



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE - MOHAMED KHIDER - BISKRA
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCE

Spécialité: Chimie

**ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE ET LA
DELOCALISATION DE CHARGE DES
HALOSILICONATES
 $R-O-Si(CH_3)_3X^-$**

Présentée par : AICHI MOHAMMED

Soutenue le 12/04/2021, devant le Jury :

Pr. BELAIDI SALAH	Université de Biskra	Président
Pr. DIBI AMMAR	Université de Batna-1	Rapporteur
Pr. MESSAOUDI ABD ELATIF	Université de Batna-1	Examineur
Pr. MELKEMI NADJIB	Université de Biskra	Examineur
Dr. HAFIED MERIEM	Université de Batna-2	Co-Rapporteur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury de thèse qui ont accepté de juger mon travail et provoquer une discussion scientifique très intéressante :

*Professeur **Dibi Ammar** et Docteur **Hafied Meriem** pour avoir accepté de rapporter mon travail.*

*Professeur **Belaidi Salah** d'avoir accepté de présider mon jury et ;*

*Messieurs **Messaoudi Abdelatif** et **Melkemi Nadjib** pour leurs expertises scientifiques.*

*Mes remerciements vont aussi au professeur **Haba Hamada** pour son assistance et ses conseils bénéfiques.*

... Merci encore pour tout, et à très bientôt.

Liste des figures

Figure.1 Evolution des propriétés électroniques avec l’hypervalence.....	39
Figure.2. Orbitales moléculaires (OM) X···E···X impliquées dans une interaction 3c-4e	40
Figure.3. Géométrie d’une espèce tetra et pentacoordinée.....	46
Figure 4. Interaction non-supportée entre une base organique et un élément du groupe 14.....	47
Figure 5. Interaction supportée entre une base organique et un élément du groupe 14.....	48
Figure 6 : L’addition d’un anion à des composés siliciés tetracoordinés.....	50
Figure.7. Inter ou intracoordination du silicium.....	51
Figure.8. Donation intramoléculaire.....	51
Figure.9. Dynamique d’équilibre entre penta-(c) and tetracoordination (d) in solution.....	53
Figure.10. Equilibrium between two isomeric silicon complexes (a and b) with hexa- and tetracoordinated Si atome.....	53
Figure 11. Structure des halosiliconates (R = Met, Et, ipr, vinyl, aryle et X = F-, Cl- Br-.....	61
Figure 12. Complexation non liée avec perte de groupes O-vinyl (a) et O-aryle (b).....	66
Figure 13. Corrélation entre la longueur Si-O (Å) et $\delta^{29}\text{Si}$ RMN en (ppm) de RO-Si(CH ₃) ₃ X (X = F-, Cl-, Br-) calculée avec GIAO-HF / 6-31G (d) méthode.....	69
Figure14. L’halotriméthylsilyloxyfurane X-TMSOF (X = F-, Cl-, Br ⁻).....	70
Figure15. illustration des orbitales frontières (HOMO-LUMO) des structures X- TMSOF.....	73

Liste des Tableaux

Tableau 1. Comparaison des forces et longueurs de liaisons entre le carbone et le silicium.....	38
Tableau 2. Énergie totale, fréquences minimales, les écarts ΔE HOMO-LUMO, le moment dipolaire et la symétrie de R-O-Si (CH ₃) ₃ X ⁻	63
Tableau 3. Charge Naturelle de Si et X ⁻ , les liaisons Si-X et Si-O, l'angle Si-O-R.....	64
Tableau 4. Déplacements chimiques $\delta^{29}\text{Si}$ des structures R-O-Si-(CH ₃) ₃ X ⁻ calculés par rapport au TMS (Si(CH ₃) ₄).....	65
Tableau 5. L'énergie totale, les fréquences minimales, le gap $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, le moment dipolaire et la symétrie of X-TMSOF.....	71
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.....	72
Tableau 7. Longueur de liaisons, Occupation et Pourcentage des orbitales des structures X-TMSOF.....	75
Tableau 8. Second order perturbation theory analysis of the Fock matrix in NBO basis of X-TMSOF structures.....	76

Liste des abréviations

RMN : Résonance 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 : Tetraméthyle de silane

HOMO : Highest occupied molecular orbital

LUMO : Lowest unoccupied orbital

NBO : Natural bond orbital

TMSOF : Triméthylsilyloxyforane

A° : Anguchtrum

TPO : Bipyramide trigonale

NLMO : Natural localised molecular orbital

NAO : Naural atomique orbital

NHO : Naural hybrid orbital

Ψ : fonction d'onde

ρ : Matrice d'ensité.

θ_i : Orbitale naturelle

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
Chapitre I : Méthodes de calcul en chimie quantique.....	04
I.1. Introduction.....	05
I.2. Bases de la chimie quantique.....	06
I.2.1 Equation de Schrödinger.....	06
I.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	08
Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)	10
I.3. Méthodes de calcul.....	11
I.3.1 Méthodes empiriques.....	11
I.3.2 Méthodes semi-empiriques.....	11
I.4. Méthodes des calculs quantiques basés sur la détermination de la fonction d'onde	13
I.4.1 Méthode Hartree-Fock (HF)	13
I.4.1a Equations de Hartree-Fock.....	13
I.4.2 Procédure du champ auto-cohérent SCF (Self Consistent Field)	14
I.4.3 Méthodes post Hartree-Fock.....	15
I.4.4 Approche perturbative Moller-Plesset.....	15
I.4.5 Méthodes d'interaction de configuration (IC)	16
I.5. Méthodes des calculs quantiques basés sur la détermination de la densité électronique (DFT)	18
I.5.1 Equations de Kohn-Sham (KS)	18
I.5.2 Les fonctionnelles énergies d'échange et corrélation.....	20
I.5.2a Les fonctionnelles locales (LDA)	20
I.5.2b Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA)	21
I.5.2c Les fonctionnelles hybrides.....	21
I.6. Prise en compte de l'effet du solvant : La méthode dite du continuum.....	22
I.7. L'analyse NBO.....	24
References.....	28

CHAPITRE II	31
II. Introduction	32
II.1. Le chimiste est le silicium	34
II.2. La place du silicium dans la Nature	34
II.3. Le silicium dans la mer	35
II.4. Le silicium et l'organisme humain	36
II.5. Le silicium de synthèse	37
II.6. Le silicium dans le tableau périodique	38
II.7. Hypervalence au sein du groupe 14	39
II.8. Concepts théoriques de l'augmentation du nombre de coordination dans le silicium ..	40
II.8.1. Participation des orbitales d	41
II.8.2. L'état de l'hypervalence	42
II.9. Indicateurs expérimentaux de la formation d'espèces hypervalentes	45
II.9.1. Composés hypervalents du groupe 14 avec des bases organiques	46
II.10. L'intérêt des composés organosilylés	49
II.11. Préparation de composés du silicium pentacoordinés	50
II.11.1. L'addition d'un anion à des composés siliciés tetracoordinés	50
II.11.2. Inter ou intracoordination du silicium par un donneur neutre	50
II.12. La donation intramoléculaire	51
II.11. Ligands et atomes donneurs fréquemment utilisés	52
II.12. Les composés de silicium pentacoordinés	52
II.13. Composés avec des atomes de silicium hexacoordinés	53
Références	54
CHAPITRE III	59
III. Introduction	60
III.1. Résultats et discussions	62
III.2. Méthodes de calculs	62
III.3. Structure des halosiliconates R-O-Si (CH ₃) ₃ X	67
III.4. Déplacement chimique RMN ²⁹ Si R-O-Si (CH ₃) ₃ X	68
III.6. Structures des X-TMSOF	70
III.7. Délocalisation de charges des structures X-TMSOF	73

III.8. Conclusion générale.....	78
Références bibliographiques.....	80
PUBLICATION.....	83

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^- ($X=F, Cl$ and Br) 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 nous avons rappelées 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.

CAPITRE I

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 π -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 consacré 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] :

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

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 (voir II.1).

Cette supposition implique que le terme \hat{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 orbitale

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 $\psi_i(i)$ (associées aux électrons i) dénommées orbitales moléculaires (OM).

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

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 $\eta(i)$ est appelée *spin-orbitale* :

$$\chi(i) = \psi(i)\eta(i)$$

où

$\eta(i) = \alpha(i)$ ou $\beta(i)$ 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 :

$$\Psi = \chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) \dots \dots \chi_n(n)$$

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] :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix}$$

Où

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

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

ϕ_{μ} : fonction (avec un indice grec) servant 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] :

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

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

avec :

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

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

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

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

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 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 biélectroniques, à trois ou quatre centres, sont supposées nulles. De plus, selon la nature de la méthode utilisée, certaines intégrales biélectroniques à un ou deux centres 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 moyen de relations empiriques,
5. La plupart des intégrales mono- ou biélectroniques 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 basés 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 \mathbf{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 \mathbf{P} soit la même que la précédente (cohérence interne atteinte) en tenant compte d'un seuil de convergence prédéfini.

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-références.

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

H_0 : le terme d'ordre zéro, construit à partir de la somme des opérateurs de Fock et dont les fonctions propres sont les solutions Hartree-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.

I.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 où 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 $\Psi_a^r, \Psi_{ab}^{rs} \dots$ 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 $\chi_a, \chi_b \dots$ par une ou plusieurs spin-orbitales virtuelles χ_r , et $\chi_s \dots$ portant le nom de configurations : mono, bi, tri... excités.

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 $\langle \Psi_a | H | \Psi_b \rangle$ de la matrice, pour lesquels les déterminants Ψ_a et Ψ_b diffèrent par plus de deux spin-orbitales sont nuls [27].

I.5 Méthodes des calculs quantiques basés 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 $\rho(r)$,
- Que toute densité $\rho'(r)$, 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] ont montré dans leurs travaux que, dans un système moléculaire, les équations qui permettent d'obtenir la densité électronique totale proviennent de l'énergie $E[\rho(r)]$ qui s'écrit :

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

- 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 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ 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.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_i^\alpha} |\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N_i^\beta} |\psi_i^\beta(\mathbf{r})|^2$$

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 $\rho(\mathbf{r})$, 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]:

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

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) basé sur l'implémentation du *Conductor like 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].

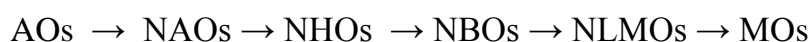
I.7. L'analyse NBO

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 situées 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 naturelles θ_i , introduit par Lowdin est basé sur la diagonalisation de la matrice densité d'une molécule.

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

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 orbitales propres de l'équation suivante :

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

Où $\hat{\gamma}$: l'opérateur associé à la densité électronique et $n_i = \langle \theta_i | \hat{\gamma} | \theta_i \rangle$ 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 NHOs 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 :

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

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

$$\varepsilon_i = \langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_i \rangle \quad ; \quad \varepsilon_{j^*} = \langle \sigma_{j^*}^* | \hat{F} | \sigma_{j^*}^* \rangle$$

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 occupées de type Lewis (donneurs) et les NBO non occupées 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 localisés 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 :

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

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., Academic Press: London and New York, 1969.
4. Atkins, P. W. Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press: Oxford, 1983.
5. Valérian Forquet, 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 Chemistry. In , Vol. 1 ; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd ed., VCH: New York, 1990; Chapter 2, pages 45-81.
16. Zerner, M. C. Review in Computational Chemistry. 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, J. 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. Miller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* 1934,46,618-622.
26. Brillouin, L. *Actualit é 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. 1. 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-acceptor perspective/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**.

CAPITRE II

GENERALITES SUR

LES COMPOSES DE

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 SiO_4 . 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 SiO_5 et SiO_6 [9], silicium (IV) complexes avec des unités SiO_2N_4 , 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 silicium 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 solaires supramoléculaires [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 recensés dans la littérature sont les horta, les mynocks, 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 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 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*

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].

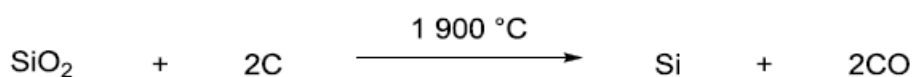
Le même rôle crucial sur la croissance a été observé chez les animaux. Chez la souris et le rat, la concentration en silicium se trouve très élevée au niveau des zones de croissance des os alors que sa concentration est à la limite de la détection dans l'os mature [28] Une étude comparative entre des 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 SiO_2 et sa forme hydratée Si(OH)_4 .

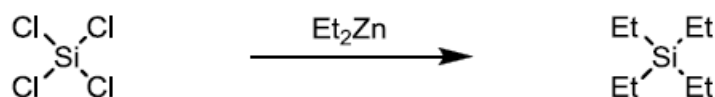
II.5. Le silicium de synthèse

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 3ème 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 ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$), 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.

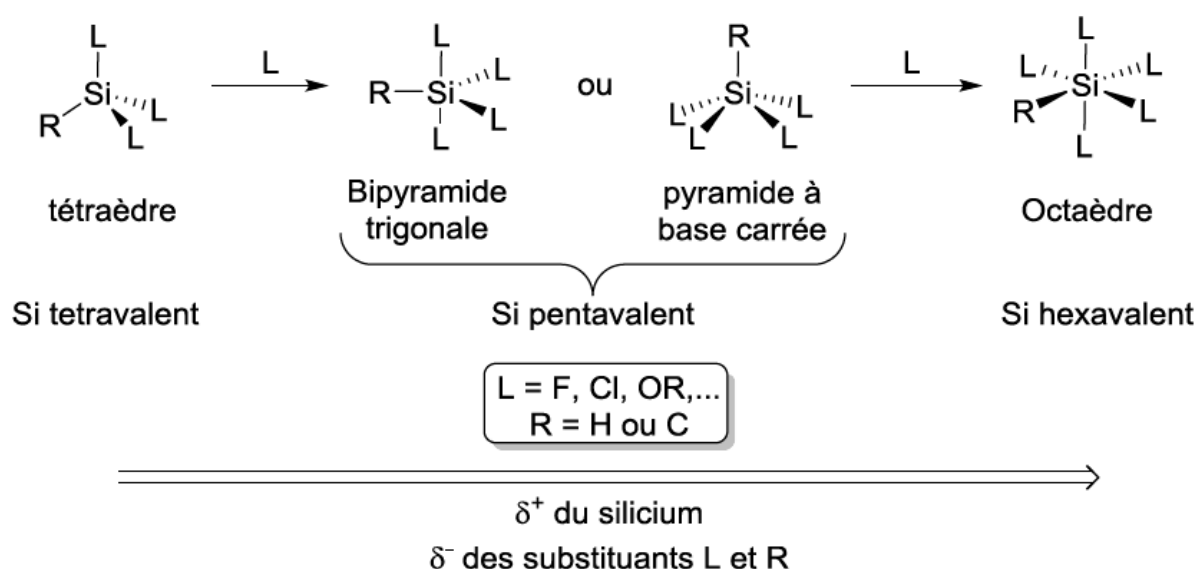


Figure.1. Evolution des propriétés électroniques avec l’hypervalence

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].

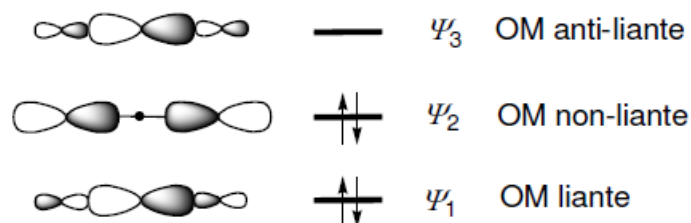


Figure.2. orbitales moléculaires X···E···X impliquées dans une interaction 3c–4e

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 SiX_5 . 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 $3dx^2 - y^2$ (sp^3d -hybridation). Dans les deux cas deux ensembles d'obligations non équivalentes se présentent. Ainsi, les hybridations $s^x pd^{(1-x)}$ et $s^{(1-x)}p^2d^x$ se produisent pour les positions axiales équatoriales dans une bipyramide trigonale. Dans les complexes de silicium octaédriques, deux OA (dz^2 , $dx^2 - y^2$, symétrie e_g) participent simultanément dans la liaison (hybridation sp^3d^2). Les orbitales dxy, dyz et dxz avec une symétrie t / q 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,

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 SiF_5 peut être construit sans une contribution appréciable des orbitales 3d de silicium.

II.8.2. L'état de l'hypervalence

Contrairement aux approches orbitales 3d, Rundle a proposé celle des deux électrons trois centres atomique. Le concept de liaison hypervalente ou d'expansion de valence-coque, initialement conçu pour expliquer la nature des liaisons dans les ions polyhalogénures et les gaz rares. Lorsque les atomes des rangées supérieures "se développent leur valence en ajoutant des ligands, ils les ajoutent collectivement le long de l'axe de l'un des paires d'électrons p", formant ainsi un système à quatre électrons-trois centres atomique. Les liaisons hypervalentes dans les composés de silicium coordonnés diffèrent de des liaisons similaires de soufre, de phosphore et de chlore puisque la seule paire d'électrons est, dans ce cas, fourni par le ligand. Le collage en SiF_5^- est riche en électrons, impliquant deux électrons de plus que le normale logé dans la coquille de valence du silicium central. La formation du fragment axial F - Si - F dans SiF_5^- implique l'OA 3pz du silicium. La liaison moléculaire orbitale le long de l'axe F - Si - F est formé par le chevauchement de phase de l'atome central de l'orbitale Pz et une orbitale p de chaque fluor. De quatre électrons de valence qui sont disponibles, deux occupent le MO à trois centres de liaison et deux environ non lié MO. Ainsi, on peut s'attendre à ce que l'axe axial à quatre électrons à trois centres. La liaison Si-F est d'un ordre de grandeur inférieur à la liaison covalente à deux électrons.

Les données expérimentales concordent bien avec ces hypothèses : les liaisons SiF axiales en SiF_6^{2-} sont plus longs et plus polaires que les liaisons équatoriales. Des liaisons hypervalentes dans des composés de silicium hexacoordonné se forment de façon similaire. Ainsi, dans les anions de type SiF_5^- et SiF_6^{2-} , il y a deux liaisons à quatre électrons à trois centres :

Les MO hypervalents sont formés en mélangeant des AO liants et non liants qui entraînent un déplacement de la densité électronique de l'atome central de silicium vers le ligand. Cet événement augmente la charge positive sur le silicium et la charge négative sur les atomes de fluor. Dans la formation d'une liaison hypervalente avec l'atome de silicium des ligands similaires et différents peuvent participer. Les conditions suivantes de la formation de liaisons hypervalentes ont été éclairées :

1. Ces liaisons peuvent être formées lorsque les ligands sont plus électro-négatifs que l'atome central de silicium.
2. Les substituants les plus électro-négatifs entourant l'atome de silicium participent à la liaison hypervalente ou ont tendance à occuper les positions axiales dans une molécule trigonale-bipyramidale.
3. La longueur de la liaison Si - X dans les composés de silicium de coordonnés penta- et hexa est plus longue que dans des molécules tétraédriques similaires.
4. Le concept de l'hypervalence est supposé diminuer la densité électronique sur l'atome central de silicium lors de la complexation.

Malgré quelques remarques critiques, le modèle hypervalent est utilisé avec succès pour interpréter les résultats des investigations physicochimiques, par exemple, pour les silatranes, pour les anions complexes d'organosilicium de type SiX_5^- les deux modèles prédir (en bon accord avec les données expérimentales) l'existence de deux types de liaisons : covalente ordinaire avec un caractère s plus prononcé et affaiblie avec un excès de densité électronique.

La plupart des traitements théoriques suggèrent des contributions de liaison relativement faibles des orbitales d et des orbitales externes. Sur cette base, des espèces hypervalentes pourraient exister avec atomes centraux de la première rangée d'atomes dans lesquels les orbitales d basses ne sont pas disponibles. Les liaisons riches en électrons considérées contrôlent la structure des coordonnés, composés provenant d'interactions centrales atome-ligand. D'autre part, les systèmes fermés d'atomes sous forme d'amas ou de cages sont associés à des interactions ligand-ligand et différentes considérations s'appliqueront.

II.9. Indicateurs expérimentaux de la formation d'espèces hypervalentes

L'hypervalence de l'étain et du silicium a été mise en évidence dans des adduits avec des bases organiques. Grâce aux études sur les adduits organiques des éléments du groupe 14, un meilleur savoir a été acquis sur les caractéristiques typiques d'une interaction base \rightarrow élément du groupe 14 [42].

Les données fournies par les études cristallographiques sont clairement les plus informatives. Les points importants indiquant la présence ou non d'une telle interaction sont :

La distance entre le donneur et l'élément du groupe 14 qui doit être proche de la somme des rayons covalents [43] et significativement plus courte que la somme des rayons de Van der Waals [44]. Dans l'étude des interactions métal \rightarrow élément du groupe 13, le ratio r a été défini pour prendre en compte la taille des différents atomes. C'est le rapport de la distance donneur \rightarrow accepteur sur la somme des rayons covalents. Pour l'ensemble des systèmes comportant une interaction de type donneur \rightarrow accepteur, le ratio r est compris entre 0.90 et 1.30. [45].

La géométrie autour de l'acide de Lewis. Dans le cas des éléments du groupe 14, après coordination sur le centre métallique ou formation d'un adduit avec une base organique, la géométrie autour de l'acide de Lewis évolue du tétraèdre vers la **bipyramide à base triangulaire**. Dans le cas où le métal se place en position apical du métal, la somme des angles de la base de la bipyramide doit être proche de 360° , et l'angle formé par le métal, l'élément du groupe 14 et le substituant en position *trans* doit être proche de 180° .

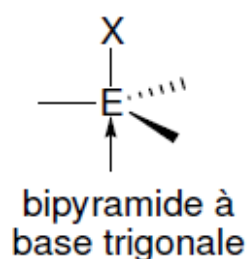
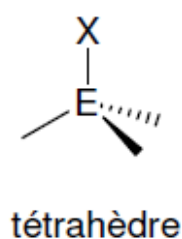


Figure.3. : Géométrie d'une espèce tetra et pentacoordinee

En solution, la spectroscopie RMN fournit aussi des informations utiles sur la situation de coordination. Les résonances en RMN ^{119}Sn et ^{29}Si sont typiquement déplacées vers les hauts champs quand on passe d'une espèce tétracoordinée à une espèce penta ou hexacoordinée [46].

II.9.1. Composés hypervalents du groupe 14 avec des bases organiques

Les composés de silicium avec une coordination supérieure à quatre sont connus depuis le XIX^{ème} siècle, quand Gay-Lussac [47] et Davy [48] observèrent indépendamment la formation de l'ion $[\text{SiF}_6]^{2-}$ et l'adduit de SiF_4 avec l'ammoniac (Figure.4.). La formation et la caractérisation des composés hypervalents du silicium ont continué depuis à être une thématique suscitant un grand intérêt [49-53].

La chimie des organostannanes est également connue depuis longtemps. L'histoire a débuté en 1849, quand Frankland a isolé le premier spécimen de diiodure de diéthylétain. Cependant, ce n'est qu'au début des années 1960 qu'il fut reconnu que l'atome d'étain pouvait étendre sa valence au-delà de quatre. En effet, du fait des propriétés d'accepteur faible de l'atome d'étain dans les composés tétraorganostannanes, ces composés ont été considérés pendant longtemps comme incapables d'avoir un nombre de coordination supérieur à quatre [54]. Plusieurs composés hypervalents de l'étain ont d'abord été authentifiés par des études spectroscopiques. [55-58]

L'adduit entre la pyridine et le chlorotriméthylstannane est le premier complexe de triorganostannane halogéné pentacoordiné à avoir été caractérisé cristallographiquement [59]. Bien que plus rares, de tels adduits, avec une phosphine

comme groupement donneur, ont également été identifiés avec le silicium [60] (Figure .4). [61].

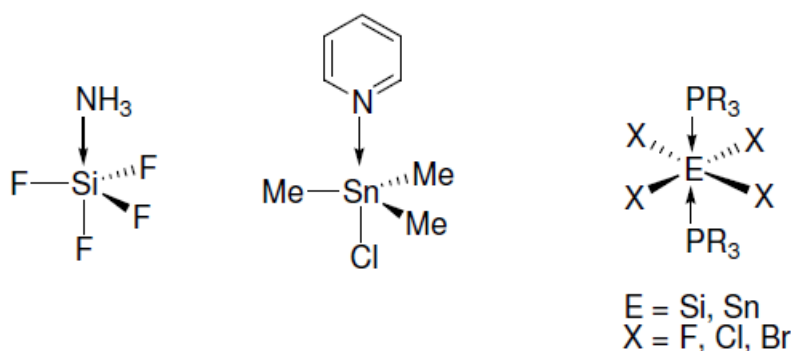


Figure.4. Interaction non-supportée entre une base organique et un élément du groupe

14

Les composés hypervalents de l'étain et du silicium ont été amplement étudiés dans des systèmes avec un ligand chélate [55], mettant en jeu un élément des groupes 15 ou 16 (N, O, P...) comme atome donneur. La coordination de l'élément du groupe 14 par un atome donneur est facilitée quand la géométrie du ligand est rigide, et donc que l'élément du groupe 14 est maintenu à proximité de l'atome donneur. En 1978, Yoder caractérise cristallographiquement un des premiers adduits intramoléculaires entre le silicium et une base de Lewis (**A, Figure.5.**) [62]. Grâce au ligand N-[3-(2-pyridyl)-2-thienyl] avec lequel il a caractérisé le premier composé d'étain hexavalent, Kumar Das isole en 1987 une série de complexes qu'il identifie comme pentavalents grâce à des études Mössbauer et cristallographiques (pour R = p-MeC6H4) (**B, Figure.5.**) [63]. De la même façon que pour l'interaction dans des systèmes intermoléculaires, il existe des adduits impliquant le phosphore comme atome donneur mais ils sont beaucoup plus rares [64 ,65].

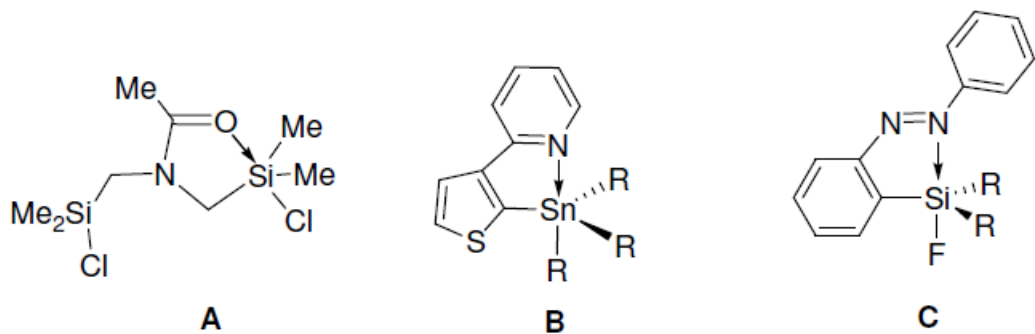


Figure.5. Interaction support ée entre une base organique et un é ément du groupe 14

Il a été démontré que la position axiale d'un groupement (pseudo) halogéné sur l'élément du groupe 14 était nécessaire pour obtenir la coordination de la base de Lewis. En effet, l'élément électroattracteur va abaisser l'énergie de l'orbitale σ^* mise en jeu dans l'interaction et donc la rendre plus accessible pour recevoir de la densité électronique de l'atome donneur.

De plus, le nombre de groupements électroattracteurs porté par l'élément du groupe 14, augmentant son acidité de Lewis, joue un rôle dans la force de l'interaction $E_{15,16} \rightarrow E_{14}$. Ces caractéristiques ont été plus particulièrement démontrées dans les composés de type 2-phénylazo) phényle (C, Figure.5.). Dans ces derniers, la présence d'atomes de fluor est nécessaire pour avoir l'interaction $N \rightarrow Si$, et sa force dépend du nombre de ces groupements électroattracteurs [66].

Par extrapolation, il serait donc possible d'envisager que les éléments saturés du groupe 14 puissent se coordiner sur des métaux de transition riches en électrons en tant que ligands \rightarrow accepteurs. Ici, l'interaction métal $\rightarrow E_{14}$ serait due à la donation de densité électronique d'une orbitale d occupée du métal dans une orbitale σ^* basse, centrée sur l'atome d'étain ou de silicium.

II.10. L'intérêt des composés organosilylés

Les composés du silicium sont connus pour leurs divers intérêts dans la vie de tous les jours. Le TMS ou tétraméthylsilane $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ sert de référence en RMN. Le carborundum ou carbure du silicium (SiC) qui permet de réguler l'ébullition, fut initialement trouvé dans une météorite. Enfin, les huiles de silicone sont largement connues du grand public. Ce sont de polymères poly-organosiloxanique dont on peut faire des gommes, des résines, des graisses etc...

Les composés du silicium sont, en général, utilisés en synthèse comme groupes protecteurs de fonctions oxygénés (la force de la liaison Si-O est plus de 95 kcal/mol, pour la déprotection de l'oxygène on utilise du fluor, disponible sous plusieurs formes, l'ion fluorure attaque le silicium pour former une liaison Si-F d'énergie égale à 145.7kcal/mol, cette très grande force de liaison est la force motrice de la réaction, de déprotection des alcools silylés par l'ion fluorure). Nous verrons ici qu'il existe d'autres types d'utilisations des composés organosilylés.

II.11. Préparation de composés du silicium pentacoordinés

Il existe deux méthodes générales pour pouvoir préparer les composés du silicium pentacoordinés :

II.11.1. L'addition d'un anion à des composés siliciés tetracoordinés [67, 68].

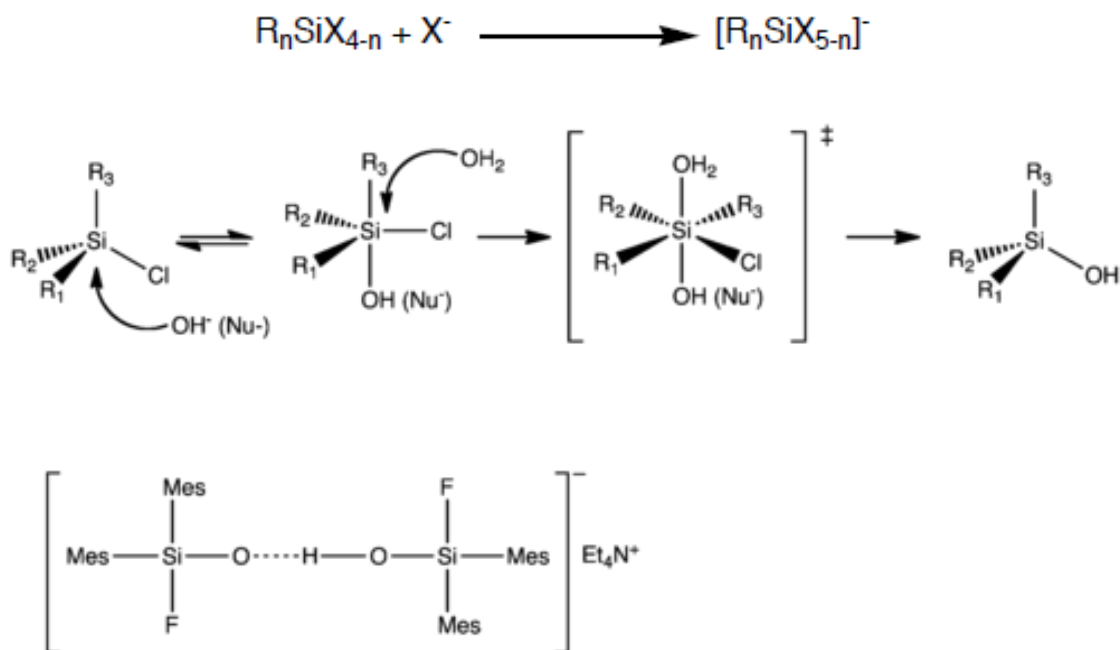
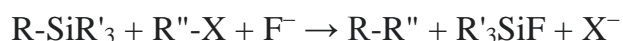


Figure 6 : L'addition d'un anion à des composés siliciés tetracoordinés

II.11.2. Inter ou intracoordination du silicium par un donneur neutre.

Contrairement au carbone, les composés du silicium peuvent également être coordonnés à cinq atomes dans un groupe de composés, tels que le phénylsilatrane, à un pentaorganosilicate d'une stabilité unique. La stabilité du silicium hypervalent est à la base du couplage Miyama, une réaction de couplage utilisé dans certaines applications synthétiques organiques spécialisées. La réaction commence par l'activation de la liaison Si-C par le fluorure :



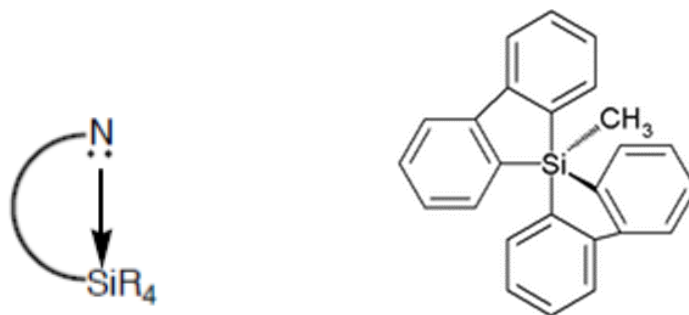


Figure.7. Inter ou intracoordination du silicium

La plupart des cas de donation intermoléculaire sont soit trop faible pour interagir, soit abouti à une dissociation anionique (c'est-à-dire un nouveau tétravalent complexe). Pour que la complexation fonctionne, plus qu'un ligand électro-négatif doit être attaché ou l'hydrogène doit également être un ligand, comme dans l'exemple ci-dessus, qui était confirmé par analyse structurale aux rayons X [69].

II.12. La donation intramoléculaire

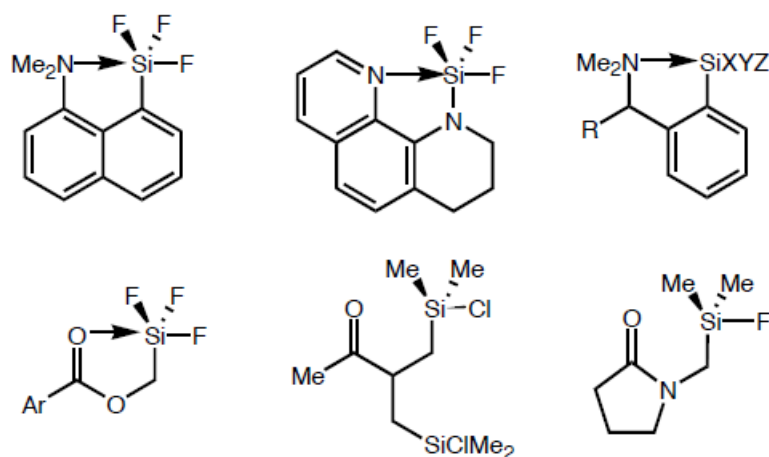


Figure.8. Donation intramoléculaire

Bien que les géométries rigides et favorables permettent les interactions, la coordination intramoléculaire dépend beaucoup des substituants restants sur le silicium. Les distances des liaisons d'hypervalence confirmées par l'analyse rayons X [70].

II.13. Ligands et atomes donneurs fréquemment utilisés

Il existe plusieurs types de systèmes de ligands qui ont souvent été utilisés pour générer des complexes de silicium de meilleure coordination au cours des 5 dernières années.

Ceux-ci sont

1. Bases azotées mono- et bidentées neutres
2. Ligands ioniques bidentés avec oxygène et azote comme atomes donneurs
3. Ligands bidentés formant des anneaux à quatre chaînons avec du silicium
4. Ligands bidentés dérivés d'acides carboxyliques
5. Ligands chélates tridentés
6. Triéthanolamines formant des silatranes
7. Ligands chélates tétradentés de type «salen»
8. Phtalocyanines

II.14. Les composés de silicium pentacoordinés

Les composés de silicium pentacoordinés pourraient former une bipyramide trigonale (TBP), un carré pyramide (SP, ou plus généralement pyramide rectangulaire), ou toutes les géométries possibles entre les deux. La sphère de coordination dans les composés de silicium pentacoordonnés est généralement très flexible avec de faibles différences d'énergie entre les structures TBP et SP [71]. Plusieurs méthodes ont été appliquées pour quantifier le degré de déformation d'un TBP vers un SP [72–74]. Les caractéristiques géométriques des composés avec les atomes pentacoordonnés du groupe principal et des éléments de métal de transition ont été examinés de manière exhaustive par Holmes [75].

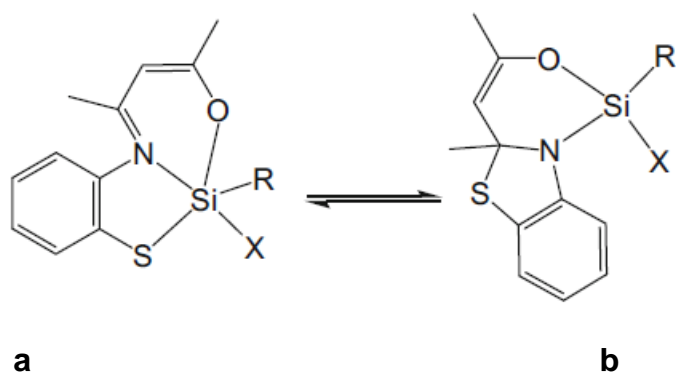


Figure.9. Dynamique d'équilibre entre penta-(c) and tetracoordination (d) en solution

II.15. Composés avec des atomes de silicium hexacoordinés

Les complexes de silicium hexacoordinés forment des octaèdres dans la plupart des cas, ou avec différents ligands d'formés octaèdres. Des écarts par rapport à cette règle empirique sont rarement observés [76].

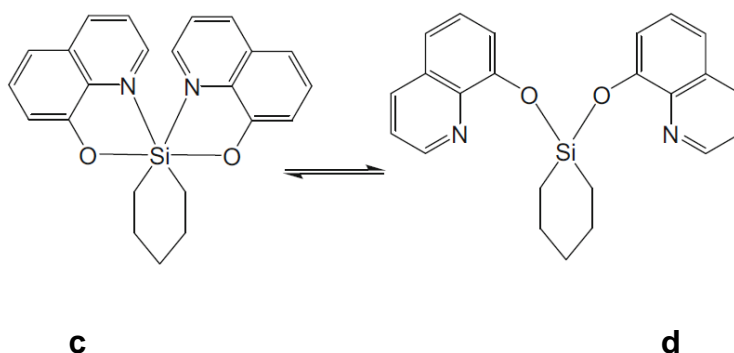


Figure.10. Equilibre entre deux isomères du complexe de silicium (a et b) avec un atome de silicium hexa et tetracoordiné

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.
42. Amgoune, A.; Bourissou, D. *Chem. Commun.* 2011, 47, 859.
43. Cordero, B.; Gomez, V.; Platero-Prats, A. E.; Reves, M.; Echeverria, J.; Cremades, E.; Barragan, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
44. Batsanov, S. S. *Inorg. Mat.* 2001, 37, 871.
45. Amgoune, A.; Bourissou, D. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 859.
46. Williams, E. A.; Cargioli, J. D. Silicon-29 NMR Spectroscopy. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Volume 9 ed.; Webb, G. A., Ed.; Academic Press: **1979**; pp 221-318.
47. Gay-Lussac, J. L.; Thenard, L. J. *M émoires de Physique et de Chimie de la Soci é é d' Arcueil*, **1809**, 2,317.
48. Davy, J. *Trans. Roy. Soc. London* **1812**, *102*, 352.
49. Corriu, R. J. P.; Young, J. C. Hypervalent Silicon Compounds. In *Organic*

- Silicon Compounds (1989)*, John Wiley & Sons, Ltd: **1989**; pp 1241-1288.
50. Holmes, R. R. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17.
 51. Chuit, C.; Corriu, R. J. P.; Reye, C.; Young, J. C. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371.
 52. Wong, C. Y.; Woollins, J. D. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 175.
 53. Holmes, R. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927.
 54. Jastrzebski, J. T. B. H.; Van Koten, G. *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, *35*, 241.
 55. Okawara, R.; Webster, D. E.; Rochow, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, *82*, 3287.
 56. Beattie, I. R.; Gilson, T. J. *Chem. Soc.* 1961, 2582.
 57. van der Kerk, G. J. M.; Luijten, J. G. A.; Janssen, M. J. *Chimia* 1962, *16*, 10.
 58. Janssen, M. J.; Luijten, J. G. A.; van der Kerk, G. J. M. *J. Organomet. Chem.* 1964, *1*, 286.
 59. Hulme, R. J. *Chem. Soc.* 1963, 1524.
 60. Beattie, I. R.; Ozin, G. A. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2267.
 61. Mather, G. G.; McLaughlin, G. M.; Pidcock, A. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* **1973**, 1823.
 62. Onan, K. D.; McPhail, A. T.; Yoder, C. H.; Hillyard, R. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 209.
 63. Kumar Das, V. G.; Mun, L. K.; Wei, C.; Blunden, S. J.; Mak, T. C. W. *J. Organomet. Chem.* 1987, *322*, 163.
 64. Weichmann, H.; Meunier-Piret, J.; van Meerssche, M. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 267.
 65. Toshimitsu, A.; Saeki, T.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9210.
 66. Kano, N.; Komatsu, F.; Yamamura, M.; Kawashima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7097.

67. Damrauer, R.; Danahey, S. E. *Organometallics* **1986**, 5, 1490.
68. Corriu, R. J. P.; Guérin, C.; Henner, B. J. L.; Wang, Q. *Organometallics*, **1991**, 10, 3574.
69. Hensen, K.; Zengerly, T.; Pickel, P.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1988, 558, 21.
70. Onan, K. D.; McPhall, A. T.; Yoder, C. H.; Hillyard, R. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1978, 209.
71. Bassindale AR, Sohail M, Taylor PG, Korlyukov AA, Arkhipov DE (2010)
Chem Comm 46:3274–3276
72. Addison AW, Rao TN, Reedijk J, van Rijn J, Verschoor GC (1984) *J Chem Soc DaltonTrans*,1349–1356
73. Szalay R, Pongor G, Harmat V, Bozskei Z, Knausz D (2005) *J Organomet Chem* 690:1498–1506
74. Tamao K, Hayashi T, Ito Y, Shiro M (1992) *Organometallics* 11:2099–2114
75. Holmes RR (2007) Five-coordinated structures. In: *Progress in inorganic chemistry*. vol 32. Wiley, Chichester, pp 119–235
76. Schöne D, Gerlach D, Wiltzsch C, Brendler E, Heine T, Kroke E, Wagler J (2010).
Eur J Inorg Chem: 461–467.

CHAPITRE III

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

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-fluor 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 électro-négatifs [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 fluorure, chlorure et bromure dans le centre de silicium des 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 localisations 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.

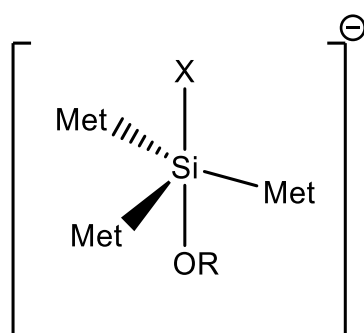


Figure11. Structure des halosiliconates (R = Met, Et, ipr, vinyle, aryle et X = F-, Cl-, Br-)

III.1. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

A travers ce chapitre, nous allons décrire les résultats des calculs des halosiliconates pentavalents $R-O-Si(CH_3)_3X^-$. 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 ^{29}Si 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 HALOSILICONATES $R-O-Si(CH_3)_3X^-$

Les calculs d'optimisation de la géométrie des halosiliconates fournissent quelques résultats qui sont présentés dans le tableau 1. Nous avons trouvé que la structure $RO-Si(CH_3)_3F^-$ est plus stable dans le cas de $R = -CH(CH_3)_2$, où le centre silicium s'attache au fluor, en raison de sa petite taille en créant une liaison forte Si-F. Le gap d'énergie HOMO-LUMO des structures halosiliconates $RO-Si(CH_3)_3X^-$ sont répertoriés dans le **Tableau.2.**

TABLEAU 2. Énergie totale, fréquences minimales, les écarts $\Delta E_{HOMO-LUMO}$, le moment dipolaire et la symétrie de $R-O-Si(CH_3)_3X^-$

R-O-Si (CH ₃) ₃ X	R	E (a.u)	VStretching Si-X bond (cm ⁻¹)	Vmin (cm ⁻¹)	Dipole (Debye)	Symmetry	ΔE _{HOMO-LUMO} (eV)
X= F ⁻	Met	-624.317	636.18	82.94	1.343	C1	0.28868
	Et	-660.794	640.66	91.39	3.189	C1	0.57884
	Aryl	-816.082	723.89	37.78	1.926	C1	0.19262
	Vinyl	-662.424	654.72	58.72	0.732	C1	0.24410
	Ipr	-702.956	637.65	54.50	3.528	C1	0.27396
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

La structure Et-O-Si(CH₃)₃F⁻ présente la valeur la plus élevée de ΔE_{HOMO-LUMO} = 0,57884 (eV) comme est révéé dans le (tableau 1). 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 apparait 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= F ⁻	Met	1.75	1.85	176.86	-0.718	2.081
	Et	1.83	1.84	109.49	-0.781	2.291
	Aryl	1.67	1.97	52.02	-0.662	2.092
	Vinyl	1.73	1.95	123.94	-0.710	2.071
	Ipr	1.74	1.88	126.00	-0.715	2.084
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. L'anion fluorure dans la structure $\text{isp-O-Si(CH}_3)_3\text{F}^-$ indique quatre paires électroniques non liants avec des occupations différentes LP (1) = 1,98580, LP (2) = 1,96226, LP (3) = 1,95618, LP (4) = 1,80945.

La faible occupation de LP (4) révèle qu'une partie de la densité électronique participe à la création de la liaison Si-F. De plus, la structure $\text{CH}_3\text{-O-Si(CH}_3)_3\text{F}^-$ semble également être marqué avec quatre paires électroniques non liants. Alors que dans le cas de $\text{Et-O-Si(CH}_3)_3\text{F}^-$ nous avons trouvé que trois paires électroniques non liants autour du fluore. 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. D déplacements chimiques $\delta^{29}\text{Si}$ des structures R-O-Si-(CH₃)₃ X⁻ calculés par rapport au TMS (Si(CH₃)₄)

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= 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
X=Br ⁻	Met	-56.92	+65.47
	Et	-57.74	+64.75
	Aryl	-62.22	+58.17
	Vinyl	-50.23	+72.16
	iPr	-58.35	+64.04

Comme le montre la structure sur la **Figure.12 (b)**, l'optimisation de la géométrie indique que le centre du silicium maintient le fluorure tout en formant une liaison stable (Si-F = 1,67 Å) et comparable à celle estimée expérimentalement. Cette valeur est très proche à celle de la même liaison obtenue pour le fluorotriméthylsilane libre SiF(CH₃)₃ par le même niveau de calcul. Tant dis que pour la structure **(a)** Si-F est égal à 1,73 Å.

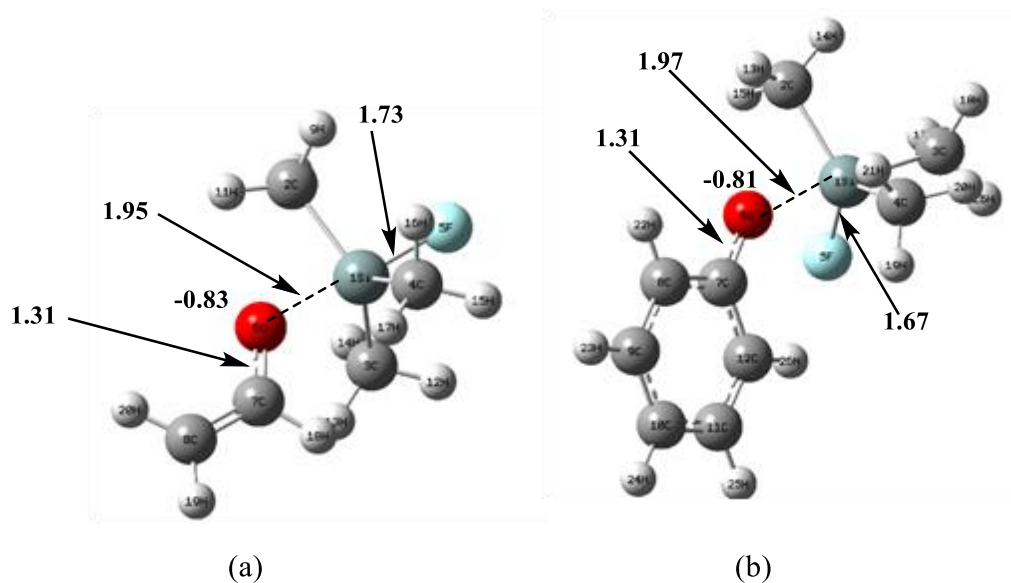


Figure 12. Complexation non liée avec perte de groupes O-vinyl (a) et O-aryle (b)

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 F^- a initialement quatre paires non liants intacts. 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.

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 paires non liantes et le centre du silicium perd le groupe O-vinyle.

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 R_3Si^+ 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 $\delta^{29}Si$ 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.**

Dans cette étude, le fluorosilicate R-O-Si (CH₃)₃F⁻ donne des déplacements chimiques ²⁹Si dans la gamme de -62,31 ppm à -20,35 ppm et aucune linéarité observée dans ce cas.

La linéarité est établie entre la liaison Si-O et les déplacements chimiques RMN δ²⁹Si 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 δ²⁹Si dans le cas des substitués Me, Et et ipr.

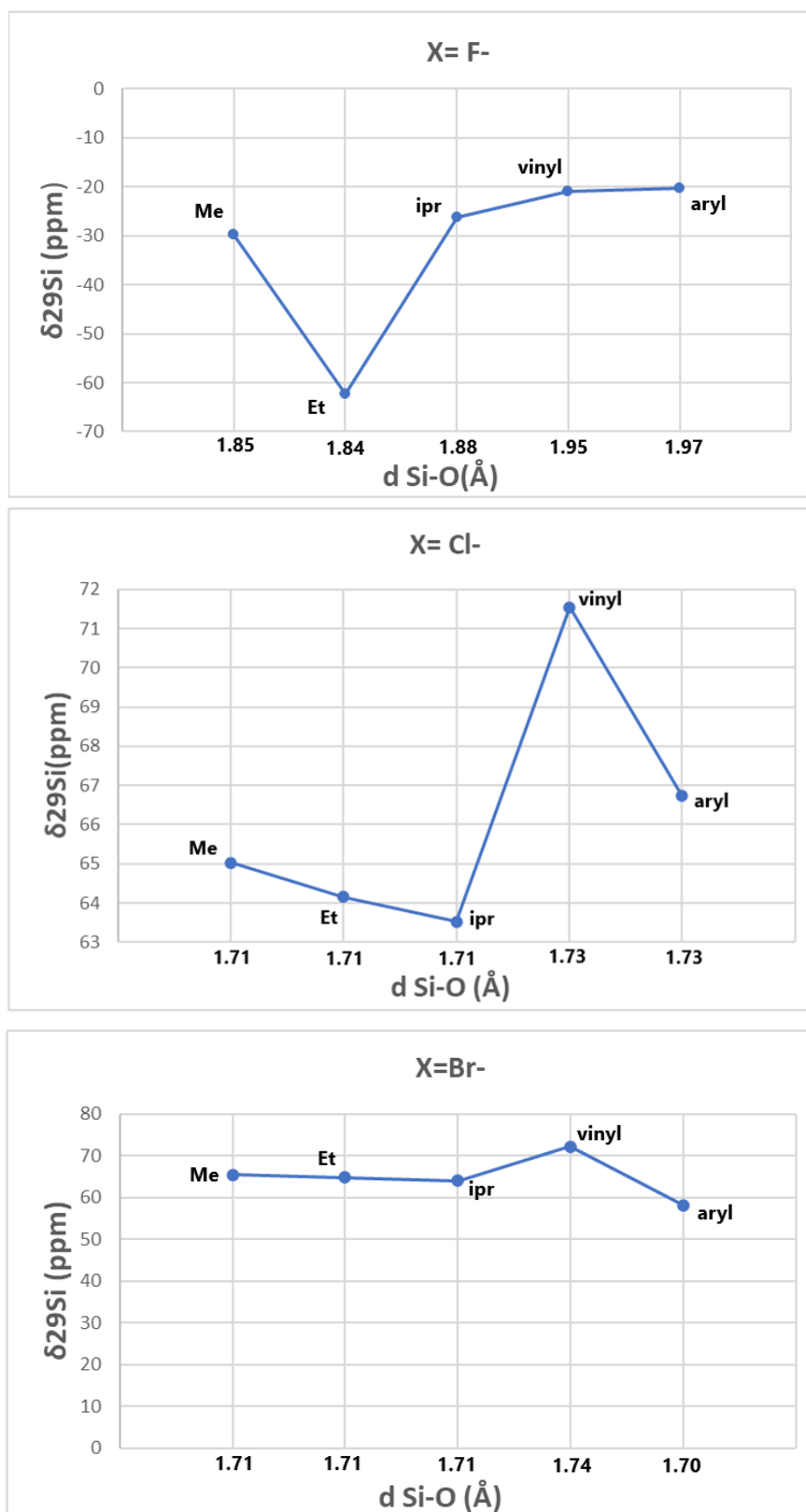


Figure 13. Corrélation entre la longueur Si-O (Å) et $\delta^{29}\text{Si}$ RMN en (ppm) de RO-Si(CH₃)₃X (X = F-, Cl-, Br-) calculée avec GIAO-HF / 6-31G (d) méthode

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.

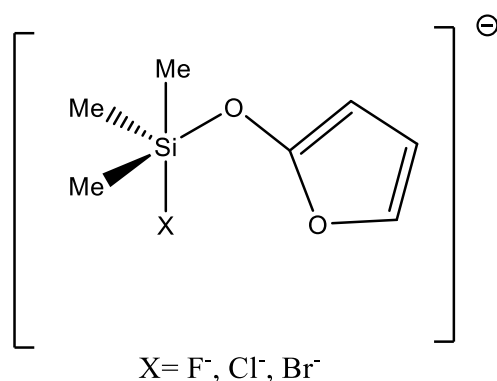


Figure 14. halotriméthylsilyloxyfurane X-TMSOF (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻)

Après introduction de X^- , l'optimisation de la géométrie permet d'explorer dans le cas du fluorure F⁻ (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 égal à 1,73 Å.

Cette structure prouve la formation du centre de silicium tétracoordiné (CH₃)₃SiF et une perte du groupe oxyfurane. Dans le cas de X = Cl⁻ ou Br⁻, la liaison Si-O est égale à 1,73 Å, cependant Si-X est estimé à 4,25 Å et 4,29 Å, respectivement.

Dans le **Tableau.5** la fréquence minimale (ν_{\min}) indique que toutes les structures X-TMSOF sont des minima. En outre, les écarts $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ montrent que dans le cas de la structure F-TMSOF, ΔE est la plus grande valeur par rapport à celles 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 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)	$\nu_{\text{Stretching Si-X bond}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{min}}(\text{cm}^{-1})$	Dipole (Debye)	Symmetry	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{eV})$
X=F	-813.85	708.43	28.25	2.87	C1	0.2124
X=Cl	-1174.24	105.33	27.7	10.26	C1	0.1886
X=Br	-3285.75	97.47	15.98	7.85	C1	0.1805

La fréquence d'élongation des liaisons Si-X (708.43 cm^{-1}) (**Tableau 5.**) 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 = $1,71 \text{ \AA}$. Le Si-Br est anormalement long (Si-Br = $4,29 \text{ \AA}$) et par la suite c'est la liaison la plus faible.

La réaction entre un nucléophile X (F-, Cl-) et le substrat SiH_4 a été étudiée par El Idrissi et al [40]. Les distances optimales pour la liaison silicium-chlore et silicium fluore sont respectivement de $2,1 \text{ \AA}$ et $1,6 \text{ \AA}$.

F-TMSOF montre une longueur de liaison Si-O égale à $1,85$ qui est une perte du fragment $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{F}$. Cependant, dans le cas de Cl-TMSOF et Br-TMSOF, cette liaison est égale à $1,71 \text{ \AA}$. 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 représentés par une charge négative (-0,70, -0,93 et -0,90) respectivement.

Le **Tableau.6** 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 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=F	1.73	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
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, 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 localisée sur le squelette de l'oxyfurane et qui est similaire à la LUMO de F-TMSOF et Br-TMSOF comme est montré sur la **Figure.15**. De plus, il y a beaucoup de densité électronique localisée au voisinage de l'atome du silicium pour toutes les structures étudiées.

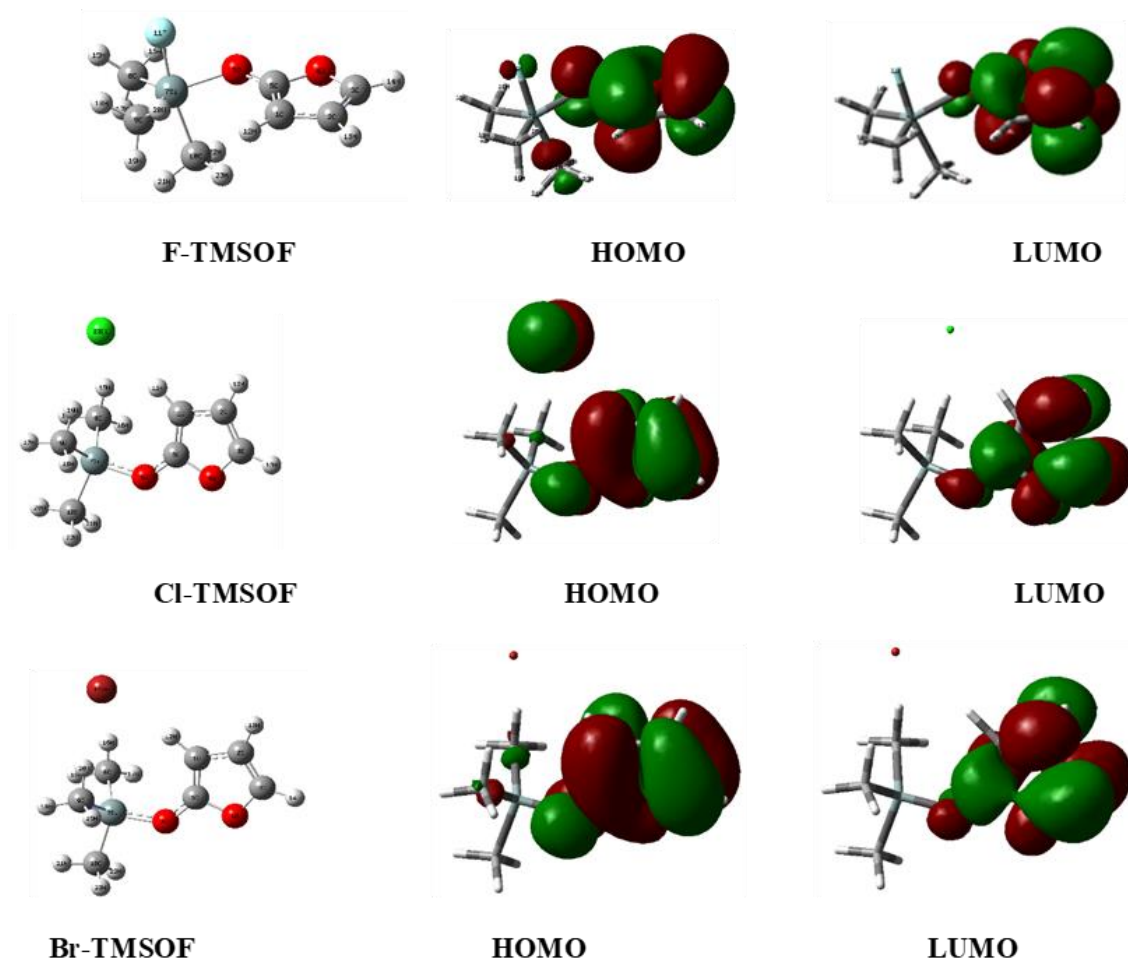


Figure 15. Illustration des orbitales frontières (HOMO-LUMO) des structures X-TMSOF

III.6. D élocalisation de charges des structures X-TMSOF

L'analyse NBO est utilis ée pour examiner toutes les interactions possibles entre les NBO occup és (donneurs) de type Lewis et les orbitales vacantes (accepteurs) de type non Lewis. Les interactions sont d étermin ées par une approche de perturbation du second ordre [37]. Cette approche est utilis ée 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 :

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

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. Dans F-TMSOF, il est important de mentionner que la liaison σ (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). σ (Si-O6) 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 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).

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

Structures	principales liaisons	Distance (Å)	Occupation	(%)d'atomes dans les liaisons	Hybride	AO (%)
F-TMSOF	C1-C2	1.44	1.967	49.35%C1 50.65%C2	sp ^{2.03}	s(32.96%) p(67.00%) d(0.04%)
	C2-C3	1.36	1.987	50.95%C2 49.05%C3	sp ^{1.90}	s(34.41%) p(65.54%) d(0.04%)
	C1-C5	1.38	1.985	50.72%C1 49.28%C5	sp ^{2.03}	s(32.96%) p(66.99%) d(0.05%)
	Si-C8	1.93	1.942	21.52%Si 78.48%C8	sp ^{2.15}	s(31.78%) p(68.20%) d(0.02%)
	Si-C9	1.94	1.924	21.42%Si 78.58%C9	sp ^{2.17}	s(31.53%) p(68.45%) d(0.02%)
	Si-C10	1.98	1.893	17.53%Si 82.47%C10	sp ^{1.14}	s(31.87%) p(68.12%) d(0.01%)
	Si-F	1.71	1.946	7.95%Si 92.05%F	sp ^{1.26}	s(44.13%) p(55.75%) d(0.13%)
	Si-O6	1.85	1.921	9.09%Si 90.91%O6	sp ^{2.38}	s(29.58%) p(70.37%) d(0.05%)
	LP(3)F	-----	1.954	-----	sp ^{47.86}	s(2.05%) p(97.90%) d(0.06%)
	LP(1)O6	-----	1.917	-----	sp ^{2.03}	s(33.03%) p(66.91%) d(0.06%)
	σ*C1-C2	-----	0.010	50.65%C1 49.35%C2	sp ^{2.03}	s(32.96%) p(67.00%) d(0.04%)
	π*C2-C3	-----	0.014	49.05%C2 50.95%C3	sp ^{1.90}	s(34.41%) p(65.54%) d(0.04%)
	σ*Si-O6	-----	0.108	90.91%Si 9.09% O6	sp ^{2.38}	s(29.58%) p(70.37%) d(0.05%)
	Cl-TMSOF	Si-C8	1.88	1.969	26.32%Si 73.68%C	sp ^{2.53}
Si-C9		1.86	1.969	26.32%Si 73.68%C	sp ^{2.53}	s(28.30%) p(71.67%) d(0.04%)
Si-C10		1.89	1.973	24.43%Si 75.57%C	sp ^{2.28}	s(30.44%) p(69.54%) d(0.03%)
Si-Cl		4.25	-----	-----	-----	-----
Si-O6		1.71	1.968	12.85%Si 87.15%O6	sp ^{1.78}	s(35.93%) p(64.00%) d(0.08%)
LP(4)Cl		-----	1.953	-----	sp ^{7.78}	s(11.39%) p(88.61%) d(0.00%)
LP(1)(O6)		-----	1.928	-----	sp ^{2.52}	s(28.36%) p(71.57%) d(0.07%)
σ*C1-C2		-----	0.010	50.66%C1 49.34%C2	sp ^{2.15}	s(31.69%) p(68.26%) d(0.05%)
π*C2-C3		-----	0.013	49.47%C2 50.53%C3	sp ^{1.93}	s(34.17%) p(65.78%) d(0.05%)
σ*Si-O6		-----	0.065	87.15%Si 12.85%O6	sp ^{3.82}	s(20.20%) p(77.12%) d(2.69%)
Br-TMSOF	σC1-C2	1.44	1.962	49.34%C1 50.66%C2	sp ^{2.15}	s(31.72%) p(68.24%) d(0.05%)
	πC2-C3	1.36	1.988	50.55%C2 49.45%C3	sp ^{1.92}	s(34.19%) p(65.77%) d(0.05%)
	C1-C5	1.37	1.985	49.96%C1 50.04%C5	sp ^{2.11}	s(32.12%) p(67.83%) d(0.06%)
	Si-C8	1.88	1.969	26.36%Si 73.64%C8	sp ^{2.58}	s(27.56%) p(71.11%) d(1.33%)
	Si-C9	1.88	1.969	26.36%Si 73.64%C9	sp ^{2.58}	s(27.56%) p(71.11%) d(1.33%)
	Si-C10	1.89	1.973	24.42%Si 75.58%C10	sp ^{2.98}	s(24.77%) p(73.90%) d(1.33%)
	Si-Br	4.29	-----	-----	-----	-----
	σSi-O6	1.71	1.968	12.879%Si 87.21%O	sp ^{1.75}	s(36.29%) p(63.63%) d(0.07%)
	LP(4)Br	-----	1.945	-----	sp ^{7.62}	s(11.60%) p(88.40%) d(0.00%)
	LP(1)O6	-----	1.926	-----	sp ^{2.62}	s(27.64%) p(72.29%) d(0.07%)
	σ*C1-C2	-----	0.010	50.66%C1 49.34%C2	sp ^{2.15}	s(31.72%) p(68.24%) d(0.05%)
	π*C2-C3	-----	0.013	49.45%C1 50.55%C3	sp ^{1.92}	s(34.19%) p(65.77%) d(0.05%)
	σ*Si-O6	-----	0.065	87.21%Si 12.79% O6	sp ^{1.75}	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.)
F-TMSOF	Si-C8	σ	Si-O6	σ^*	4.55	0.84	0.056
			Si-C10	σ^*	2.,85	0.97	0.131
			Si-F	σ^*	29.02	1.02	0.155
	Si-C9	σ	Si-C10	σ^*	19.89	0.97	0.125
			Si-F	σ^*	24.92	1.02	0.144
	Si-C10	σ	Si-O6	σ^*	47.17	0.76	0.169
			Si-C8	σ^*	21.74	0.69	0.111
			Si-C9	σ^*	19.85	0.67	0.104
			Si-F	σ^*	30.76	0.95	0.152
	Si-F	σ	Si-O6	σ^*	27.57	1.26	0.169
			Si-C10	σ^*	19.39	1.39	0.148
			Si-C8	σ^*	13.51	1.19	0.113
	C1-C2	σ	Si-C9	σ^*	12.26	1.17	0.107
			C5-O6	σ^*	8.25	1.14	0.087
			C2-C3	π^*	21.17	0.28	0.071
			C1-C5	π^*	9.32	0.31	0.052
Si-C10			σ^*	6.96	1.35	0.088	
C1-C5			π^*	29.80	0.35	0.094	
C1-C5			π^*	52.83	0.30	0.118	
F			LP(1)	Si-C10	σ^*	6.96	1.35
O(4)	LP(2)	C1-C5	π^*	29.80	0.35	0.094	
O(6)	LP(2)	C1-C5	π^*	52.83	0.30	0.118	
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
			C2-C3	π^*	24.70	0.36	0.084
	O(6)	LP(1)	C1-C5	π^*	9.29	1.09	0.091
		LP(2)	C1-C5	π^*	32.49	0.36	0.101
	Cl	LP(4)	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
			C2-C3	π^*	24.82	0.36	0.084
	O(6)	LP(1)	C1-C5	π^*	9.44	1.08	0.091
		LP(2)	O4-C5	σ^*	5.99	0.84	0.064
	Br	LP(4)	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

*Only interactions with highest energy (strongest stabilization) are listed.

^a E⁽²⁾ means energy of hyper conjugative interaction (stabilization energy).

^b Energy difference between donor and acceptor i and j NBO orbitals.

^c F(i,j) is the Fock matrix element between i and j NBO orbitals.

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.

CONCLUSION GENERALE

III.7. CONCLUSION GENERALE

L'interaction des anions fluorure, chlorure et bromure, 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 au moins est égal à 1,85 Å). 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⁻ 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 liées.

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.

REFERENCES

1. M. A. Pigaliva, V. Elmanovich, M. Timnikov, Aziz. M. Muzafarov, *Polymer Science Series B*, **2016**, 58, 270.
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. Rajendra Ghadwal, 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)₂SiCl: 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.** Recent Synthetic Applications of Organosilanes in the chemistry of organic silicon compounds/Chichester, UK: Eds. John Wiley, G. L. Larson, **1989**.
- 33.** A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science*, **2004**, 305, 1757.
- 34.** H. Ottosson, A. M. Eklöf, *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, 252, 1314.
- 35.** E. C. Lee, D. Kim, P. Jurecka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, *Journal of Physical Chemistry A*, **2007**, 111, 3457.
- 36.** M. EL Idrissi, A. Zeroual, A. El Hajbi, *International Journal of Innovation and Applied Studies*, **2014**, 5, 260.
- 37.** *Essentials of Computational Chemistry/2nd Edition*, John Wiley & Sons, C. J. Cramer **2004**.

PUBLICATION

**THEORETICAL STUDY OF THE PENTAVALENT HALOSILICONATES:
STRUCTURE AND CHARGE DELOCALIZATION**

M. Aichi^{1,2}, M. Hafied*³, A. Dibi⁴

¹Department matter sciences, Faculty of sciences and technology, Abbas Laghrour Khenchela University, Khenchela, Algeria

²Department of chemistry, Faculty of the exact sciences and sciences of the nature and life, Mohammed Khidher-Biskra University, Biskra, Algeria

³Department of medicine, Faculty of medical sciences, Mustapha Benboulaïd Batna 2 University, Batna, Algeria

*E-mail: hafied_meriem@yahoo.fr ; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2152-7576>

⁴Department of chemistry, Faculty of matter sciences, Batna 1 University, Batna, Algeria

This study was performed to detect the pentavalent silicon center in the structure of the pentavalent-halosilicate $R-O-Si(CH_3)_3X^-$ and the halotrimethylsilyloxyfurane structures ($X-TMSOF$), ($X = F^-; Cl^-; Br^-$) and ($R = CH_3-; CH_2-CH_3; -CH(CH_3)_2; -CH=CH_2; C_6H_5-$). DFT calculations at the B3LYP/6-31G(d) level were carried out to understand their structures and their charge delocalization. These intermediates were obtained by attacking the silicon center in trimethyl-alkoxysilanes and trimethyl-silyloxyfurane with halogen ions X^- . The results obtained show that the attack by F^- generates a more stable structure because of the strength of the Si-F bond. In the case of Br^- and Cl^- the structure of intermediates appears as an interaction between the ions and the silicon center. NBO analysis shows that one of the lone pairs of F^- takes part in Si-F bond formation. However, the lone pairs of Br^- and Cl^- did not contribute to generate a real bonding.

Key words: DFT, pentavalent halosilicates, Si-F bond, NBO, charge delocalization.

In this work, and because of the silicon affinity for the electronegative atoms [17,18]. Desilylation process which is produced via halogen addition [19], can give the halosiliconate intermediates structures as shown in Fig. 1 which were obtained by introducing of fluoride, chloride and bromide ions into the silicon center of the trimethylalkoxysilanes $R-O-Si(CH_3)_3$ and trimethylsilyloxyfurane.

Because of the difficult or even impossible to isolated and characterize these intermediates experimentally, this work is based on the theoretical study that allows the investigation of their structures and this for the following great goals:

- These structures can be used in fundamental studies of hypervalency [20,21] as well as in numerous theoretical [22,23] and experimental [24,25] studies.
- The effect of substitutions on the pentavalent siliconate are note well known [26]

Furthermore, we mainly focused on the geometry optimization at B3LYP/6-31G(d) level of calculations as a starting point to investigate the most stable structure and to estimate many of properties of the intermediate systems. The optimized geometries of the studied halosiliconates adopt the bipyramid trigonal shape in (axial-axial) position for the halogen (X) and the alkoxy group (O-R). Besides, NBO analysis allowed us to describe the delocalization of electron density in n-donor (LP), σ -donor and π -donor to explain their ability of Si-X formations [27]. Charge delocalization of these intermediates and ^{29}Si chemical shifts can explore the type of the silicon center.

Fig. 1. Structure of the halosiliconates (R=Met, Et, ipr, vinyl, aryl and X=F⁻, Cl⁻, Br⁻)

RESULTS AND DISCUSSIONS

The following section (Sec. 1) describes the results of the calculated pentavalent halosiliconates $R-O-Si(CH_3)_3X^-$. The halotrimethylsilyloxyfuranes (X-TMSOF) are presented in (Sec. 2). All

optimized structures are minima on the potential energy surface (number of imaginary frequencies = 0).

COMPUTATIONAL CHEMISTRY

The calculations were carried out by means of the DFT theory at the B3LYP/6-31G(d) level [28]. The geometry of all structures has been fully optimized, and the vibrational frequencies at the same level were calculated to characterize stationary points as minima (number of imaginary frequencies = 0). The charge delocalization was analysed by using Natural Bond Orbital (NBO) theory [29]. The ^{29}Si NMR chemical shifts referenced to TMS were calculated by the gauge including atomic orbital (GIAO-DFT/B3LYP/6-31G(d)) method [30].

Gaussian09 software was used for all calculations [31].

STRUCTURE OF THE HALOSILICVONATES $\text{R-O-Si(CH}_3)_3\text{X}^-$

The geometry optimization calculations of the halosiliconates provide some results which are presented in Table 1. Interestingly, we have found that the structure $\text{R-O-Si(CH}_3)_3\text{F}^-$ is more stable in the case of $\text{R} = -\text{CH(CH}_3)_2$, where the silicon center adopts the fluorine, because of its small size, creating a strong bond Si-F. The HOMO-LUMO gaps of the halosiliconate structures $\text{R-O-Si(CH}_3)_3\text{X}^-$ are listed in Table 1. The $\text{Et-O-Si(CH}_3)_3\text{F}^-$ structure presents the highest value of $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 0.57884$ (eV) as revealed in Table 1. The $\text{R-O-Si(CH}_3)_3\text{Cl}^-$ structures exhibit approximate values for the several groups R. However, for $\text{R} = -\text{Aryl}$ in $\text{R-O-Si(CH}_3)_3\text{Br}^-$, the structure shows the less value of the gap.

In the case of $\text{X} = \text{Cl}^-$ and $\text{X} = \text{Br}^-$, the structures reveal a non-bonded interaction between X and $\text{R-O-Si(CH}_3)_3$, the halogen moves away with Si---X distances which are listed in Table 2. Besides, Si-O is nearly double bond, the values are given as 1.70; 1.71; 1.73 and 1.74 Å. Whereas Si-X bond shows a convergent value (Table 2). Cl^- and Br^- are labeled with the big negative natural charge values: -0.941 and -0.925 respectively.

NATURAL BOND ORBITAL ANALYSIS (NBO)

NBO analysis is a theory for studying hybridization and covalency effects of poly-atomic wave functions. It provides the density distribution electron on atoms and bonds and offers the most natural Lewis structure [32,33].

More precisely, NBOs orbitals formed are sets of orthonormal orbitals located at "maximum occupancy". All settings of these NBOs (polarization coefficients, hybrid atomic compositions, etc.) are mathematically chosen to describe the total density to n electrons [34]. NBO analysis is a very useful tool for understanding several concepts [35], we can cite such as Lewis structures, electronic density, bond orders, hybridization and intermolecular or intramolecular donor-acceptor interactions.

In this study NBO analysis gives a very interesting information about the electronic occupancy of the mentioned structures. The fluoride anion in $\text{isp-O-Si(CH}_3)_3\text{F}^-$ structure indicates four lone pairs with different occupancies $\text{LP}(1)= 1.98580$, $\text{LP}(2)= 1.96226$, $\text{LP}(3)=1.95618$, $\text{LP}(4)= 1.80945$. The low occupation of $\text{LP}(4)$ reveals that a part of the electronic density participates to create the Si-F bond. In addition, $\text{CH}_3\text{-O-Si(CH}_3)_3\text{F}^-$ seems to be also labeled with four lone pairs. Whereas, in $\text{Et-O-Si(CH}_3)_3\text{F}^-$ we have found only three lone pairs around. Furthermore, the distance Si-O increases in the following order of substitutes: $\text{Et (1.84\AA)} < \text{CH}_3 (1.85\AA) < \text{Ipr (1.87\AA)}$ according to the Table 3

As shown in Fig. 2 structure (b), the geometry optimization indicates that the silicon center keeps well the fluoride ($\text{Si-F}=1.67 \text{ \AA}$) this value is compared with the same bond in the free fluorotrimethylsilane $\text{SiF(CH}_3)_3$ at the same level of calculations, whereas in the structure (a) Si-F is equal to 1.73 \AA .

Fig. 2. nonbonded complexation with the loss of O-vinyl (a) and O-aryl (b) groups

These two systems, (a) and (b), reveal the loss of O-vinyl and the O-aryl groups with Si----O distances are equal to 1.95 Å and 1.97 Å, respectively. The C-O is nearly double bond (1.31 Å in (a) and (b)), the oxygen atom is labeled by a negative charge (-0.83 in (a) and -0.81 in (b)). NBO analysis permits to calculate the occupancies of the main bonds and lone pairs for these systems, in structure (b), F⁻ anion initially has an intact four lone pairs. After, its introduction in the silicon center their occupancies are LP(1)= 1.98386 ; LP(2)=1.96416 ; LP(3)=1.92970 ; LP(4)=1.78312.

Both the Lp(3) and LP(4) participate notably by a charge transfer in the formation of Si-F bond. Moreover, in the structure (b), the oxygen atom received a few of electronic charge on behalf of the aryl ring and the Si-O bond to appear in three lone pairs instead of two. LP(1)=1.93970; LP(2)=1.80664; LP(3)=1.73891.

Furthermore, in structure (a), F⁻ induces also the desilylation by the formation of a strong Si-F bond with 1.95081 of occupancies. Therefore, the fluoride anion participates by one of their four lone pairs, and the silicon center loses the O-vinyl group.

NMR ²⁹Si CHEMICAL SHIFTS OF R-O-Si(CH₃)₃X⁻

δ ²⁹Si shifts as high as 115, 226 and 316 ppm have been observed for R₃Si⁺ with R = alkyl, aryl, silyl, respectively [36-39]. However, most examples of silyl cations show an NMR shift in the range of 20–100 ppm because of the interaction of the Si center with sources of electron density. For classical carbenium ions, there is a clear difference between ionic, planar and covalent tetrahedral species.

It is well understood that ²⁹Si NMR chemical shifts cannot be directly equated to charge densities. Based on this assumption, we have calculated δ ²⁹Si NMR chemical shifts in ppm by using GIAO-HF/6-31G(d) method [38] and drawn correlations between the Si-O bond, and δ NMR ²⁹Si chemical shifts of halosiliconate R-O-Si(CH₃)₃X⁻ systems.

The calculated $\delta^{29}\text{Si}$ chemical shifts (ppm), for R-O-Si-(CH₃)₃X structures by the GIAO-B3LYP/6-311+G(2d,p) and HF/6-31G(d) methods, and for the reference compound tetramethylsilane Si(CH₃)₄ (TMS), are listed in Table 3.

In this study, the fluorosilicate R-O-Si(CH₃)₃F⁻ give ^{29}Si chemical shifts in the range of -62.31 ppm to -20.35 ppm and no linearity observed in this case.

The linearity is established between the Si-O bond and $\delta^{29}\text{Si}$ NMR chemical shifts where X=Cl⁻, Br⁻ Fig. 3 and that permits on one hand to get for our systems a relationship between these three parameters. On the other hand, the remaining Si-O bonds present nearly linear correlation with $\delta^{29}\text{Si}$ NMR chemical shifts in the case of Me, Et, and ipr substitutes.

Fig. 3. Correlation between Si-O length (Å) and $\delta^{29}\text{Si}$ NMR in (ppm) of R-O-Si(CH₃)₃X (X= F⁻, Cl⁻, Br⁻) calculated with GIAO-HF/6-31G(d) method

This section (Sec. 2) is devoted to study the halotrimethylsilyloxyfurane X-TMSOF structures Fig. 4 from which we have only changed the X⁻ and keeping the alkoxyfurane group. The calculations using the density functional theory DFT at B3LYP/6-31G(d) level give some information about their structures and density electronic charge.

Fig. 4. The halotrimethylsilyloxyfurane X-TMSOF (X=F⁻, Cl⁻, Br⁻)

STRUCTURE OF X-TMSOF

After introducing X, the geometry optimization allows to explore that in the case of fluoride-TMSOF the distance Si-O appears as a weak bond with a length of 1.85 Å. However, the Si-F seems to be a strong bond and that is equal to 1.73 Å.

This structure prefigures the formation of the fourfold coordinated silicon center (CH₃)₃SiF and a loss of the oxyfurane group. In the case of X=Cl⁻ or Br⁻, the Si-O bond is equal to 1.73 Å, however Si-X are valued to 4.25 Å and 4.29 Å, respectively.

In the Table 4 the minimal frequency (ν_{min}) indicates that all the structures X-TMSOF are minima. Besides, $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ gaps show that in the case of F-TMSOF structure (ΔE), the gap

has the greater value compared with those of Cl-TMSOF and Br-TMSOF, that reflects the stabilization of the HOMO due to the electronegativity of the fluorine atom. The stretching frequency of Si-X bonds revealed that the Si-F bond is stronger than Si-Cl, which is confirmed by the bond length Si-F=1.71 Å (Table 4). The Si-Br is abnormally long (Si- Br = 4.29 Å) and then is the weakest bond. The reaction between a nucleophile X (F⁻, Cl⁻) and the substrate SiH₄ has been studied by El Idrissi et al [40]. The optimal distances for silicon-chlorine bond and silicon fluorine-bond are 2.1 Å, 1.6 Å respectively.

F-TMSOF shows a long Si-O bond (1.85) which estimates a loss of the fragment Si(CH₃)₃F⁻. However, in the case of Cl-TMSOF⁻ and Br-TMSOF⁻, this bond is equal to 1.71 Å. Besides, the NBO charge clearly shows that the silicon center bears positive net charge (+2.1 for F-TMSOF and +2.02 for Cl-TMSOF and Br-TMSOF). F⁻, Cl⁻ and Br⁻ are labeled with a negative charge (-0.70, -0.93 and -0.90) respectively.

Table 5. shows that the lone pair LP(4) of the fluoride in the F-TMSOF contributes to produce the Si-F bond with 1.921 occupancies and (7.95%Si 92.05%F) percentage structure. However, the chloride and bromide keep well their four lone pairs, thereafter only a very weak contribution is noted.

The HOMO shows that the lone pair orbital is mainly located on the chloride in Cl-TMSOF, weakly located on the fluoride atom in F-TMSOF and does not appear on the bromide in Br-TMSOF.

The LUMO of Cl-TMSOF is localized on the oxyfuran skeleton and that is similar to the LUMO of F-TMSOF and Br-TMSOF as revealed in Fig. 5 there is much more electron density in the vicinity of silicon atom for all the studied molecules.

Fig. 5. HOMO and the LUMO of X-TMSOF structures

CHARGE DELOCALIZATION IN X-TMSOF STRUCTURES

NBO analysis is used to examine all possible interactions between Lewis-type occupied (donor) NBOs and non-Lewis-type vacant (acceptor) orbitals. The interactions are determined by a

second order perturbation approach [41]. This approach is used to calculate the stabilization energies of orbital interactions between the donor and the acceptor NBOs. The stabilization energy $\Delta E_{i \rightarrow j}$ is the energy difference between a donor orbital and the acceptor orbitals.

For each NBO donor (i) and NBO acceptor (j), the stabilization energy $E^{(2)}$ associated with the electronic delocalization $i \rightarrow j$ is given by the following expression:

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

where q_i is the occupation of the donor orbital i, ϵ_i and ϵ_j are the energies of the orbitals (i.e. the diagonal elements of the Fock matrix), F_{ij} is the non-diagonal Fock element. Table 6 lists the calculated occupancies of natural orbitals.

In F-TMSOF, it is important to mention that the $\sigma(\text{Si-F})$ bond contained 92.05% of the fluorine and 7.95% of the silicon and formed from $sp^{1.26}$ hybrid on fluorine (which is a mixture of 44.13% s, 55.75% p and 0.13% d). $\sigma(\text{Si-O6})$ is produced from $sp^{2.38}$ hybrid on oxygen (which is mixture of 29.58% s, 70.37% p and 0.05% d). The Cl-TMSOF indicates that $\sigma(\text{Si-O6})$ bond is formed from $sp^{1.78}$ hybrid on oxygen (which is a mixture of 35.93% s, 64.00% p, and 0.08% d). $\sigma(\text{Si-C10})$ is produced from $sp^{2.28}$ hybrid on carbon (which is a mixture of 30.44% s, 69.54% p, and 0.03% d). In Br-TMSOF structure, the $\sigma(\text{C1-C2})$ bond is obtained from $sp^{1.75}$ hybrid on C1 (which is a mixture of 31.72% s, 68.24% p, and 0.05% d atomic orbitals). In addition, $\sigma(\text{Si-C8})$ and $\sigma(\text{Si-C9})$ bonds are produced from $sp^{2.58}$ hybrid on C8 and C9 respectively (which are a mixture of 27.56% s, 71.11% p and 1.33% d) orbitals. The $\sigma(\text{Si-O6})$ is obtained from $sp^{1.75}$ hybrid on oxygen (which is a mixture of 36.29% s, 63.63% p, and 0.07% d).

The delocalization of electron density between occupied Lewis type (bond or lone pair) NBO orbitals and formally unoccupied (antibonding or Rydberg) non-Lewis NBO orbital corresponds to a stabilizing donor-acceptor interaction. The perturbation energies of donor-acceptor interactions are presented in Table 7

The most significant interactions in F-TMSOF corresponding to the interaction of furan ring are given as $LP(2)O6 \rightarrow \pi^*(C1-C5)$ with 52.83 kcal/mol, $LP(2)O4 \rightarrow \pi^*(C1-C5)$ with 29.80 kcal/mol, and $\pi(C1-C5) \rightarrow \pi^*(C2-C3)$ with 21.17 kcal/mol. Around the silicon center $\sigma(Si-C10) \rightarrow \sigma^*(Si-O6)$ with 47.17 kcal/mol and $\sigma(Si-C8) \rightarrow \sigma^*(Si-F)$ with 29.02 kcal/mol, $\sigma(Si-C9) \rightarrow \sigma^*(Si-F)$ with 24.92 kcal/mol, and $\sigma(Si-F) \rightarrow \sigma^*(Si-O6)$ with 27.57 kcal/mol. Hence, these findings give stronger stabilization to the structure.

The important interactions observed in Cl-TMSOF are illustrated as $\pi(C1-C5) \rightarrow \pi^*(C2-C3)$ with 18.06 kcal/mol, $LP(2)O4 \rightarrow \pi^*(C1-C5)$ with 28.58 kcal/mol, and $LP(2)O6 \rightarrow \pi^*(C1-C5)$ with 32.49 kcal/mol. Br-TMSOF is also characterized by the interaction in $\pi(C1-C5) \rightarrow \pi^*(C2-C3)$ which has 18.10 kcal/mol, $LP(2)O4 \rightarrow \pi^*(C1-C5)$ which has 28.59 kcal/mol, and $LP(2)O6 \rightarrow \pi^*(C1-C5)$ which has 32.87 kcal/mol.

CONCLUSION

The interaction of the fluoride, chloride and bromide anions, with the silicon center of trimethylalkoxysilane, gives the well pentacoordinated silicon atom only in the case of the fluoride. Introducing the fluoride in silicon center allows the formation of the strong Si-F bond

and predicts the loss of O-R group in all the studied structures (Si-O at least is equal to 1.85 Å). In addition, both structures with chloride and bromide introducing are characterized by a nonbonded interactions that appear between the silicon center and the X added.

In V-OFTMS and A-OFTMS structures, the nonbonded interaction between the oxygen and the silicon atoms seems to be of strong electrostatic attraction that leads to a nonbonded complex extraordinary species interaction.

The existence of the oxyfurane group in all X-TMSOF structure induces a high electronic density in the vicinity of silicon center. Besides, in HOMO orbitals, the most electronic density appears on the lone pair of the chloride ion. The NBO analysis has provided the detailed insight into the type of hybridization and the nature of bonding in X-TMSOF structures. The maximum occupancy values for most interacting NBOs of X-TMSOF structures are mainly controlled by the p-character of the hybrid orbitals.

Acknowledgements: The authors are grateful to Bahouaddine Tangour, Professor at El-Manar-Tunis University for supporting this research by Gaussian09 program and for the helpful comments that we greatly appreciated.

REFERENCES

1. M. A. Pigaliva, V. Elmanovich, M. Timnikov, Aziz. M. Muzafarov, *Polymer Science Series B*, **2016**, 58, 270.

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. Rajendra Ghadwal, 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)₂SiCl]: 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**.

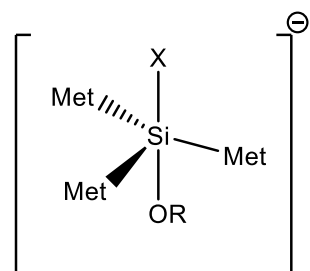


Fig.1

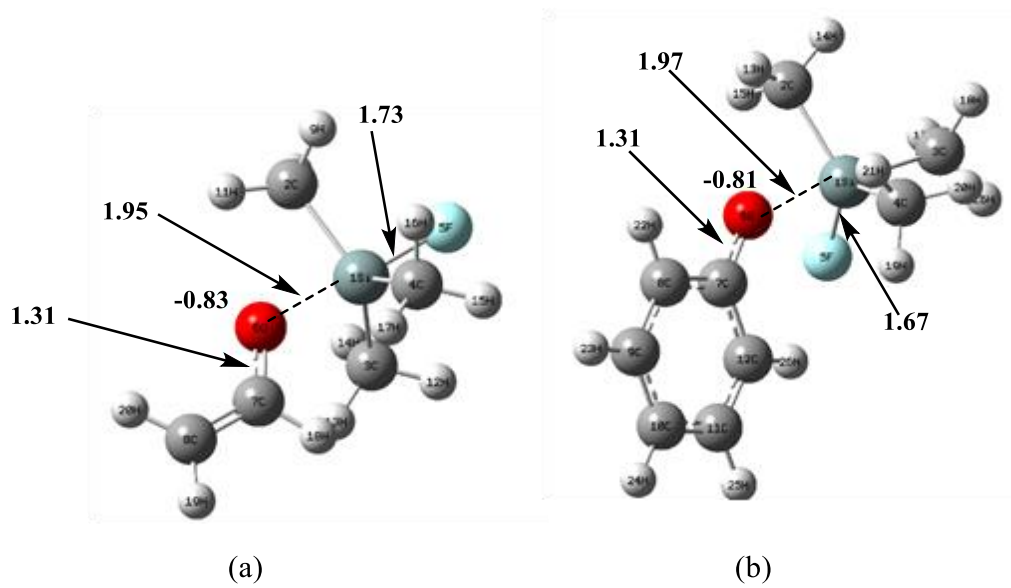
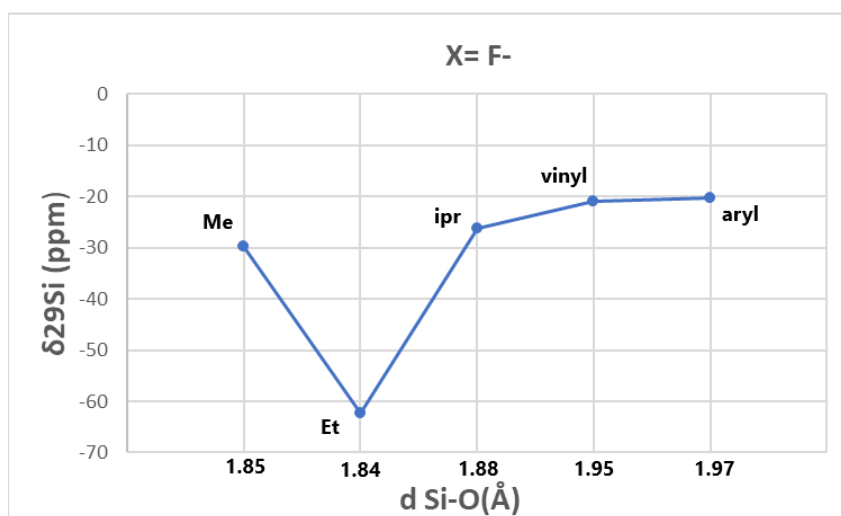


Fig.2



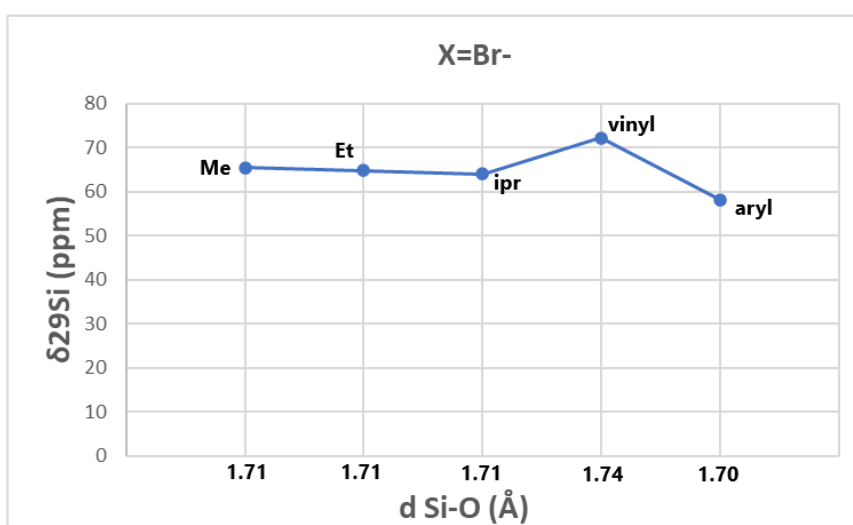
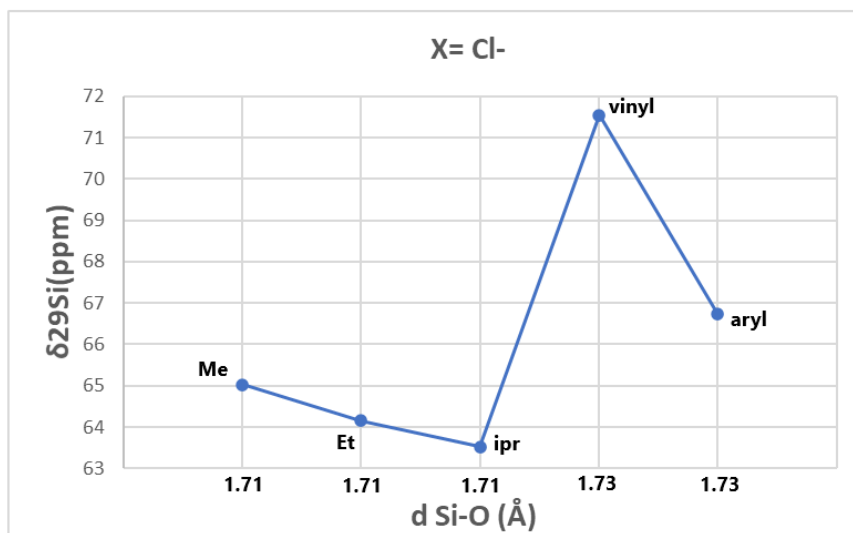


Fig.3

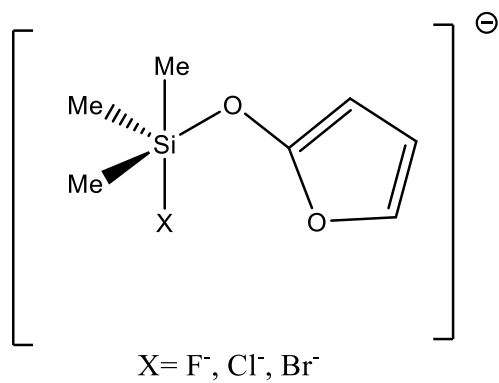


Fig.4

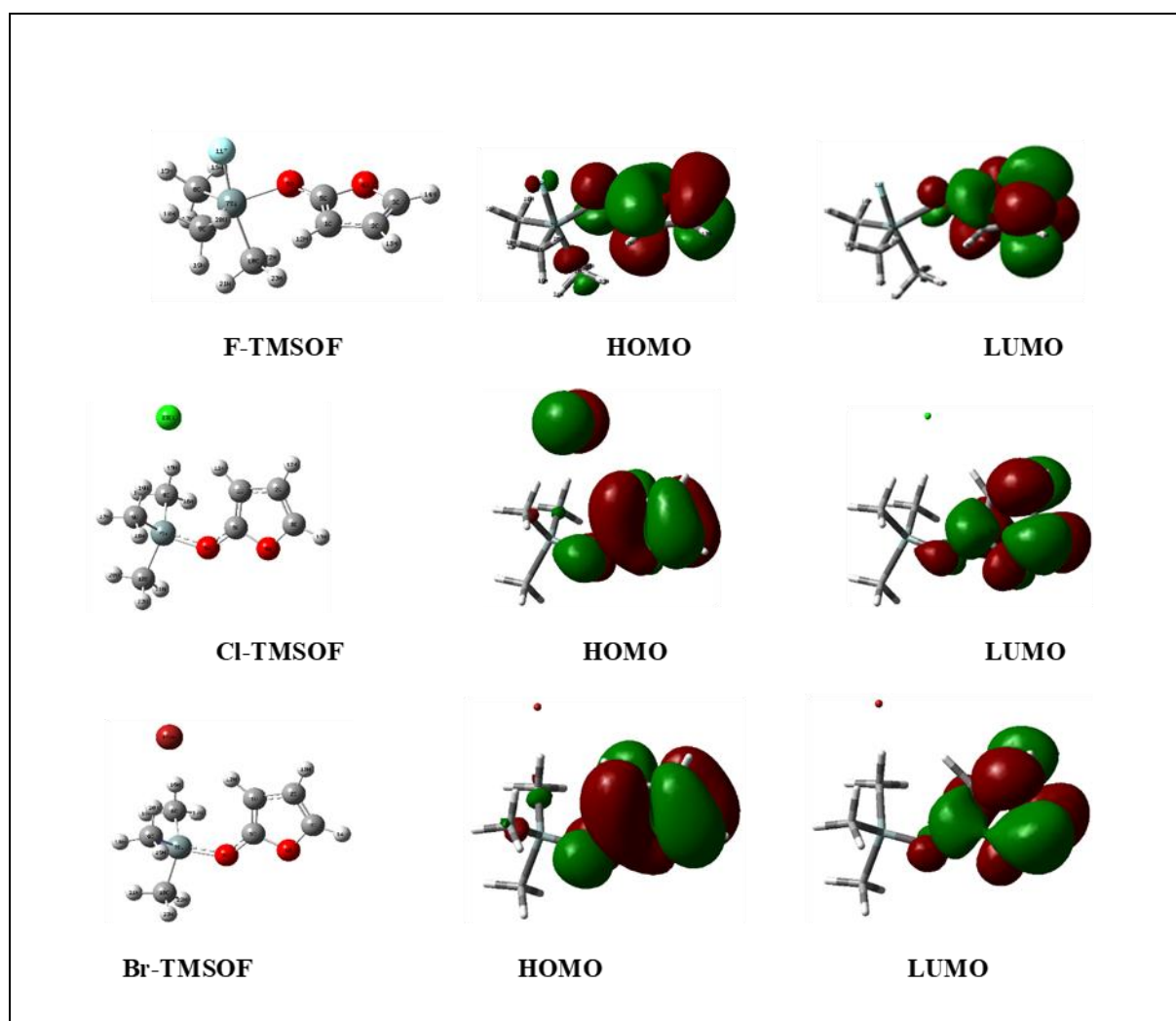


Fig.5

TABLE 1. Total energy, minimal and stretching Frequencies, the gaps ΔE HOMO-LUMO, Dipolar Moment and Symmetry of R-O-Si(CH₃)₃ X⁻

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= F ⁻	Met	-624.317	636.18	82.94	1.343	C1	0.28868
	Et	-660.794	640.66	91.39	3.189	C1	0.57884
	Aryl	-816.082	723.89	37.78	1.926	C1	0.19262
	Vinyl	-662.424	654.72	58.72	0.732	C1	0.24410
	Ipr	-702.956	637.65	54.50	3.528	C1	0.27396
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

TABLE 2. Natural charge of Si and X⁻, Si-X and Si-O bonds, Si-O-R angle

R-O-Si (CH ₃) ₃ X	R	Si-X (Å)	Si-O (Å)	Si-O-R (°)	X ⁻	Si
X= F ⁻	Met	1.75	1.85	176.86	-0.718	2.081
	Et	1.83	1.84	109.49	-0.781	2.291
	Aryl	1.67	1.97	52.02	-0.662	2.092
	Vinyl	1.73	1.95	123.94	-0.710	2.071
	Ipr	1.74	1.88	126.00	-0.715	2.084
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

TABLE 3. $\delta^{29}\text{Si}$ chemical shifts of R-O-Si-(CH₃)₃ X⁻ structures calculated for the reference TMS (Si(CH₃)₄)

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= 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
X= Br ⁻	Met	-56.92	+65.47
	Et	-57.74	+64.75
	Aryl	-62.22	+58.17
	Vinyl	-50.23	+72.16
	ipr	-58.35	+64.04

TABLE 4. Total energies, the lowest frequencies, the gaps $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, dipolar moment and symmetry of X-TMSOF

X-TMSOF	E (a.u)	$\nu_{\text{Stretching Si-X bond}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{min}}(\text{cm}^{-1})$	Dipole (Debye)	Symmetry	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)
X=F	-813.85	708.43	28.25	2.87	C1	0.2124
X=Cl	-1174.24	105.33	27.7	10.26	C1	0.1886
X=Br	-3285.75	97.47	15.98	7.85	C1	0.1805

TABLE 5. Lone pair occupancies of halogen, Si-X and Si-O bonds, Si-O-C angle, the natural charge of Si and X in X-TMSOF structures.

X-TMSOF	Si-X bond (Å)	Si-O bond (Å)	Si-O-C (°)	Si	X	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
X=Br	4.29	1.71	130.66	+2.02	-0.90	1.999	1.980	1.979	1.945

TABLE 6. The aims bond distance, occupancies and percentage of hybrid atomic orbitals of X-TMSOF

Structure	Aims bond	Distance (Å)	Occupancy	(%)of atoms in bond	Hybrid	AO (%)
F-TMSOF	C1-C2	1.44	1.967	49.35%C1 50.65%C2	sp ^{2.03}	s(32.96%) p(67.00%) d(0.04%)
	C2-C3	1.36	1.987	50.95%C2 49.05%C3	sp ^{1.90}	s(34.41%) p(65.54%) d(0.04%)
	C1-C5	1.38	1.985	50.72%C1 49.28%C5	sp ^{2.03}	s(32.96%) p(66.99%) d(0.05%)
	Si-C8	1.93	1.942	21.52%Si 78.48%C8	sp ^{2.15}	s(31.78%) p(68.20%) d(0.02%)
	Si-C9	1.94	1.924	21.42%Si 78.58%C9	sp ^{2.17}	s(31.53%) p(68.45%) d(0.02%)
	Si-C10	1.98	1.893	17.53%Si 82.47%C10	sp ^{1.14}	s(31.87%) p(68.12%) d(0.01%)
	Si-F	1.71	1.946	7.95%Si 92.05%F	sp ^{1.26}	s(44.13%) p(55.75%) d(0.13%)
	Si-O6	1.85	1.921	9.09%Si 90.91%O6	sp ^{2.38}	s(29.58%) p(70.37%) d(0.05%)
	LP(3)F	-----	1.954	-----	sp ^{47.86}	s(2.05%) p(97.90%) d(0.06%)
	LP(1)O6	-----	1.917	-----	sp ^{2.03}	s(33.03%) p(66.91%) d(0.06%)
	σ*C1-C2	-----	0.010	50.65%C1 49.35%C2	sp ^{2.03}	s(32.96%) p(67.00%) d(0.04%)
	π*C2-C3	-----	0.014	49.05%C2 50.95%C3	sp ^{1.90}	s(34.41%) p(65.54%) d(0.04%)
	σ*Si-O6	-----	0.108	90.91%Si 9.09% O6	sp ^{2.38}	s(29.58%) p(70.37%) d(0.05%)
Cl-TMSOF	Si-C8	1.88	1.969	26.32%Si 73.68%C	sp ^{2.53}	s(28.30%) p(71.66%) d(0.04%)
	Si-C9	1.86	1.969	26.32%Si 73.68%C	sp ^{2.53}	s(28.30%) p(71.67%) d(0.04%)
	Si-C10	1.89	1.973	24.43%Si 75.57%C	sp ^{2.28}	s(30.44%) p(69.54%) d(0.03%)
	Si-Cl	4.25	-----	-----	-----	-----
	Si-O6	1.71	1.968	12.85%Si 87.15%O6	sp ^{1.78}	s(35.93%) p(64.00%) d(0.08%)
	LP(4)Cl	-----	1.953	-----	sp ^{7.78}	s(11.39%) p(88.61%) d(0.00%)
	LP(1)O6	-----	1.928	-----	sp ^{2.52}	s(28.36%) p(71.57%) d(0.07%)
	σ*C1-C2	-----	0.010	50.66%C1 49.34%C2	sp ^{2.15}	s(31.69%) p(68.26%) d(0.05%)
	π*C2-C3	-----	0.013	49.47%C2 50.53%C3	sp ^{1.93}	s(34.17%) p(65.78%) d(0.05%)
	σ*Si-O6	-----	0.065	87.15%Si 12.85%O6	sp ^{3.82}	s(20.20%) p(77.12%) d(2.69%)
Br-TMSOF	σC1-C2	1.44	1.962	49.34%C1 50.66%C2	sp ^{2.15}	s(31.72%) p(68.24%) d(0.05%)
	πC2-C3	1.36	1.988	50.55%C2 49.45%C3	sp ^{1.92}	s(34.19%) p(65.77%) d(0.05%)
	C1-C5	1.37	1.985	49.96%C1 50.04%C5	sp ^{2.11}	s(32.12%) p(67.83%) d(0.06%)
	Si-C8	1.88	1.969	26.36%Si 73.64%C8	sp ^{2.58}	s(27.56%) p(71.11%) d(1.33%)
	Si-C9	1.88	1.969	26.36%Si 73.64%C9	sp ^{2.58}	s(27.56%) p(71.11%) d(1.33%)
	Si-C10	1.89	1.973	24.42%Si 75.58%C10	sp ^{2.98}	s(24.77%) p(73.90%) d(1.33%)
	Si-Br	4.29	-----	-----	-----	-----
	σSi-O6	1.71	1.968	12.879%Si 87.21%O	sp ^{1.75}	s(36.29%) p(63.63%) d(0.07%)
	LP(4)Br	-----	1.945	-----	sp ^{7.62}	s(11.60%) p(88.40%) d(0.00%)
	LP(1)O6	-----	1.926	-----	sp ^{2.62}	s(27.64%) p(72.29%) d(0.07%)
	σ*C1-C2	-----	0.010	50.66%C1 49.34%C2	sp ^{2.15}	s(31.72%) p(68.24%) d(0.05%)
	π*C2-C3	-----	0.013	49.45%C1 50.55%C3	sp ^{1.92}	s(34.19%) p(65.77%) d(0.05%)
	σ*Si-O6	-----	0.065	87.21%Si 12.79% O6	sp ^{1.75}	s(36.29%) p(63.63%) d(0.07%)

TABLE 7. Second order perturbation theory analysis of the Fock matrix in NBO basis of X-TMSOF structures

Structure	Donor(i)	Type	Acceptor (j)	Type	E ^{(2)a} (Kcal/mol)	E(j)-E(i) ^b (a.u.)	F(i,j) ^c (a.u.)
F-TMSOF	Si-C8	σ	Si-O6	σ^*	4.55	0.84	0.056
			Si-C10	σ^*	2.,85	0.97	0.131
			Si-F	σ^*	29.02	1.02	0.155
	Si-C9	σ	Si-C10	σ^*	19.89	0.97	0.125
			Si-F	σ^*	24.92	1.02	0.144
	Si-C10	σ	Si-O6	σ^*	47.17	0.76	0.169
			Si-C8	σ^*	21.74	0.69	0.111
			Si-C9	σ^*	19.85	0.67	0.104
			Si-F	σ^*	30.76	0.95	0.152
	Si-F	σ	Si-O6	σ^*	27.57	1.26	0.169
			Si-C10	σ^*	19.39	1.39	0.148
			Si-C8	σ^*	13.51	1.19	0.113
			Si-C9	σ^*	12.26	1.17	0.107
	C1-C2	σ	C5-O6	σ^*	8.25	1.14	0.087
	C1-C5	π	C2-C3	π^*	21.17	0.28	0.071
	C2-C3	π	C1-C5	π^*	9.32	0.31	0.052
F	LP(1)	Si-C10	σ^*	6.96	1.35	0.088	
O(4)	LP(2)	C1-C5	π^*	29.80	0.35	0.094	
O(6)	LP(2)	C1-C5	π^*	52.83	0.30	0.118	
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
			C1-C5	π^*	9.29	1.09	0.091
			C1-C5	π^*	32.49	0.36	0.101
	Cl	LP(4)	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
			C1-C5	π^*	9.44	1.08	0.091
			O4-C5	σ^*	5.99	0.84	0.064
	Br	LP(2)	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

*Only interactions with highest energy (strongest stabilization) are listed.

^a E⁽²⁾ means energy of hyper conjugative interaction (stabilization energy).^b Energy difference between donor and acceptor i and j NBO orbitals.^c F(i,j) is the Fock matrix element between i and j NBO orbitals.

