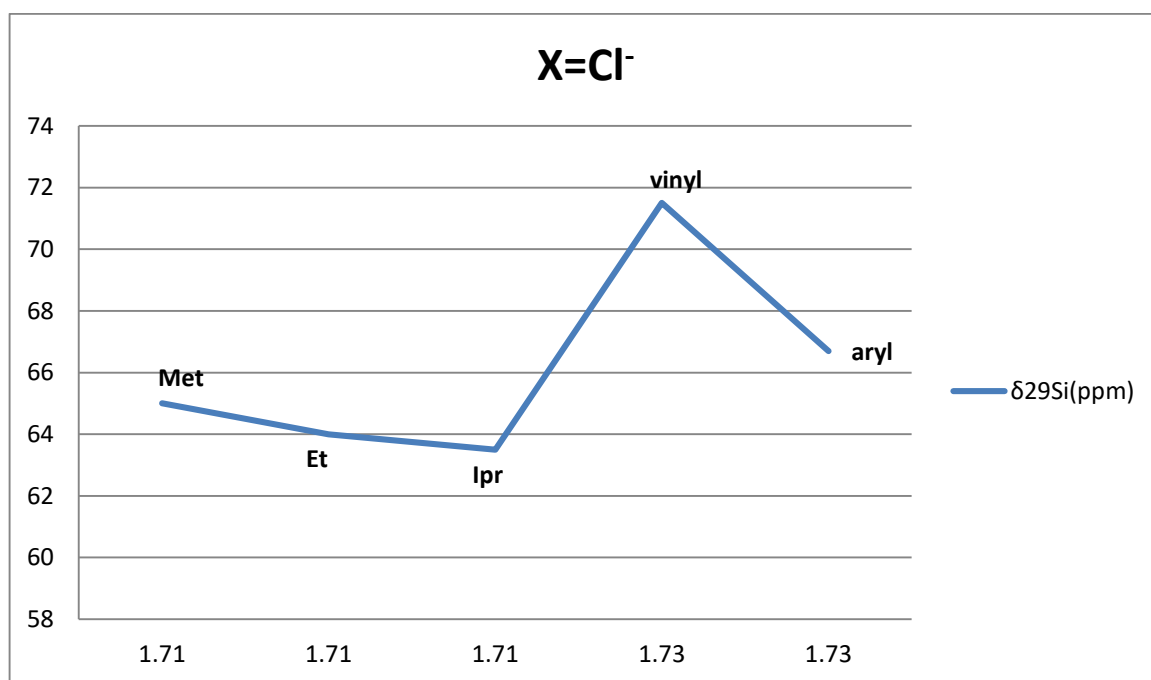
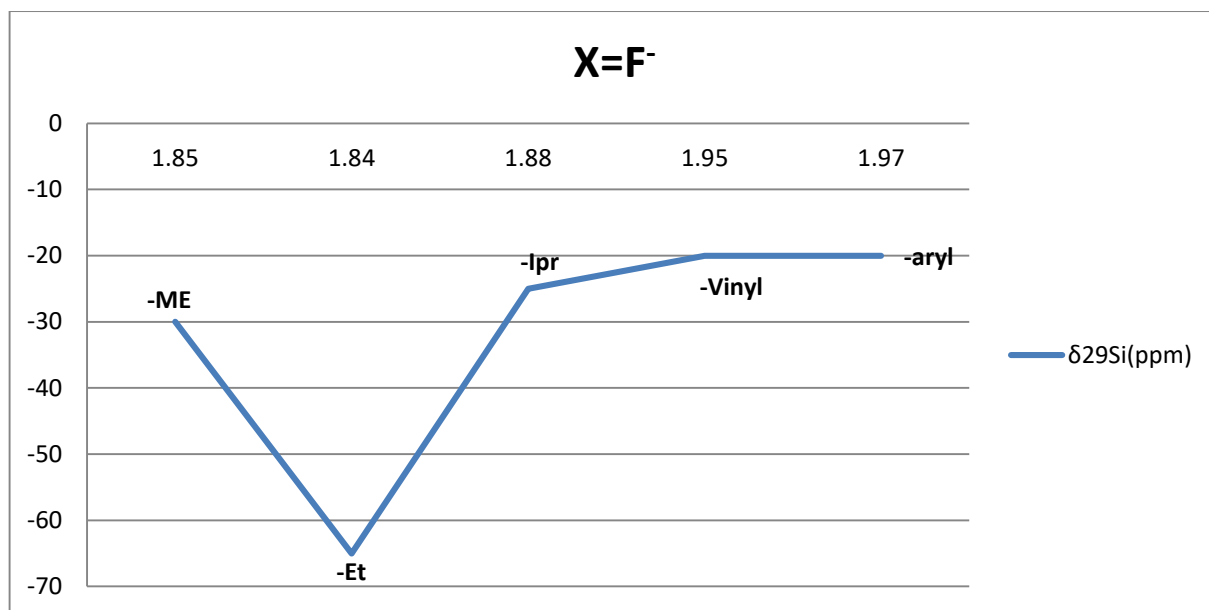
Pour les ions carbénium classiques , il existe une nette différence entre es espèces tétraédriques ioniques , planaires et covalentes .

Il est bien entendu que les déplacements chimiques  $\delta$  RMN<sup>29</sup> Si ne peuvent pas être directement assimilés à des densités de charge. Sur la base de cette hypothèse , nous avons calculé les déplacements chimiques  $\delta$  RMN<sup>29</sup> Si en ppm en utilisant la méthode GIAO-HF / 6-31G (d) [38] et établir des corrélations entre la liaison Si-O et les déplacements chimiques  $\delta$  RMN<sup>29</sup> Si des systèmes de l'halosiliconate RO-Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> X<sup>-</sup> .

les déplacements chimiques  $\delta$  <sup>29</sup>Si calculés (ppm), pour les structures RO-Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> X par les méthodes GIAO-B3LYP / 6-311 + G (2d, p) et HF / 6-31G (d) , et pour la référence composé tétraméthylsilane si (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (TMS) , sont énumérés dans le tableau .

dans cette étude , le fluorosilicate R-O-Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> F<sup>-</sup> donne des déplacements chimiques  $\delta$ <sup>29</sup> Si dans la gamme de -62.31 ppm à -20.35ppm et aucune linéarité observée dans ce cas .

la linéarité est établi entre la liaison Si-O et les déplacements chimiques RMN<sup>29</sup> Si où X= Cl<sup>-</sup> , Br<sup>-</sup> figure () et cela permet d'une part d'obtenir pour nos systèmes une relation entre ces trois paramètres . D'autre part , les liaison Si-O restantes présentent une corrélation presque linéaire avec les déplacements chimiques RMN<sup>29</sup> Si dans le cas des substitués Me, Et et ipr .

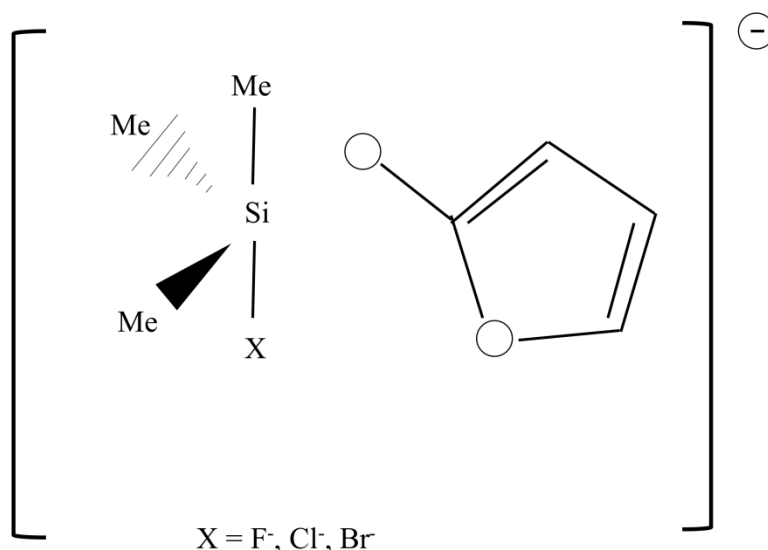


**Figure 6 :** Corrélation entre la longueur Si-O(Å) et  $\delta^{29}\text{Si}$  RMN en ppm de RO-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X(X=F<sup>-</sup>;Cl<sup>-</sup>) Calculé avec GIAO-HF/6-3G d méthode.

### III.3.Structures des X-TMSOF :

Cette partie est consacrée à l'étude des structures halotriméthylsilyloxyfurane X-TMSOF figure (7) Dans ce cas nous avons changé que le X<sup>-</sup> en conservant le groupe oxyfurane les calculs utilisant la théorie fonctionnelle de densité DFT

au niveau D3LYP / 6-31G(d) donnent des informations sur leurs structures et la densité de la charge électronique .



**Fig3ure 7** :halotrimethylsilyloxyfurane X-TMSOF(X=F<sup>-</sup> ;Cl<sup>-</sup>)

Après introduction de X<sup>-</sup> l'optimisation de la géométrie permet d'explorer dans le cas du fluorure F<sup>-</sup> (TMSOF) que la liaison Si-O apparaît comme faible avec une longueur de 1,85 Å. Cependant , le Si-F semble être une liaison forte et égale à 1,73Å.

Cette structure préfigure la formation du centre de silicium tetracoordiné (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> SiF et une perte du groupe oxyfurane . Dans le cas de X= Cl<sup>-</sup> ou Br<sup>-</sup> , la liaison Si-O est égale à 1.73 Å , cependant , Si-X est estimée à 4.25 Å et 4.29 Å , respectivement .

Dans le tableau (4) la fréquence minimale ( $\nu_{\min}$ ) indique que toutes les structures X<sup>-</sup> TMSOF sont des minima . En outre, les écarts  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  montrent que dans le cas de la structure F-TMSOF,  $\Delta E$  est la plus grande valeur par rapport à celle de Cl-TMSOF et Br-TMSOF, ce qui reflète la stabilisation de la HOMO de F-TMSOF à cause de l'électronégativité de l'atome de fluor.

**Tableau (4) . L'énergie totale , les fréquences minimales , le gap  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  , le moment dipolaire et la symétrie of X<sup>-</sup> TMSOF**

X <sup>-</sup> TMSOF	E(a.u)	V <sub>Stretching</sub> Si-X Bond (cm <sup>-1</sup> )	V <sub>min</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Dipole (Debey)	Symmetry	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)
X= F	-813.85	708.43	28.25	2.87	Cl	0.2124
X=Cl	-1174.24	105.33	27.7	10.26	Cl	0.1886

La fréquence d'élongation des liaisons Si-X (708.43 cm<sup>-1</sup>) (Tableau ()) a révélé que la

liaison Si-F est plus forte que Si-Cl et Si-Br, ce qui est confirmé par la longueur de

liaison Si-F = 1,71 Å. 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 (F-, Cl-) et le substrat SiH<sub>4</sub> a été étudiée par El Idrissi et al [40]. Les distances optimales pour la liaison silicium-chlore et silicium fluore sont respectivement de 2,1 Å et 1,6 Å.

F-TMSOF montre une longueur de liaison Si-O égale à 1,85 qui estime une perte du fragment Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F. Cependant, 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 (+2,1 pour F-TMSOF et +2.02 pour Cl-TMSOF et Br- TMSOF). F-, Cl- et Br- sont repérés par une charge négative (-0,70, -0,93 et -0,90) respectivement .

Le tableau (5) montre que la paire d'électron non liant LP(4) du fluorure dans la structure F-TMSOF contribue à produire la liaison Si-F avec une occupation de 1,921 et une liaison en pourcentage de (7,95%Si et 92,05%F). Cependant, le chlorure et le bromure conservent bien leurs quatre paires non liantes, par la suite une contribution très faible est notée.

**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 :**

X-TMSOF	Si-X bond Å	Si-O bond Å	Si-O- C (°)	Si	X <sup>-</sup>	LP(1)	LP(2)	LP(3)	LP(4)
X=F	1.71	1.85	128.70	+2.10	- 0.70	1.984	1.956	1.955	-----
X=Cl	4.25	1.71	128.89	+2.02	- 0.93	1.999	1.985	1.983	1.954

La HOMO montre que l'orbitale de pair non liant est principalement située sur le

chlorure dans la structure Cl-TMSOF, faiblement localisée sur l'atome de fluorure dans

F-TMSOF et n'apparaît pas sur le bromure dans Br-TMSOF.

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

### III.4. 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 [41]. 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 de stabilisation  $E^{(2)}$  associée à la délocalisation électronique  $i \rightarrow j$  est donnée par

l'expression suivante :

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

ou  $q_i$  est l'occupation de l'orbitale donneuse i,  $\epsilon_i$ , et  $\epsilon_j$  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 5 répertorie les occupations calculées des orbitales naturelles.

Dans F-TMSOF, il est important de mentionner que la liaison  $\delta$  (Si-F) contenait 92,05% du fluor et 7,95% du silicium et formée d'hybride  $sp^{1.26}$  sur fluor (qui est un mélange de 44,13% s, 55,75% p et 0,13% d).  $\delta$  (Si-06) est

produite à partir de l'hybride  $sp^{2.38}$  sur l'oxygène (qui est un mélange de 29,58% s, 70,37% p et 0,05% d). Le Cl-TMSOF indique que la liaison  $\delta$  (Si-06) 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).  $\delta$  (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  $\delta$  (C1-C2) est obtenue à partir de l'hybride  $sp^{1.75}$  sur Cl (qui est un mélange d'orbitales atomiques à 31,72% s, 68,24% p et 0,05% d). De plus, les liaisons  $\delta$  (Si-C8) et  $\delta$  (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  $\delta$  (Si-06) 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).

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale :

L'interaction des anions fluorure et chlorure, avec le centre silicium du triméthylalcoxysilane,, mène à un centre silicié pentacoordonné que dans le cas du fluorure. ; L'introduction du fluorure au centre du silicium permet la formation de la forte liaison Si-F et prédit la perte du groupement O-R dans toutes les structures étudiées (Si-O ou moins est égal à 1.85Å) .De plus, les 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<sup>-</sup> ajouté.

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.

## Références

1. ECOMINE - Le silicium : un élément chimique très abondant, un affinage stratégique| Minéral Info [WWW.mineralinfo.fr](http://WWW.mineralinfo.fr)
2. 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
3. Voronkov MG, Trofimova OM, Bolgova Yu I, Chernov NF (2007) RUSS Chem Rev 76:825-845
4. Tacke R, Seiler O (2003) Higher-coordinate silicon compounds with SiO<sub>5</sub> and SiO<sub>6</sub> skeletons. In: Jutzi P, Schubert U (eds) silicon chemistry, Wiley, Weinheim, pp 324-337
5. Tacke R, Pulm M, Wagner B (1999) Adv Organomet chem. 44:221-273
6. Composés du silicium biologiquement actifs M.G. VORONKOV Institut de synthèse organique de l'Académie des sciences de Lettonie, Riga, U.S.S.R
7. Institute UTINAM – UMR 6213 Silicium [WWW.utinam.cnrs.fr](http://WWW.utinam.cnrs.fr)
8. Le Silicium : Mise au point sur les propriétés biologiques des combinaisons de cet élément [article]  
  
Publications de la Société Linnéenne de Lyon Année 1980 49-2 pp. 66-72 par Philippe Lebreton et Bernadette Boutard.
9. Yu, X, Morton, L. A.; Xue, Z.L. Organometallics 2004, 23, 2210.
10. Braunstein, P.; Boag, N.M. Angew. Chem., Int.Ed. 2001, 40, 2427.
11. Le Silicium : Mise au point sur les propriétés biologiques des combinaisons de cet élément [article]

Publications de la Société Linnéenne de Lyon Année 1980 49-2 pp. 66-72 par  
Philippe Lebreton et Bernadette Boutard.

12. Chimie polyelectrons. P1 Copyright2015 [WWW.dilingo.com](http://WWW.dilingo.com)

13. Thèse de doctorat en chimie : Etude theorique de la structure et la delocalization  
de charge des halosiliconates R-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X , Université- MOHAMED KHIDER-  
BISKRA ; Ed :2021

14. Hybridations de complexes de silicium SiL<sub>4</sub> ; SiL<sub>5</sub> ;SiL<sub>6</sub> et diagramme d'orbitale  
moléculaire de l'hybride à 3 centres-4 électrons | Download Scientific Diagram  
[WWW.researchgate.net](http://WWW.researchgate.net)

15. EP0343019A2 European Patent Office Composés organosiliciés, matériaux et  
dispositifs électrooptiques les contenant

16. Évolution des propriétés électroniques avec l'hypervalence Chimie, le silicium,  
ENS, second concours Lyon 2016 [WWW.chimix.com](http://WWW.chimix.com)

17. Le silicium dans les alliages de fonderie | My Little Blog Fonderie 08 juillet 2020  
[souspression.canalblog.com](http://souspression.canalblog.com)

18. Silicium - Rôles dans l'organisme, besoins et sources alimentaires ...

Oligo-éléments < Nutrition < [www.doctissimo.fr](http://www.doctissimo.fr)

19. Propriétés Et Bienfaits Du Silicium Organique| NATURA FORCE 2021

20. Composés du silicium biologiquement actifs M.G. VORONKOV Institut de  
synthèse organique de l'Académie des sciences de Lettonie, Riga , U.S.S.R

21. Synthèse et chimie organométallique

Comprendre et contrôler les composés organométalliques |METTLER TOLEDO.  
Tous droits réservés. [WWW.mt.com](http://WWW.mt.com)

22. PROPRIÉTÉS DU SILICIUM ET DES COMPOSÉS ORGANOSILICIQUES

23. Le Silicium : Mise au point sur les propriétés biologiques des combinaisons de cet  
élément [article]

Publications de la Société Linnéenne de Lyon Année 1980 49-2 pp. 66-72 par  
Philippe Lebreton et Bernadette Boutard.

24. EP0343019A2 European Patent Office Composés organosiliciés, matériaux et  
dispositifs électrooptiques les contenant

25. Paul D. Lickiss, « The Synthesis and Structure of Organosilanols », *Advances in  
Inorganic Chemistry*, vol. 42, 1995, p. 147-262

26. E. A. Flood, « Preparation of Triethylsilicon Halides », *The Journal of the  
American Chemical Society*, vol. 55, no 4, avril 1933, p. 1735-1736

27. Henrik Ottosson et Patrick G. Steel, « Silylenes, Silenes, and Disilenes: Novel  
Silicon-Based Reagents for Organic Synthesis? », *Chemistry*, vol. 12, no 6, 8 février  
2006, p. 1576-1585

28. L. E. Gusel'Nikov et M. C. Flowers, « The thermal decomposition of 1,1-  
dimethyl-1-silacyclobutane and some reactions of an unstable intermediate containing  
a silicon-carbon double bond », *Chemical Communications (London)*, no 17, 1967,  
p. 864-865

29. Adrian G. Brook, Fereydon Abdesaken, Brigitte Gutekunst, Gerhard Gutekunst et  
R. Krishna Kallury, « A solid silaethene: isolation and characterization », *Journal of  
the Chemical Society, Chemical Communications*, no 4, 1981, p. 191-192

30. M.A Pigaliv, V.Elmanovich, M.Timnikov,Azziz.M.Muzafarov, *polymer science  
series B*,2016,58,270 .

31.T.zeigler,*chemical Reviews*,1991,91,667

32.x.shu-Hong , Z.ming-yu, *chemical physics letters*,2006,421,447

33.valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor prespective/*Cambridge  
university press*,F.Weinhold.C.R Landis,2005

34.E.D.Glendenning, C.R.Landis, Weinhold , *journal of computational Chemistry* ,  
2013 , 34 , 1437

35. K WOlinski , J, F. Hinton , P.pulay , *journal of American chemical society* , 1990  
, 112 , 8260

