

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
UNIVERSITÉ DE SAIDA Dr MOULAY TAHAR

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du

DIPLÔME DE MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie théorique et computationnelle

Thème

**Analyse structurale des dérivés 4,4-diméthyle-oxazoline-ortho-phenyle-SeX
avec X=Cl, Br, I et MePh**

Présenté par : Sahi Fatima Zahra

Soutenu le **19/09/2021** devant le jury composé de :

Présidente	Pr. MOSTFAI Asmaa	Pr	Université de Saida
Encadrante	Dr. YAHIA CHERIF Fatima	MCB	Université de Saida
Examinatrice	Dr BENHALIMA Nadia	MCA	Université de Saida

Année universitaire 2020/2021

REMERCIEMENTS

Au nom d'Allah le clément et miséricordieux

*Tout d'abord, je remercie **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la force la volonté de continuer mes études et qui m'a guidé durant toute ma vie.*

Ce mémoire de master a été réalisé au sein du Laboratoire de modélisation et de méthodes de calcul de l'université Dr Tahar Moulay de Saida.

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma directrice de mémoire madame **YAHIA CHERIF Fatima**, Maitre de conférences B à l'université de Saida Dr Moulay Tahar, pour le temps qu'il m'a consacré et pour les précieuses informations qu'il m'a prodiguées avec intérêt et compréhension.*

*Mes vifs et sincères remerciements vont également à madame **MOSTEFAI Asmâa** Professeur à de Saida Dr Moulay Tahar pour l'honneur qu'elle nous a fait d'accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à madame **BENHALIMA Nadia** Maitre de conférences B à l'université de Saida Dr Moulay Tahar qui m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.*

Je remercie également toute l'équipe pédagogique de formation du master Chimie Théorique et Computationnelle pour leurs aides, leurs conseils, et leurs disponibilités.

Je tiens à remercier ma famille pour son soutien aussi morale que financier et pour son sacrifice

Enfin, je remercie tous les membres de l'équipe du laboratoire pour leur soutien et leur aide.

اللهم ارفع عنا الوباء يا رب العالمين

Dédicace

Je dédie cet humble travail :

A Mon père a pitié de Dieu

*A Ma mère, mon frère, mes sœurs, mes nièces, mes
neveux (ilham ; Ghizlan et Mohamed) et à toute ma
famille*

A Mon fiancé,

A Mes amies : Ahlam, Lamis et fatiha

*A tous les étudiants de la Promo 2021 du Master Chimie
théorique et computationnelle*

Table des matières

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I-	Introduction générale	1
	Références :	3
I-	Introduction :	4
II-	Généralité sur le sélénium :	4
	II-1- Découverte de sélénium :	4
	II-2- Propriétés physiques et chimiques du sélénium :	5
	II-3- Le rôle biologique du Sélénium :	8
	II-4- Différentes formes du sélénium :	9
	A. Formes inorganiques :	9
	B. Formes organiques :	9
III-	Les composés organoséléniums :	10
IV-	Interaction intramoléculaire non covalente entre le sélénium et l'azote :	11
	Références :	12

Chapitre 2 :

I.	Introduction :	16
II.	Les méthodes de chimie quantique :	17
	II.1. L'équation de Schrödinger :	17
	II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer :	18
	II.3. L'approximation orbitale :	20
	II.4. La méthode de Hartree-Fock :	21
	II.5. L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :	23
	II.6. Les fonctions de base :	26
III.	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :	28

Table des matières

III.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	28
Théorème 1 :	29
Théorème 2 :	29
III.2. Les équations de Kohn-Sham :	30
III.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation :	31
II.3.1. L'approximation locale de la densité :	31
II.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :	32
IV. Analyse des Orbitales naturelles de liaison (NBO) :	32
V. Interaction intramoléculaires entre atomes non liés (non covalente) :	33
VI. Pseudopotentiel :	34
Références:	36
I- Introduction	37
II- Détail de calcul	38
III- Etude géométrique	38
IV- Analyse des Orbitales naturelles de liaison (NBO):	45
V- Analyse des orbitales moléculaires frontières (FMO)	49
VI- Potentiel électrostatique :	53
VII- Analyse de surface d'Hirshfeld	57
Références :	61
VIII- Conclusion générale :	64

Liste des tableaux :

- 1.1 Isotopes naturels du sélénium et leurs abondances
- 1.2 Principales formes chimiques du sélénium
- 3.1 Les résultats des optimisations de géométries de la molécule **2-(4,4-Diméthyle-2-oxazoliny)phényle)selanylchloride(1)**
- 3.2 regroupe les résultats des optimisations de géométrie de la molécule **2-(4,4-Diméthyle-2-oxazoliny)phényle)selanyl bromide(2)**
- 3.3 Les résultats des optimisations de géométries de la molécule **2-(4,4-Diméthyl-2-oxazoliny) phenylbenzylselenide (3)**
- 3.4 regroupe les résultats des optimisations de géométrie de la molécule **(4)** avec les méthodes pseudo potentielle
- 3.5 Résultats de l'analyse de la théorie de perturbation du second ordre de l'amatrice de Fock dans la base (NBO) des **1,2,3** en utilisant la méthode **B3LYP/6-31+G(d, p)** et la méthode **B3LYP/dgdzvp** pour la molécule **(4)**
- 3.6 Energies des orbitales **HOMO, LUMO** et le gap énergétique des molécules **(1), (2), (3)** et **(4)**

Liste des figures :

- 3.1 Modèle de composé organosélénie ayant différents substituant azotés
- 3.2 Structure optimisé de la molécule 2-(4,4-Diméthyle-2-oxazoliny)phenyl)selanylchloride (1)
- 3.3 Géométrie optimisé de la molécule 2-(4,4-Diméthyle-2-oxazoliny)phenyl)selanyl bromide(2)
- 3.4 Géométrie optimisé de la molécule 2-(4,4-Diméthyle-2-oxazoliny)phenylbenzylselenide(3)
- 3.5 Géométrie optimisé de la molécule 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenyl)selanyl iodide(4)
- 3.6 Représentation des orbitales **HOMO** et **LUMO** des molécules 1 et 2
- 3.7 Représentation des orbitales **HOMO** et **LUMO** des molécules 3 et 4
- 3.8 Potentiel électrostatique **MEP** de la molécule 1
- 3.9 Potentiel électrostatique **MEP** de la molécule 2
- 3.10 Potentiel électrostatique **MEP** de la molécule 3
- 3.11 Potentiel électrostatique **MEP** de la molécule 4
- 3.12 Surface d’Hirshfeld de la molécule 1
- 3.12 Surface d’Hirshfeld de la molécule 3
- 3.12 Surface d’Hirshfeld de la molécule 4
- 3.15 Empreintes digitales **2D** de la molécule 1
- 3.16 Empreintes digitales **2D** de la molécule 3
- 3.17 Empreintes digitales **2D** de la molécule 4

Introduction générale

I- Introduction générale :

La chimie de sélénium a conquis une place réelle dans les domaines biologique, industriel et chimique. Elle a connu des développements importants en synthèse organique de façon irrégulière depuis un peu plus d'un siècle. Divers composés organoséléniés se sont même révélés avoir des propriétés biologiques fort intéressantes telles qu'antioxydantes [1] anti-inflammatoires [2] et anticancéreuses [3].

Le sélénium est un élément très versatile, présentant une palette très étendue de réactivité : potentiellement nucléophile, électrophile, oxydable, stabilisant les cations et les anions, le sélénium présente une chimie extrêmement riche, fine et sélective.

Une série de composés organosélénium stabilisés par des interactions intramoléculaires **Se.....N** a été synthétisée. L'existence des interactions intramoléculaires non liées entre le sélénium comme accepteur d'électrons et l'azote a été déterminé expérimentalement [4]. Ces interactions ont une influence importante sur les structures, propriétés et réactivités des composés organoséléniés. Le sélénium se trouve généralement à l'état divalent avec deux substituants liés de manière covalente et deux doublets libres d'électrons, dans les composés organoséléniés,

Des études expérimentales sur des monocristaux montrent qu'il existe des distances entre des atomes de sélénium et d'azote non liés inférieures à la somme de leurs rayons de Van der Waals de ces deux atomes. La force de ces interactions intramoléculaires **Se.....N** dépend de l'électronégativité relative du groupe lié au sélénium et de la nature de l'hétéroatome.

Dans notre travail nous nous sommes intéressées aux dérivés de la molécule **4,4-diméthyle-oxazoline-ortho-phenyle-SeX**.

L'objectif de notre travail est d'étudier théoriquement l'effet de la substitution du radical R sur la force des interactions intramoléculaires entre les atomes de sélénium et d'azote et de comparer les résultats obtenus par rapport à ceux de l'expérience.

Afin d'aboutir notre objectif, nous avons réalisé l'étude théorique à partir des données cristallographiques récupérées de la base de données de cristallographie (**CCDC**).

Pour les radicaux **X = Cl, Br et MePh** (composés **1**, **2** et **3** respectivement), nous avons utilisé les méthodes de chimie quantique de type **MP2** et **DFT** utilisant les fonctionnelles **B3LYP** et **Wb97xd** avec les deux bases **6-31G(d,p)** et **6-31+G(d,p)**.

Pour le composé **4**, les calculs ont été effectués en utilisant des méthodes pseudo-potentielle (**HF**, **B3LYP** et **Wb97xd** avec les bases **lanl2dz** et **dgdzvp**). Une analyse des interactions

Introduction générale

Se... N de ces composés organosélénium a été effectuée en utilisant l'analyse des orbitales naturelles (NBO).

Pour donner plus de lisibilité et faciliter la lecture de ce manuscrit nous avons choisi de répartir ce mémoire en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre nous présentons quelques notions clés à savoir le sélénium, sa découverte, ces propriétés, leurs intérêts dans différents domaines (biologique, pharmaceutique et industriel).

Le deuxième chapitre est réservé aux méthodes de chimie quantique utilisées au cours de ce travail. Ce chapitre présente également un bref aperçu sur la théorie des orbitales naturelles de liaison (NBO).

Le troisième chapitre comporte les résultats obtenus par l'étude théorique réalisée sur les composés : **1**, **2**, **3** et **4**. Ces résultats, en l'occurrence les paramètres géométriques, nous serviront à réaliser une comparaison avec ceux obtenus expérimentalement (RX). Ce chapitre rassemble également les résultats obtenus par l'analyse des orbitales naturelles concernant les interactions intramoléculaires non covalentes entre azote et sélénium dans les composés cités plus haut.

Finalement, nous terminons ce mémoire par une conclusion dans laquelle nous soulignons les résultats les plus importants et quelques perspectives.

Références :

[1] Advances in the development of pharmaceutical antioxidants Carl-Magnus Andersson, Anders Hallberg, Thomas Högberg, *Adv. Drug Res.*, 1996,28, 65-180.

[2] Yang, Dongxu; Cheng, Guifang. Effects of seleno-organic compounds as anti-inflammatory and antiallergic drugs. *ZhongguoYaoxueZazhi (Beijing)* (1996),31(8), 470-473.

[3] Back, T. G.; Moussa, Z.; Parvez, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43,1268–1270.

[4] Zeni, G., Lüdtke, D. S., Panatieri, R. B., & Braga, A. L. (2006). Vinylic tellurides: from preparation to their applicability in organic synthesis. *Chemical reviews*, 106(3), 1032-1076.

Chapitre 1: Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I- Introduction :

Les composés organoséléniums ont une grande importance et beaucoup d'entre eux jouent un rôle important dans la biochimie et la nutrition. Ils ont des propriétés chimiques et biochimiques similaires à celles des composés organosulfurés, mais ils ne sont pas identiques. Les composés organoséléniums sont moins stables lorsqu'ils sont exposés à la lumière ou à la chaleur et s'oxydent plus facilement que leurs homologues soufrés. De nombreux composés organoséléniums changent de couleur lorsqu'ils sont exposés à la lumière ou à l'air et dégagent des odeurs désagréables [1].

Le manque d'utilisation et de sophistication des composés organoséléniums et le nombre limité de leurs études en biochimie s'expliquent par leur odeur distinctive et forte, leur difficulté de synthèse, leur instabilité et leur réputation de toxique. Ce n'est qu'en **1970**, après avoir découvert que la toxicité n'est pas causée par l'élément sélénium lui-même, mais en raison de la forme de la molécule à laquelle il appartient [2], le marché de ces composés a connu un développement majeur dans le domaine de la biologie, pharmacologie et chimie organique : c'est au cours de la moitié du **20^{ème}** siècle, la sélélocystéine est apparue [3] et les acides séléno-amino carboxyliques [4] et leurs dérivés, les peptides solubles [5], les dérivés du sélénium de la pyrimidine [6], les purines [7], la choline [8], les stéroïdes [9], la coenzyme A [10] ont été découverts et étudiés. Les différents composés organoséléniums se sont également avérés avoir des propriétés biologiques très intéressantes telles que : antioxydant [11], anti-inflammatoire [12] et anticancéreux [13]. En effet, le sélénium est un élément polyvalent, qui présente une très large gamme de réactivité : cations et anions potentiellement nucléophiles, électrophiles, oxydants, stabilisés. Le sélénium a donc une chimie très riche et sélective. Le premier composé organosélénium (**diéthyl sélénium**) a été synthétisé par **Löwig Siemens** en **1836** [14].

II- Généralité sur le sélénium :

II-1- Découverte de sélénium :

Le sélénium (**Se**) est l'un des éléments les plus rares en abondance dans la croûte terrestre. En raison de la ressemblance entre ces deux éléments toujours liés dans les minerais, comme l'est la Terre à la Lune, l'origine du sélénium est tirée du mot grec «**selènè** » qui signifie la

Chapitre I : Etude bibliographique

Lune, contrairement au tellure, du latin Tellus, c'est-à-dire la Terre. Le sélénium, comme la lune, possédant deux faces "sombre et claire" donc d'interaction diamétralement opposée, reste très controversé. Jusqu'à présent. C'est un élément rare, présent très souvent à l'état de traces dans les sulfures naturels où il se substitue au soufre.

Le sélénium a été découvert en **1817** par le chimiste suédois Jons Jakob Berzelius et son assistant Johann Gottlieb Gahn [15].

Cette année **Berzelius** et **Gahn** découvrent que le processus permettant de fabriquer de l'acide sulfurique à partir de pyrite conduit à un résidu. Ce résidu se présente sous la forme d'un précipité aux teintes rouges et brunes. **Berzelius** l'analyse et se rend compte, qu'en étant chauffé, l'échantillon émet une légère odeur de "radis" associée au tellurium.

Ce métal étant rare et précieux, il poursuit ses analyses et se rend compte qu'il est face à un élément nouveau ayant des propriétés chimiques très proches de celles du tellurium mais qui en diffèrent légèrement. Berzelius propose alors de le baptiser sélénium.

Le sélénium n'est connu que comme composé indésirable dans certaines zones où des concentrations inhabituellement élevées sont présentes dans le sol, entraînant une toxicité agricole sévère. Bien que nous l'étendions, c'est un élément essentiel des systèmes vivants. Sans elle, ni un humain ni aucun animal ne peuvent se développer correctement ou vivre longtemps.

Le sélénium a ainsi été longtemps considéré comme un élément toxique pour l'homme et l'animal. Ce n'est qu'en **1957** que Schwartz et Foltz ont établi l'importance du -sélénium pour les espèces animales en démontrant qu'une carence en cet élément pouvait entraîner des troubles plus ou moins graves selon l'espèce, touchant principalement les muscles, le cœur ou le foie [16].

II-2- Propriétés physiques et chimiques du sélénium :

Le sélénium appartient à la famille des chalcogènes, de configuration électronique : $[\text{Ar}]_{18} 3d^{10} 4s^2 4p^4$ (groupe VI_A ou bien $16^{\text{ème}}$ colonne). C'est un métalloïde de symbole **Se**, de numéro atomique **34** et de masse atomique **78.96** $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. D'après l'ordre d'abondance dans la croûte terrestre, le sélénium est le $69^{\text{ème}}$ élément (son abondance moyenne est de **0,05** $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). C'est un élément rare, présent très souvent à l'état de traces dans les sulfures naturels où il se substitue au soufre. il inclue 6 isotopes stables: ^{74}Se (**0,87%**), ^{76}Se (**9,02%**), ^{77}Se (**7,58%**), ^{78}Se (**23,52%**), ^{80}Se (**49,82%**) et ^{82}Se (**9,19%**). Les isotopes les plus abondants sont donc ^{80}Se

Chapitre I : Etude bibliographique

et ^{78}Se . L'isotope sélénium **77** possède un spin nucléaire demi entier ($1/2$) et donc il est utilisé fréquemment en spectroscopie **RMN**. Les isotopes ^{70}Se , ^{72}Se , ^{73}Se , ^{75}Se , ^{79}Se , ^{81}Se , ^{85}Se , ^{86}Se et ^{87}Se Le radioactifs et donc instables. Les composés du sélénium souvent utilisés en Radiothérapie sont ceux qui contiennent l'isotope radioactif **75** (^{75}Se) tels que la sélénométhionine qui est utilisé en imagerie médical du pancréas [17].

Le **Tableau 1** regroupe quelques isotopes naturels du sélénium ainsi que leurs abondances.

Tableau 1. Isotopes naturels du sélénium et leurs abondances

Isotope	Abondance relative
Se(74)	0,87%
Se(76)	9,02%
Se(77)	7,58%
Se(78)	23,52%
Se(80)	49,82%
Se(82)	9,19%

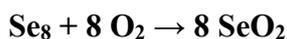
Le sélénium possède des propriétés chimiques intermédiaires entre celles du soufre et du tellure. Les Séléniates [18] (composés de sélénium divalents) sont plus nucléophiles que leurs homologues de soufre ou d'oxygène parce qu'ils ont des orbitales **4p** d'énergie élevée et ils sont mous (ce sont de gros anions). Il possède des orbitales **4d** vacantes qui ont une énergie proche des orbitales **4p**, pouvant ainsi être facilement peuplées et participer à des orbitales hybrides de type **spd**.

Le sélénium se trouve dans la nature sous plusieurs formes allotropiques à savoir :

- ❖ Le sélénium rouge amorphe, poudre rouge-brique.
- ❖ Le sélénium vitreux, masse amorphe, vitreuse et brunâtre qui se forme par refroidissement brutal du sélénium liquide.
- ❖ Le sélénium gris, parfois improprement appelé sélénium métallique, cristallisé dans le système trigonal et considéré comme la forme la plus stable.

Le sélénium est un produit solide, stable, insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels et qui ne s'oxyde pas à température ordinaire. Fortement chauffé, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue et forme le dioxyde de sélénium en répandant une odeur caractéristique désagréable [19-21].

Chapitre I : Etude bibliographique



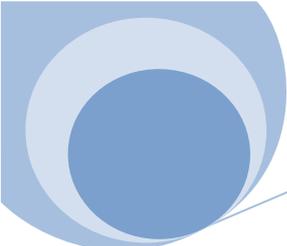
Le sélénium a des propriétés analogues aux soufre et tellure, ce qui explique la similitude rencontrée entre leurs composés et ceux du sélénium. Comme le soufre, il peut exister sous 4 différents états d'oxydation en milieu naturel :

- Le séléniure Se avec un degré d'oxydation **-II**
- Le Sélénium élémentaire Se avec le degré d'oxydation **0**
- Le Sélénite Se avec un degré d'oxydation **+IV**
- Le Séléniate Se avec un degré d'oxydation **+VI**

Ainsi il peut être présent sous sa forme métallique libre mais aussi sous formes minérales et organiques liées à d'autres éléments tel que le plomb et le cadmium, les aminoacides et les protéines. Les formes du sélénium les plus couramment

Tableau 2 : Principales formes chimiques du sélénium [22]

Dénomination	Formule chimique	Etat d'oxydation
Composés inorganiques		
Sélénite	H ₂ SeO ₃ , HSeO ₃ ⁻ , SeO ₂ ⁻³	+IV
Séléniate	H ₂ SeO ₄ , HSeO ₄ ⁻ , SeO ₄ ²⁻	+IV
Dioxyde de sélénium = anhydride sélénieux	SeO ₂	+ IV
Séléniure d'hydrogène = hydrure de sélénium	H ₂ Se, HSe ⁻ , Se ²⁻	-II
Séléniure de métaux = séléniure inorganique	MSe	
Composés organiques		
Sélenométhionine	H ₃ -Se-(CH ₂) ₂ -CH-NH ₂ COOH	-II
Homologue de la méthionine	H-Se-CH-NH ₂ COOH	
acide aminé soufré		
Sélenocystéine	CH ₃ -Se-CH ₃	-II
Homologue de la cystéine	CH ₃ -Se-Se-CH ₃	



Chapitre I : Etude bibliographique

Le sélénium est capable de réagir avec plusieurs éléments pour donner des composés présentant une grande ressemblance avec les composés correspondants du soufre. La chimie de cet élément est bien admise des applications dans plusieurs domaines. Dans l'industrie du verre, on l'utilise pour colorer les verres et émaux en rouge rubis [22], alors qu'en industrie électronique ; il est utilisé à l'état très pur dans des composants électroniques tels que des cellules photoélectriques des photocopieurs, des caméras, les cellules photovoltaïques à base de CuInSe_2 , détecteurs infrarouges et récepteurs de rayons X [23].

Le sélénium présente également des propriétés de semi-conducteur utilisé en particulier pour fabriquer les transistors que l'on retrouve dans les ordinateurs et les téléphones portables.

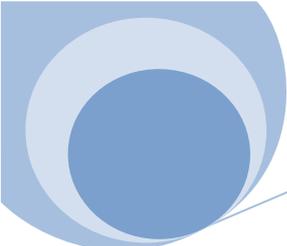
II-3- Le rôle biologique du Sélénium :

Le Sélénium et les composés contenant le sélénium sont présent dans la vie quotidienne et jouent un rôle vital dans le métabolisme cellulaire comme le métabolisme de l'acide arachidonique à travers la régulation de ses métabolites oxygénés, ainsi que la modification de l'agrégation de la glande thyroïde et des plaquettes [24-25]. Ce sont également des composants essentiels des enzymes qui protègent notre corps contre les dommages dus à l'oxydation [26], la fertilité humaine et de nombreuses fonctions vitales [27]. De nombreux dérivés du sélénium sont également utilisés dans le domaine pharmaceutique comme le Sels un remède anti dermique [28]. Ils sont également assimilés et incorporés dans plusieurs molécules biologiques avec des potentiels différents, tel que la cystéine, une protéine importante dans le corps humain [29] ou même des antibiotiques de la pénicilline.

Il existe une relation positive entre certains composés contenant le sélénium, le cancer et sa prévention [30].

Le sélénium a un effet détoxifiant sur certaines substances [31] telles que la réduction de la toxicité des médicaments anticancéreux comme la Doxorubicine.

Il agit comme un antioxydant au niveau cellulaire [32]. Il a également un rôle immuno-modulateur [33]. Les composés contenant du sélénium agissent contre les effets néfastes des radicaux libres et des molécules instables qui perdent un ou plusieurs de leurs électrons après une exposition au soleil.



Chapitre I : Etude bibliographique

Le sélénium est un constituant de la glutathion peroxydase [34], une enzyme qui joue un rôle antioxydant au sein des cellules, proche de celui de la vitamine **E**.

Les sels de sélénium sont les composés les plus toxiques du sélénium. Cette toxicité est en partie liée à l'inhibition des enzymes respiratoires en interférant avec des groupes de protéines soufrées après inhalation de sélénium. Les intoxications chroniques rencontrent les habitants des zones où le sol est riche en sélénium ainsi que dans la fabrication de sélénium (semi-conducteurs, chimie, pharmacie, cosmétique, dermatologie, etc.). La toxicité du sélénium diminue avec la présence de vitamine E.

II-4- Différentes formes du sélénium :

A. Formes inorganiques :

le sélénium peut se trouver sous différentes formes à savoir [35- 36]

- ❖ Les séléniures (Se^{2-}) : qui se trouvent dans les sols acides, mal aérés et humide. Ils sont peut assimilables par les plantes car ils sont souvent liés à un autre métal. Le séléniure d'hydrogène réagit avec le cuivre dans le sol en formant ainsi le H_2O et CuSe .
- ❖ Les sélénites (SeO_4^{2-}) : ils se trouvent dans les sols basiques en formant des sélénates hydrosolubles qui sont très assimilable par les plantes. Celles-ci peuvent accumuler l'élément à des doses toxiques et sont dites plantes sélénifères. Elles sont souvent à l'origine des cas de sélénose chez les herbivores. Les sélénates prédominent dans les sols alcalins et oxydés.
- ❖ Le sélénium élément (**Se**) : présent dans les sols traités au sélénite de sodium (Na_2SeO_3) sa forme existante dans les conditions naturelle est mal connue. Sous cette forme l'élément n'est pas assimilable par les plantes, et pour qu'il le soit il doit être oxydé au préalable.

B. Formes organiques :

Ce type d'élément est spécialement produit à partir de la décomposition accumulée des plantes, il s'agit principalement de sélénocystéine. Cette forme peut parfois être dérivée d'action biologique des engrais **34**.

Chapitre I : Etude bibliographique

Les différentes formes de sélénium dans le sol déterminent la teneur en composant dans les plantes. Il peut être déficient s'il est cultivé dans un sol défectueux ou parce que le formulaire actuel ne peut pas être adapté.

III- Les composés organoséleniums :

Les composés organoséleniums sont des composés organiques qui contiennent au moins une liaison carbone-sélénium. Ils ont des propriétés similaires à celles de leurs homologues soufrés.

La croissance du numéro atomique entraînant une diminution de la stabilité des liaisons, il convient de noter que les composés organoséleniés sont moins stables et s'oxydent facilement, après exposition à la lumière ou à la chaleur, que leurs homologues soufrés.

La formation du premier complexe organoséleniés (composé organosélnium) stable à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, a été montrée par Reich et coll [37].

Il y a actuellement un grand intérêt pour la chimie des dérivés d'organosélenium stables par des interactions intermoléculaires non liées de **Se** **X** (**X = H, N, O, S, Se, F, Cl**).

La chimie des dérivés organiques du sélénium est actuellement largement développée dans la synthèse organique. De nombreux composés organoséleniés sont synthétisés à l'aide des procédures standard de chimie organique [38]. Les composés organoséleniés peuvent être utilisés dans des réactions nucléophiles et électrophiles ainsi que dans des réactions radicalaires.

Les dérivés organoséleniés sont notablement polyvalents parce qu'ils permettent :

- ❖ De nouveaux composés organoséleniés stables et supervalents dans lesquels le sélénium divalent réagit en outre avec un hétéroatome adjacent (**O, N, Se** etc.) pour former des espèces de sélénium pseudovalentes, [39]
- ❖ Des réactifs chiraux pour la synthèse asymétrique [40]
- ❖ Des ligands des ligands pour la catalyse achirale et chirale [41]
- ❖ Des ligands pour isoler les monomères précurseurs du **MOCVD** (dépôt en phase vapeur de minéraux organiques)[42].
- ❖ Modèles synthétiques de la famille des enzymes glutathion peroxydase [43].

IV-Interaction intramoléculaire non covalente entre le sélénium et l'azote :

Une liaison intermoléculaire correspond à une liaison qui s'établit, comme son nom l'indique, entre deux molécules, de manière à maintenir une certaine cohésion entre celles-ci. Le concept de liaison intermoléculaire est lié à celui de polarité des liaisons et des molécules impliquées. La liaison intermoléculaire ne doit pas être confondue avec la liaison intramoléculaire.

Le sélénium est présent dans les composés organiques généralement à l'état divalent avec deux substituants liés de manière covalente et deux multiples. Le sélénium en se liant de cette manière complète ses électrons, lui donnant une formation de gaz rare.

Le sélénium se trouve généralement dans les composés organiques à l'état divalent avec deux substituants liés de façon covalente et deux doublets libres. Il aurait donc complété son octet d'électrons, avec une configuration de gaz rare.

Il a été démontré qu'à l'état solide et en solution, le sélénium interagit fréquemment avec des hétéroatomes proches (**O**, **N**, **S**, etc) formant un produit de sélénium de pseudo-haute-valent [44].

Ce phénomène peut s'expliquer par l'hypothèse d'une éventuelle interaction non covalente entre un hétéroatome le sélénium divalent.

Chapitre I : Etude bibliographique

Références :

- [1] FI Frost, D.V. (1972) The two faces of selenium-can selenophobia be cured?, in *Critical Reviews of Toxicology* (ed. Hemphill, D.), CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 467-514.
- [2] D. N. Jones, D. Mundy, R. D. Whitehouse, *J. Chem.Soc., Chem.Comm.* (1970) 86–87.
- [3] Rotruck, J. T., Pope, A. L., Ganther, H. E., Swanson, A. B., Hafeman, D. G., & Hoekstra, W. (1973). Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase. *Science*, *179*(4073), 588-590.
- [4] Tanaka, Junji; Mori, Kazuhiko; Maru, Chikako. Seleno-organic compounds for the inhibition of histamine release. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* (2000), 6 pp
- [5] Tailhan-Lomont, Catherine; Erdelmeier, Irene; Moutet, Marc; Chaudiere, Jean; Yadan, Jean-Claude. Aromatic diselenides and selenosulfides for use as antioxidant agents. *Eur. Pat. Appl.* (1998), 42 pp.
- [6] Muges, G., du Mont, W. W., & Sies, H. (2001). Chemistry of biologically important synthetic organoselenium compounds. *Chemical reviews*, *101*(7), 2125-2180.
- [7] Belattar, N., Mechehoud, Y., Benayache, S., Benlabed, K., Segueni, N., & Benayache, F. (2016). Determination of Minimum Inhibitory Concentrations of 4, 4'-diacetyldiphenylselenide in Antibacterial Activity. *Journal of Pharmaceutical Research International*, 1-6.
- [8] Parnham, M. J., & Graf, E. (1991). Pharmacology of synthetic organic selenium compounds. In *Progress in Drug Research/Fortschritte der Arzneimittelforschung/Progrès des recherches pharmaceutiques* (pp. 9-47). Birkhäuser Basel.
- [9] Tanaka, J., and Daiichi, P., Physiological and pharmacological roles of selenocompounds, *Kikan Kagaku Sosetsu* (1995), *27*, 120-31.
- [10] Chun, H., Pu, Z., Huiyuan, L., Zhizhong, J., & Baili, L. (2002). Advance in Organoselenium Compounds used as Pharmaceuticals. *CHEMISTRY-PEKING-*, (3), 162-162.
- [11] Muges, G., & Singh, H. B. (2000). Synthetic organoselenium compounds as antioxidants: glutathione peroxidase activity. *Chemical Society Reviews*, *29*(5), 347-357.
- [12] a) Cotgreave, I. A., Moldéus, P., Brattsand, R., Hallberg, A., Andersson, C. M., & Engman, L. (1992). α -(Phenylselenenyl) acetophenone derivatives with glutathione peroxidase-like activity: a comparison with ebselen. *Biochemical pharmacology*, *43*(4), 793-802.

Chapitre I : Etude bibliographique

b) Abdel-Hafez, S. H. (2008). Selenium containing heterocycles: Synthesis, anti-inflammatory, analgesic and anti-microbial activities of some new 4-cyanopyridazine-3 (2H) selenone derivatives. *European journal of medicinal chemistry*, 43(9), 1971-1977.

c) Martínez-Ramos, F., Salgado-Zamora, H., Campos-Aldrete, M. E., Melendez-Camargo, E., Márquez-Flores, Y., & Soriano-García, M. (2008). Synthesis and anti-inflammatory activity evaluation of unsymmetrical selenides. *European journal of medicinal chemistry*, 43(7), 1432-1437.

d) Mugesh, G., & Singh, H. B. (2000). Synthetic organoselenium compounds as antioxidants: glutathione peroxidase activity. *Chemical Society Reviews*, 29(5), 347-357.

[13] Block, E., Bird, S., Tyson, J. F., Uden, P. C., Zhang, X., & Denoyer, E. (1998). The search for anticarcinogenic organoselenium compounds from natural sources. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 136(1), 1-10.

[14] Wohler, F., and Siemens, C., *Ann.Chem.* (1847), 61, 360.

[15] Berzelius, J. J. *Afhandl. Fys. Kemi Mineralogi* 1818, 6, 42.

[16] Schwartz K, Foltz C. Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. *1 Am Chem Soc* 1957; 79 : 3292-3.

[17] Sadek, S. A., Pento, J. T., & Basmadjian, G. P. (1984). Estrogenic and antiestrogenic activity of novel selenosteroids. *Journal of pharmaceutical sciences*, 73(3), 416-418.

[18] Zade, S. S., Panda, S., Singh, H. B., & Wolmershäuser, G. (2005). Synthesis of diaryl selenides using the in situ reagent SeCl_2 . *Tetrahedron letters*, 46(4), 665-669.

[19] Simonoff M., Simonoff G. (1991), *Le Sélénium et la vie*. Édité par Masson, Paris.

[20] Zingaro R A., Cooper C W. (1974). *Selenium*. édité par Van Nostrand Reinhold Company., New York, pp 8

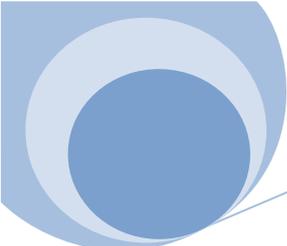
[21] Yansunu Medesse L. (1984), *Le sélénium : oligo- élément*. Thèse de doctorat d'état : Univ Paris 11.

[22] Coton, F. Albert., Wilkinson, Geoffrey., Murillo, Carlos A., Bochmann, Manfred., (1999). *Chimie inorganique avancée (6ème Edn.)* New York : Wiley-Interscience

[23] Grebe, G., Roussos, G., & Schulz, H. J. (1976). Cr^{2+} excitation levels in ZnSe and ZnS. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9(24), 4511.

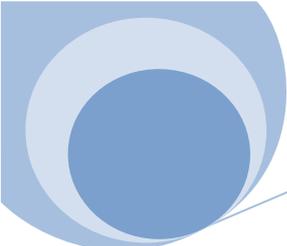
[25] Sies, H. (1989). Metabolism and disposition of selenium. In *Selenium in biology and medicine* (pp. 153-162). Springer, Berlin, Heidelberg.

[26] Ursini, F., & Bindoli, A. (1987). The role of selenium peroxidases in the protection against oxidative damage of membranes. *Chemistry and physics of lipids*, 44(2-4), 255-276.



Chapitre I : Etude bibliographique

- [27] Parnham, M. J., & Graf, E. (1991). Pharmacology of synthetic organic selenium compounds. In *Progress in Drug Research/Fortschritte der Arzneimittelforschung/Progrès des recherches pharmaceutiques* (pp. 9-47). Birkhäuser Basel.
- [28] The pharmacological bases of therapeutics, Louis S. Godman in the Mac Milan company, fourth edition.
- [29] Lemke, M., Görl, N., Berg, A., Weber, H., Hennighausen, G., & Merkord, J. (2006). Influence of selenium treatment on the acute toxicity of dibutyltin dichloride in rats. *Pancreatology*, 6(5), 486-496.
- [30] Combs Jr, G. F., & Clark, L. C. (1985). Can dietary selenium modify cancer risk?. *Nutrition reviews*, 43: 325-31.
- [31] Doroshov, J. H. (1986). Prevention of doxorubicin-induced killing of MCF-7 human breast cancer cells by oxygen radical scavengers and iron chelating agents. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 135(1), 330-335.
- [32] Andersson, C. M., Hallberg, A., & Högberg, T. (1996). Advances in the development of pharmaceutical antioxidants. In *Advances in Drug Research* (Vol. 28, pp. 65-180). Academic Press.
- [33] Shanks, D. (2005). *Design, Synthesis and Evaluation of Catalytic Chalcogenide Antioxidants*. Acta Universitatis Upsaliensis.
- [34] Ren, X., Jemth, P., Board, P. G., Luo, G., Mannervik, B., Liu, J., ... & Shen, J. (2002). A semisynthetic glutathione peroxidase with high catalytic efficiency: selenogluthione transferase. *Chemistry & Biology*, 9(7), 789-794.
- [35] Malisa E P. (2001), The behaviour of selenium in geological processes. *Environmental Geochemistry and Health.*, vol 23, pp 137-158.
- [36] Köhrle J. (2004), Selenium in biology and medicine—further progress and increasing interest. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology.*, vol 18, n°1, pp 61–63.
- [37] Reich, H. J., *acc.chem.Res.* (1970), 12-22.
- [38] Paulmier, C., *selenium Reagents and intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1986.
- [39] Nakanishi, W., Hayashi, S., Sakaue, A., Ono, G., & Kawada, Y. (1998). Attractive Interaction Caused by the Linear F \ominus C \ominus C \ominus Se \ominus C Alignment in Naphthalene Peri Positions. *Journal of the American Chemical Society*, 120(15), 3635-3640.



Chapitre I : Etude bibliographique

[40] Wirth, T., Fragale, G., & Spichty, M. (1998). Mechanistic course of the asymmetric methoxyselenenylation reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 120(14), 3376-3381

[41] Fukuzawa, S. I., Takahashi, K., Kato, H., & Yamazaki, H. (1997). Asymmetric methoxyselenenylation of alkenes with chiral ferrocenylselenium reagents. *The Journal of Organic Chemistry*, 62(22), 7711-7716.

[42] Mugesh, G., Singh, H. B., Patel, R. P., & Butcher, R. J. (1998). Synthesis and structural characterization of monomeric selenolato complexes of zinc, cadmium, and mercury. *Inorganic chemistry*, 37(11), 2663-2669.

[43] Galet, V., Bernier, J. L., Henichart, J. P., Lesieur, D., Abadie, C., Rochette, L., ... & Renaud de la Faverie, J. F. (1994). Benzoselenazolinone derivatives designed to be glutathione peroxidase mimetics feature inhibition of cyclooxygenase/5-lipoxygenase pathways and anti-inflammatory activity. *Journal of medicinal chemistry*, 37(18), 2903-2911.

[44] a) Vargas-Baca, I., & Chivers, T. (2000). Weakly bonding interactions in organochalcogen chemistry. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 164(1), 207-227.

b) Mugesh, G., & Singh, H. B. (2002). Heteroatom-directed aromatic lithiation: a versatile route to the synthesis of organochalcogen (Se, Te) compounds. *Accounts of chemical research*, 35(4), 226-236.

c) Alcock, N. W. (1972). Secondary bonding to nonmetallic elements. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (Vol. 15, pp. 1-58). Academic Press.

d) Landrum, G. A., & Hoffmann, R. (1998). Secondary bonding between chalcogens or pnictogens and halogens. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(13-14), 1887-189

Chapitre II :

Méthodes de calcul quantique

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

I. Introduction :

L'utilisation d'un modèle implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations mentales qu'ils se font des atomes ou des molécules. Les modèles qui en découlent sont l'œuvre d'une patiente accumulation de faits expérimentaux et d'une rigoureuse confrontation de ces observations qui permettent de donner de la réalité invisible une image de plus en plus riche [1].

La chimie assistée par ordinateur (« **Computational Chemistry** » en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [1]. L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques encore. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

II. Les méthodes de chimie quantique :

La chimie quantique est la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. Les méthodes de chimie quantiques tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et reposent sur l'équation de Schrödinger qui est l'équation centrale dans la mécanique quantique.

II.1. L'équation de Schrödinger :

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante (1) :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

où E est l'énergie du système et H est l'opérateur correspondant (l'hamiltonien du système). Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées.

Pour un système traité comme étant composé de charges ponctuelles (n électrons et N noyaux), sans traitement relativiste, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par :

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (2)$$

énergie cinétique des électrons	énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux	énergie de répulsion électrostatique entre les électrons	énergie cinétique des noyaux	énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux
---------------------------------	--	--	------------------------------	---

\hbar est la constante de Planck h divisée par 2π :

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

m_e est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron, M_A est la masse du noyau A, r_{kA} est la distance entre l'électron k et le noyau A, R_{AB} est la distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B dont les charges nucléaires sont respectivement Z_A et Z_B . ∇_k^2 est le laplacien du $k^{\text{ième}}$ électron défini de la manière suivante :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (3)$$

Par la suite les unités atomiques seront utilisées; l'unité de longueur est le bohr $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$, l'unité des charges est relative à l'électron, e , l'unité de masse est la masse de l'électron m_e ; on obtient alors $m_e=1$, $e=1$, $\hbar=1$ et $4\pi\epsilon_0=1$.

Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$H = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (4)$$

L'équation de Schrödinger, basée sur cet hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques ; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale pour la résoudre.

II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [2].

En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, seule la contribution électronique $\epsilon(\mathbf{R})$ à l'énergie totale E est nécessaire pour connaître les propriétés du système. Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R}) \quad (5)$$

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

Où $\Phi(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions \mathbf{R} des noyaux figés, \mathbf{r} et \mathbf{R} étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

En écrivant l'hamiltonien \mathbf{H} sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (6)$$

où $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique $H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ de la forme :

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (7)$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (6) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (8)$$

La fonction d'onde $\psi_e(\mathbf{r})$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(\mathbf{R})$, pour des positions \mathbf{R} des noyaux figées. En résolvant l'équation (8) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de \mathbf{R} :

$$U(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (9)$$

qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions \mathbf{R} des noyaux immobiles.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (8) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 + U(\mathbf{R}) \right] \Phi(\mathbf{R}) = E_N \Phi(\mathbf{R}) \quad (10)$$

Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée, l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules :

$$H_e = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} \quad (11)$$

On remarque cependant que le dernier terme $\sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}}$ est un opérateur bioélectronique

alors que les deux premiers sont mono électroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction ψ_e .

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

II.3. L'approximation orbitale :

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), Ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$. L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [3], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques, de sorte que :

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (12)$$

où l'indice i désigne l'orbitale i

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+) z sera $\alpha(s)$ et celle pour le spin aligné le long de (-) z sera $\beta(s)$.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction est Φ ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\Phi(r, s) = \chi(r)\eta(s) \quad (13)$$

où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde poly électronique Ψ la plus simple s'écrit donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \cdot \dots \cdot \Phi_{2n}(2n) \quad (14)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [4]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

$$\Psi(1,2,\dots,k,\dots,2n) = -\Psi(1,k,\dots,2,\dots,2n) \quad (15)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [5] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{2n}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \Phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_{2n}) & \Phi_2(x_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (16)$$

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation ; $2n$ étant le nombre d'électrons.

Il est clair que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales Φ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (16) s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

II.4. La méthode de Hartree-Fock :

A partir de l'Hamiltonien électronique, équation (11) et de la norme de la fonction d'onde équation (16) on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock. Si on se limite à des systèmes à couches fermées ("closed shells") c'est à dire sans électrons célibataires, le

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

système d'équations de Hartree- Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales Φ . La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales ou nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité "aufbau").

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (17)$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donné par :

$$F_i = h(1) + \sum [J_j(1) - K_j(1)] \quad (18)$$

Dans l'équation (18) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (19)$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron- noyaux. Le terme J_j est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1)\Phi_j(2) d\tau_{12} \quad (20)$$

Où K_{ij} qui est l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante :

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2)\Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (21)$$

L'intégrale de Coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. L'énergie électronique totale est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées, et s'écrit dans l'hypothèse de couches fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (22)$$

$$I_j = \int \Phi_j(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (23)$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégrales-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales Φ_i et Φ_j . Ce qui veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans l'équation (18) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales Φ_j . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (17) est résolue de façon à

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent (**SCF = Self Consistent Field**) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies mono électroniques E_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

L'équation (17) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique.

II.5. L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires (ne pouvant être résolues rigoureusement que pour des atomes dans l'hypothèse d'une distribution électronique globale sphérique). Cette technique conduite à une tabulation des orbitales, ce qui les rend inadéquates pour un bon nombre d'applications. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'approximation **LCAO** proposée par Mulliken en 1941 [6] consiste à construire un jeu limité d'orbitales (**OA**) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires φ_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégra-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [7]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

Si l'on considère un ensemble de m orbitales atomiques ($\chi_\lambda, \chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\rho$) servant de base au développement des m orbitales moléculaires $\varphi_i(\mathbf{r})$ d'un système à couches fermées

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

comportant $2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\varphi_i(r) = \sum_{u=1}^m C_{ui} \chi_u \quad (24)$$

Les $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de construire une base infinie d'orbitales. Par convention les **OA** sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole μ correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale χ . Il faut encore remarquer que malgré le terme « d'orbitales atomiques », celles-ci ne sont pas toujours les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Par cette méthode, les orbitales φ_i sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ». La terminologie généralement admise pour désigner des orbitales moléculaires (**OM**) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (**LCAO**) est **LCAO-MO**. Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de formation et d'orthogonalité mutuelle que l'on écrit :

$$N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m C_{ui} C_{vj} S_{uv} = \delta_{ij} \quad (25)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker et $S_{\mu\nu}$ est communément appelée intégrale de recouvrement des orbitales χ_μ et χ_ν et s'écrit :

$$S_{uv} = \int \chi_u(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dv_1 \quad (26)$$

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothan auxquelles on applique une fois encore le principe vibrationnel : on minimise l'énergie totale ϵ par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations :

$$\sum_v [F_{uv} - \epsilon_i \cdot S_{uv}] \cdot C_{vi} = 0 \quad (27)$$

$i = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales moléculaires, et $\mu = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales atomiques. On aura les termes suivants :

$$F_{uv} = H_{uv} + G_{uv} \quad (28)$$

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

$$H = \int \chi_u(1) \cdot H(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dv_1 \quad (29)$$

$$G_{uv} = \sum_{\lambda p} P_{\lambda p} \cdot \left[\iint \chi_u(1) \chi_v(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2) \chi_p(2) \cdot dv_1 dv_2 - \frac{1}{2} \cdot \iint \chi_u(1) \chi_\lambda(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_v(2) \chi_p(2) \cdot dv_1 dv_2 \right] \quad (30)$$

Et

$$P_{\lambda p} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} \cdot C_{pi} \quad (31)$$

est la matrice de population pour ce système à couches fermées.

Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques χ_μ est fondamental, car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calculs nécessaires pour les obtenir, comme il sera vu plus loin dans ce chapitre.

La résolution de ce système d'équations passe par l'annulation d'un déterminant construit sur les m équations à $m+1$ inconnues (les coefficients $C_{\mu i}$ et ε_i relatifs), ce qui conduit à l'équation séculaire du système étudié :

$$\begin{aligned} (F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11}) \cdot C_{1i} + (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21}) \cdot C_{1i} + (F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ (F_{31} - \varepsilon_i \cdot S_{31}) \cdot C_{1i} + (F_{32} - \varepsilon_i \cdot S_{32}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{3m} - \varepsilon_i \cdot S_{3m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ \dots + \dots + \dots + \dots &= \dots \\ (F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1}) \cdot C_{1i} + (F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}) \cdot C_{mi} &= 0 \end{aligned} \quad (32)$$

Sa résolution consiste alors à développer ce déterminant et à en trouver les racines (les ε_i) qui l'annulent. Chaque racine sera ensuite injectée à tour de rôle dans les équations de HartreeFock-Roothaan afin d'en obtenir les coefficients $C_{\mu i}$:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m} \\ F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (33)$$

Le système n'est linéaire qu'en apparence car les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ sont quadratiques dans les $C_{\mu i}$. Toutefois, pour pouvoir le résoudre on suppose qu'il est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente. On remarque aussi que contrairement aux équations intégrales de Hartree-Fock, le système d'équations (27) est un système

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

d'équations algébriques. Elles peuvent donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale :

$$[F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] = 0 \quad (34)$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SCE \quad (35)$$

Les programmes de calculs travaillent généralement sous forme matricielle, ce qui évite de devoir résoudre des équations du même degré (où n est le nombre de fonctions de base); ces équations, après transformation orthogonale, deviennent alors :

$$F^t C^t = C^t E^t \quad (36)$$

Ce qui n'est rien d'autre qu'une équation aux valeurs propres et vecteurs propres, facilement résoluble par les ordinateurs. C est une matrice carrée des coefficients du développement et E est le vecteur des énergies.

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{bmatrix} \quad (37)$$

- Les lignes représentent les coefficients des orbitales atomiques.
- Les colonnes représentent les coefficients de l'orbitale moléculaires.

La résolution itérative des équations de Roothaan peut se faire à plusieurs niveaux :

- Soit en calculant rigoureusement l'ensemble $H_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$ et $G_{\mu\nu}$ par des méthodes numériques appropriées on a dans ce cas une méthode dite *ab initio*.
- Soit en négligeant un certain nombre d'intégrales, et en paramétrant les intégrales restantes en faisant appel à des données expérimentales. De telles méthodes sont dites *semi-empiriques*.

II.6. Les fonctions de base :

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs. Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater qui sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-\zeta r)$ où ζ est une constante déterminant la taille de l'orbitale.

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

Le second type de bases est formé de gaussiennes. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-\alpha r^2)$, α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques. Les bases gaussiennes par contre ont une représentation des orbitales atomiques assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées.

Il y a bon nombre de différentes bases de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul SCF. Les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al. La plus simple est la base **STO-3G** encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que **3-21G**, **4-31G** et **6-31G** ou le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valences sont représentées par deux fonctions qui sont composés des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base. Ainsi la base **6-31G** aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour une des fonctions représentant l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale **2p** aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. Pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple **6-31G***; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné **6-31G(d)**. La base **6-31G*** ou **6-31G(d)** signifie qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (**sauf H**) dans la molécule, alors que **6-31G**** ou **6-31G(d;p)** signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

Les orbitales diffuses + et ++ sont d'autres orbitales d'extension des bases, ces orbitales sont caractérisées par des faibles exposants permettent une bonne délocalisation des électrons, on les utilise surtout pour réduire les répulsions électroniques dans les anions.

Contrairement à ces bases, les bases de corrélation de Dunning **cc-pVDZ**, **cc-pVTZ**, **cc-pVQZ** et **cc-pV5Z** (double, triple, quadruple, et quintuple-zeta respectivement) inclues des

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

orbitales de polarisation par définition. On peut donc ajouté tant d'orbitales au même atome, par exemple les bases **cc-pVDZ** et **cc-pVTZ** ajoutent à l'hydrogène les orbitales **2s**, **1p** et **3s,2p,1d** respectivement. Les bases de Dunning permettent aussi d'employer des orbitales diffuses par l'ajout du préfixe **AUG-** à la base utilisée.

III. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou **DFT** de l'anglais Density Fonctionnel Theory a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post **HF**.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.

Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

L'aspect mono déterminant permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

III.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de base de la **DFT** est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [8]. Cette méthode est applicable à tout système avec des particules en interaction qui interagissent dans un potentiel électrique externe. Il est basé sur deux théorèmes :

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

Théorème 1 :

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques de tout système. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{\text{fond}}] = F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (38)$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (39)$$

Où $F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}]$: La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn ; $T[\rho]$: L'énergie cinétique et $V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les caractéristiques de l'état, mais comment connaître la densité électronique de l'état fondamental ? C'est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Cohen.

Théorème 2 :

Ce théorème montre que lorsqu'une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ donc la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum :

$$E(\rho_{\text{fond}}) = \text{Min}E(\rho) \quad (40)$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | H | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \Psi_{\text{fond}} | H | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (41)$$

En résumé : toutes les propriétés du système définies par le potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées par la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\mathbf{r})$ atteint le minimum si et seulement si la densité électronique est l'énergie de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à résoudre. Pour un système à N

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

électrons en interaction, comment réécrire la formule analytique précise de la fonction $F_{HK}[\rho]$?

III.2. Les équations de Kohn-Sham :

En 1965 Walter Kahn et Lu Sham [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (K.S) $V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})]$:

$$V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] \quad (42)$$

Avec $V_{\text{Hartree}}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (43)$$

et $V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation

$$V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (44)$$

Dans cette expression E_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme est défini par :

$$E_{\text{xc}}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - T_{\text{fond}}[\rho] \quad (45)$$

$T_0[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \left\{ \begin{array}{l} H\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_n |\Psi_{\text{fond}}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 \end{array} \right. \quad (46)$$

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

Par un problème plus simple :

$$\mathbf{E}' \begin{cases} H_{\text{KS}} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (47)$$

Le problème \mathbf{E}' est plus simple que le problème \mathbf{E} car :

- La résoudre de l'équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) se fait en utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à N_e états φ_j .
- L'expression de la densité électronique est donnée en fonction des N_e fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

III.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation :

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

III.3.1. L'approximation locale de la densité :

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la Local Density Approximation, ou **LDA**. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années **80** [10]. La **LDA** est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [11,12]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de **1 à 2 %**) mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

La plus grande source d'erreur **LDA** provient de l'énergie d'échange. Bien que calculée en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus importante, mais l'énergie d'échange est souvent sous-estimée et l'énergie associée est souvent surestimée et faible.

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

III.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Elles introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettent de tenir compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique et s'écrivent selon la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \quad (48)$$

Il existe plusieurs types de fonctionnelles non locales : la fonctionnelle proposée par Becke en 1988 (**B88**) [13], la fonctionnelle d'échange- corrélation de **Perdew** et **Wang** [14] et la fonctionnelle de corrélation **LYP** [15] de Lee, Yang et Parr.

III.4. Fonctionnelles hybrides :

Il existe une troisième génération de fonctionnelles qui expriment l'énergie d'échange comme une fraction de l'énergie d'échange exacte (qui peut être obtenue par la méthode Hartree-Fock à condition de remplacer les spin-orbitales **HF** par les spinorbitales Kohn-Sham) et une fraction d'énergie d'échange **DFT**, d'où le nom qui leur a été donné de fonctionnelles hybrides. La plus utilisée actuellement est incontestablement la fonctionnelle **B3LYP** [16], employée dans nos calculs, et définie de la façon suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha)E_X^{LSDA} + \alpha E_X^{exact} + b\Delta E_X^{B88} + E_C^{LSDA} + cE_C^{GGA} \quad (49)$$

Le **3** se rapportent aux trois paramètres empiriques α , b et c et qui sont à ajuster par rapport à des données expérimentales.

IV. Analyse des Orbitales naturelles de liaison (NBO) :

L'idée originale de la **NBO** est de proposer un découpage de la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis. Ainsi la densité est décrite sur et entre les atomes avec des doublets non-liants (**LP**), des doublets de cœur (**CR**), des doublets de liaison (**BD**) résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons dans des orbitales hybrides. En effet, la diagonalisation de la matrice densité d'ordre un conduit à l'obtention des orbitales naturelles qui sont les fonctions propres de cette matrice. Les valeurs propres représentent donc les occupations fractionnaires des orbitales naturelles. Cette approche permet de calculer correctement les diverses propriétés monos électroniques [17].

Inspiré par cette approche, Weinhold [18] a proposé l'analyse **NBO** dont la procédure se déroule en trois étapes. La première étape consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs monocentriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

atomiques naturelles **NAO**). La seconde étape du processus **NBO** consiste à orthogonaliser les orbitales **NAO**. La dernière étape est une recherche d'orbitaux naturels hybrides, processus qui diagonalise des blocs bicentriques ou tricentriques d'orbitales naturelles orthogonalisées. Cette analyse est cohérente en général avec les structures de Lewis, car la troisième étape commence par sélectionner les blocs monocentriques avec une occupation $\geq 1,90$ ce qui correspond aux orbitales monocentriques de cœur ou de valences (paires libres et liaisons). Les autres orbitales sont ensuite orthogonalisées par blocs bi centriques.

Une analyse perturbatrice des interactions “donneur-accepteur”, appelée “analyse perturbatrice au second-ordre” est effectuée entre les **NBO** occupées et vacantes. Elle mesure le transfert d'énergie engendré par la combinaison d'une **NBO** occupée (**i** d'énergie ϵ_i) et d'une **NBO** vacante (**j** d'énergie ϵ_j) en prenant en compte l'élément hors-diagonal de la matrice de Fock **F** (**i, j**) ainsi que l'occupation q_i de la **NBO i**. La matrice de Fock du second ordre a été réalisée pour évaluer l'interaction du donneur (**i**) et de l'accepteur (**j**) sur la base du **NBO**. Pour chaque donneur (**i**) et accepteur (**j**), l'énergie de stabilisation $E^{(2)}$ associée est comme suit :

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (50)$$

Une valeur élevée de $E^{(2)}$ indique une forte délocalisation électronique du donneur **NBO** vers l'accepteur **NBO**, c'est-à-dire que la tendance à donner des électrons des donneurs d'électrons aux accepteurs d'électrons est plus grande.

V. Interaction intramoléculaires entre atomes non liés (non covalente) :

Dans une molécule organique, en plus des liaisons covalentes, les atomes sont soumis à des interactions avec les atomes auxquels ils ne sont pas directement liés. Ces interactions, appelées interactions entre atomes non liés ou encore interaction non covalente sont responsables de la stabilité conformationnelle et joue donc un rôle important dans la géométrie d'une molécule. Ces interactions non liées concernent les atomes qui qui sont séparées par plus de trois liaisons covalentes. Les interactions intramoléculaires dépendent principalement des angles de torsions. Suivant leurs natures, elles sont séparées en termes portant des noms significatifs. Les interactions entre deux espaces de densités électroniques saturées sont appelées le terme de répulsion. Le nom de ce terme est dû à leur nature répulsive. Elles se manifestent et deviennent rapidement très importantes à courtes distances interatomiques. La différence d'électronégativité entre les atomes liés fait apparaître des

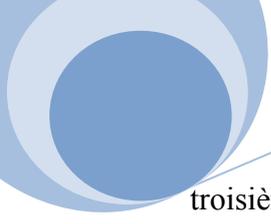
Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

charges partielles sur ces derniers. L'énergie due aux forces agissant entre ces charges est appelée le terme électrostatique. Il s'agit d'interactions plus ou moins fortes qui peuvent être attractives ou répulsives. Les interactions dues aux fluctuations instantanées dans les densités électroniques représentent le terme appelé terme de dispersion. C'est un terme attractif qui se manifeste à grandes distances interatomiques. Avec le terme de répulsion, ils forment les. D'origine complètement quantique, le terme d'échange est dû au fait que la fonction d'onde de la molécule soit antisymétrique. C'est l'échange d'électrons de spin différents. Ce terme se manifeste à courtes distances interatomiques quand les orbitales des atomes non liés se recouvrent. En fin, on cite le terme de transfert de charges qui exprime le fait que la densité électronique d'un atome diminue alors que celle de l'autre atome en interaction augmente. Ce terme aussi nécessite un recouvrement entre les orbitales des atomes en interactions. Dépendant de la nature des atomes en interactions et de la distance qui les séparent peuvent être plus au moins importants en même temps. Cependant, certains d'entre eux deviennent importants quand d'autres sont négligeables.

L'analyse des interactions entre atomes non liés dans la même molécule permettra d'identifier l'origine de la stabilité ou l'instabilité de ses conformations. L'énergie de ces interactions peut être étudiée en faisant varier l'angle dièdre qui sépare les atomes en interactions. La valeur de cette énergie quand la distance séparant les deux atomes prend sa plus grande valeur peut être prise comme valeur de référence. On accède ainsi aussi aux géométries les plus favorables ou défavorables à ces interactions. Un autre moyen permettant l'étude de ces interactions est l'analyse **NBO**.

VI. Pseudo potentiel :

Le concept de pseudo potentiel a été introduit par Fermi **70** et Hellman **71** où à leur époque, on parlait de pseudo potentiel empirique. Ce concept se base sur le fait que la liaison chimique (comme d'autres propriétés chimiques et/ou physiques) est typiquement associée aux électrons de valence, puisque les électrons de cœur sont considérés inertes lors d'une réaction. Pourtant le calcul de chaque orbitale du cœur est coûteux. Les électrons de cœur peuvent, donc, être remplacés par un potentiel effectif, appelé potentiel de cœur effectif (**ECP**) ou pseudo potentiel. Ainsi, les électrons de valence seront décrits par des fonctions de base optimisées spécifiquement pour l'**ECP** particulier. De nos jours, les pseudos potentiels ab initio permettent de réduire considérablement les temps de calcul. Outre l'épargne de temps de calcul, les ECP se révèlent importants lors de calcul des atomes lourds (éléments de la



Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

troisième rangée et au-delà). A titre d'exemple, l'utilisation d'un pseudo potentiel s'impose dans le cas des métaux de transition où uniquement les électrons dans les **orbitales (n-1)(s, p, d etc.) (n)s** sont calculés explicitement. En effet, les effets relativistes sont importants pour ces atomes, car les vitesses des électrons de cœur peuvent s'approcher de la vitesse de la lumière. Cela peut avoir une influence sur certaines propriétés des systèmes étudiés incluant des atomes lourds telles que leurs géométries et énergies. Alors que les bases de calcul usuelles ne tiennent pas compte des effets relativistes, les **ECP** peuvent incorporer ces effets d'une façon implicite

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

Références :

- [1] Theoretical Study of the adsorption of methanol on a (110) surface of γ -alumina, *International IUPAC Congress 1997*.
- [2] Born D., Oppenheimer J.R. *Ann. Phys. Rev.* **1927**, 84, 457.
- [3] Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Philos.*; **1928** ; 24 ; 89 ;
Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Philos.*; **1928** ; 24; 426.
- [4] Pauli W. *Phys. Rev.* **1940**, 58, 719.
- [5] (a) Slater J.C. *Phys. Rev.* **1930**, 48, 35.
(b) Slater J.C. *Adv. Quantum Chem.* **1972**, 6, 1.
- [6] (a) Mulliken R.S. *Phys. Rev.* **1928**, 32, 186.
(b) Mulliken R.S. *Phys. Rev.* **1928**, 32, 761.
(c) Mulliken, R.S. *Phys. Rev.* **1929**, 33, 730.
- [7] Roothaan C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* (1964), 136, B864.
- [9] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* A(1965), 1133, 140.
- [10] D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* (1980). 45, 566.
- [11] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics* , (1989).61, 689 .
- [12] J. Kübler and V. Eyert, *Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, (1992).
- [13] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour », *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098-3100.
- [14] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, « Development of the Colle-Savetti correlation energy formula into a functional of the electron density », *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785-789.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865-3868.
- [16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.
- [17] Marzouk A. Étude de la réduction de N₂O par le mono- et dimère de titane à l'échelle moléculaire : Étude combinée expérimentale par la technique d'isolation en matrice de néon – FTIR et la chimie quantique. Thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, 2014.
- [18] Weinhold F, Carpenter JE. In *The Structure of Small Molecules and Ions* ; R.Naaman and Z.Vager, Eds. ; Springer US, 1989: 227,

Chapitre III :

Etude des dérivés 4,4-diméthyle-oxazoline-ortho-phenyle-

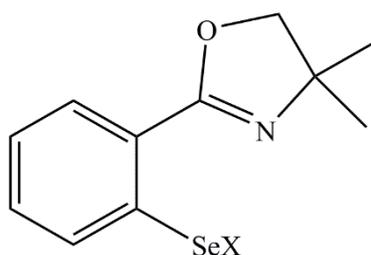
SeX (X = Cl, Br, I et MePh)

I- Introduction :

Les composés organosélénies qui présentent des interactions intramoléculaires (**Se.....N**) et (**Se....O**) sont particulièrement intéressants. Ces composés suscitent actuellement beaucoup d'intérêt parce que ces réactions jouent un rôle important dans l'utilisation comme modèle synthétique pour la famille d'enzymes de la glutathion peroxydase (**GPx**) [1,2]. Bien que de faibles interactions **Se.....N** augmentent généralement l'activité biologique des composés contenant le sélénium, il a été démontré que les fortes interactions **Se···N** ont des effets négatifs sur les activités catalytiques de certains de ces composés.

L'étude de la force de réaction **Se....N** avec les facteurs qui influencent ces interactions est d'une grande importance pour la compréhension du processus biochimique et de la catalyse.

Nous avons choisi un modèle de composé organosélénie avec différents substituants (**Figure 3.1**) liés à l'azote afin d'étudier l'effet de ces substituants sur la force d'interaction intramoléculaire et les propriétés biologique et de réactivités.



X = Cl ; Br ; MePh ; I

Figure 3.1 : Modèle de composé organosélénie ayant différents substituant azotés.

Avec :

X=Cl :2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolinyl)phenyl)selanyl chloride(**1**)

X=Br:2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolinyl)phenyl)selanyl bromide(**2**)

X=MePh:2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolinyl)phenyl benzyl selenide(**3**)

X=I :2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolinyl)phenyl)selanyl iodide (**4**)

II- Détail de calcul :

Dans un premier temps nous avons effectué des calculs d'optimisations de géométrie ainsi que des calculs de fréquences de l'ensemble de molécules en phase gazeuse pour s'assurer que les structures optimales obtenues sont des minimums globaux. Ces calculs d'optimisations ont été effectués en utilisant les méthodes **MP2**, **B3LYP** et **Wb97xd** avec les deux bases **6-31G(d,p)** et **6-31+G(d,p)**. Exception pour l'iode nous avons utilisé des méthodes pseudo-potentiel (**HF/lanl2dz**, **B3LYP/lanl2dz** et **dgdzvp** ; **Wb97xd/ lanl2dz** ; **dgdzvp**) car il est volumineux. Une étude comparative entre quelques paramètres géométriques de la structure optimisée de la série de molécules déterminée théoriquement et ceux obtenus par diffraction des rayons X a été également effectué. Le calcul des énergies des orbitales frontières **HOMO**, **LUMO** et le gap énergétique ainsi que le potentiel électrostatique des géométries optimisées ont été également effectué. Dans un deuxième nous avons réalisé une analyse des orbitales naturelles de liaison (**NBO**) sur les géométries optimisées en utilisant le niveau de calcul **B3LYP/6-31+G(d,p)** pour les la molécule ayant les radicaux **X = Cl, Br, MePh** et le niveau **B3LYP/dgdzvp** pour le radical **X = I**. Tous les calculs quantiques ont été effectués à l'aide du programme **Gaussian09** [3]. Les modèles moléculaires ont été construits et visualisés en utilisant l'interface graphique **Gaussview5.0**.

III- Etude géométrique :

La variation du groupement **X (X = Cl, Br, I ou Me-Ph)** dans les molécules objet de l'étude de l'interaction **Se...N** permet d'étudier l'effet de l'électronégativité de l'atome lié directement au sélénium sur cette interaction.

Après les optimisations de géométrie, nous avons fait une comparaison entre quelques paramètres géométriques obtenus théoriquement et ceux obtenus par diffraction des rayons X [4], il s'agit des distances (**Se-X**) et (**Se-N**), l'angle de valence (**X-Se-N**) et les angles dièdre (**D(X-Se-C-C_{Ph})** et **D(N-C-C-CSe)**).

Les résultats de cette étude sont présentés par la suite pour chaque molécule.

III-1- La molécule 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phényl)selanylchloride(1):

La géométrie optimisée de la molécule **1** avec numérotation des atomes est représentée dans la figure suivante (**Figure 3.2**).

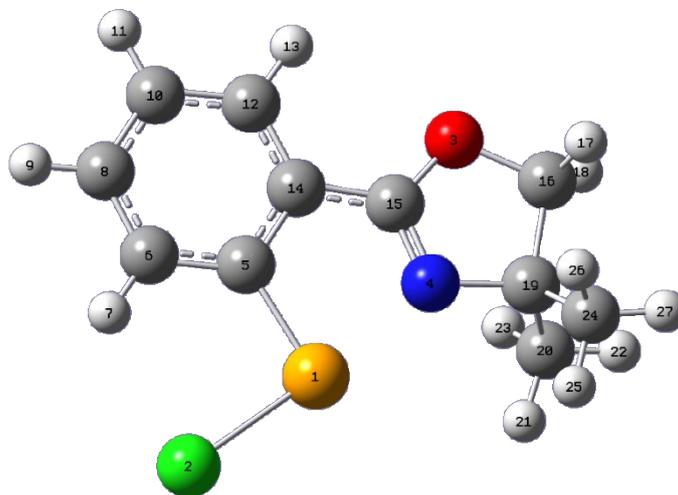


Figure 3.2: Structure optimisée de la molécule 2-(4,4-Diméthyl-2-oxazoliny)phényl)selanylchloride.

Les résultats des optimisations de géométries de la molécule 2-(4,4-Diméthyl-2-oxazoliny)phényl)selanylchloride obtenus par les méthodes MP2, B3LYP et Wb97xd avec les deux bases 6-31G(d,p) et 6-31+G(d,p) sont regroupés dans le **Tableau 3.1**.

Tableau 3.1 : Quelques paramètres géométriques (distances 'Å', angles (°) et angle dièdre (°)) obtenus théoriquement par différents niveaux de calcul et expérimentaux (RX) ainsi que l'énergie optimale de la molécule (**1**) :

Méthode		Energie a.u	d(Se-Cl) Å	d(N-Se) Å	A(Cl-Se-N) °	D _{Ph-Se} °	D _{Ph-C} °
RX		/	2.482	2.052	175.1	-179.1	1.5
MP2	6-31G(d,p)	-3409.9360	2.295	2.246	174.5	-176.3	-4.3
B3LYP	6-31G(d,p)	-3415.9940	2.340	2.256	176.1	-179.4	-0.8
	6-31+G(d,p)	-3416.0460	2.351	2.241	176.2	-179.1	-0.9
Wb97xd	6-31G(d,p)	-3415.8147	2.296	2.254	175.5	-178.2	-2.1
	6-31+G(d,p)	-3415.8632	2.300	2.245	175.7	-178.7	-1.3

D_{Ph-Se} : L'angle dièdre D(Cl-Se-C-C_{Ph}) et D_{Ph-C} : L'angle dièdre D(N-C-C-C_{Se}) .

D'après les valeurs des angles dièdres entre la liaison Se-X et C N par rapport au cycle aromatique (D_{Ph-Se} et D_{Ph-C} respectivement) on constate que l'atome d'azote dans ce composé est presque dans le plan du cycle phényle.

D'après les résultats présentés dans le **Tableau 3.1** on remarque que l'énergie la plus basse et donc la géométrie la plus stable est obtenue par le niveau de calcul **B3LYP/6-31+G(d,p)**.

Un bon accord a été observé entre les résultats du calculs théorique obtenu avec la méthode **B3LYP/6-31+G(d,p)** et les données expérimentales (**RX**).

On constate également que les valeurs de la distance Se-Cl et l'angle dièdre D_{Ph-C} (N-C-C-C_{Se}) obtenus par la fonctionnelle B3LYP sont supérieurs par rapport à ceux obtenus par les méthodes **MP2** et **wb97xd**. Contrairement aux autres paramètres ($d(Se-Cl)$, $A(Cl-Se-N)$ et D_{Ph-Se}) où les résultats obtenus montrent un bon accord entre les méthodes **B3LYP**, **MP2** et **wb97xd** puisque les valeurs de ces paramètres sont très proches.

La distance interatomique $r_{Se.....N}$ dans la molécule **2-(4,4-Dimethyloxazolinyl)phényl)selanylchloride** est plus courtes par rapport à la somme de leurs rayons de **van der Waals** [$r_{vdw}(Se) + r_{vdw}(N) = 3,45 \text{ \AA}$] et plus longue que la longueur de liaison simple Se-N (sp^3). Donc on peut dire qu'il existe une forte interaction intramoléculaire non covalente entre le sélénium et l'azote dans ce composé.

III-2-La molécule 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolinyl)phényl)selanyl bromide (2):

La **Figure 3.3** représente la géométrie optimisée de la molécule **2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolinyl)phényl)selanyl bromide (2)**

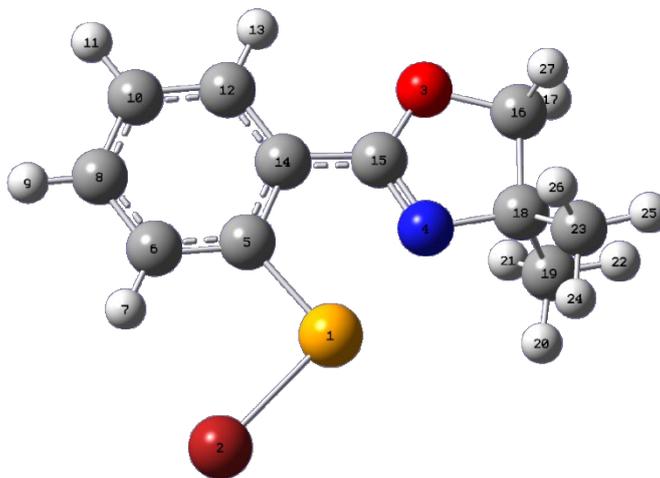


Figure 3.3 : Géométrie optimisée de la molécule 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolinyl)phényl)selanyl bromide (2).

Le **Tableau 3.2** regroupe les résultats des optimisations de géométrie de la molécule **2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenyl)selanyl bromide** avec **MP2**, **B3LYP** et **Wb97xd** et les bases **6-31G(d,p)** et **6-31+G(d,p)**.

Tableau 3.2 : Quelques paramètres géométriques (distances 'Å', angles (°) et angle dièdre (°)) obtenus théoriquement par différents niveaux de calcul et expérimentaux (**RX**) ainsi que l'énergie optimale de la molécule (**2**) :

Méthode		Energie a.u	d(Se-Br) Å	d(N-Se) Å	A(Br-Se-N) °	D _{Ph-Se} °	D _{Ph-C} °
RX		/	2.632	2.063	176.1	179.3	1.9
Mp2	6-31G(d,p)	-5520.3562	2.447	2.248	175.6	-176.3	-4.5
B3LYP	6-31G(d,p)	-5527.5120	2.463	2.293	177.1	-179.4	-0.9
	6-31+G(d,p)	-5527.5834	2.481	2.265	177.1	-179.5	-0.7
Wb97xd	6-31G(d,p)	-5527.3735	2.413	2.301	176.7	-178.4	-2.2
	6-31+G(d,p)	-5527.4392	2.425	2.279	176.7	-179.3	-1.1

D_{Ph-Se} : L'angle dièdre **D(Br-Se-C-C_{Ph})** et D_{Ph-C} : L'angle dièdre **D(N-C-C-C_{Se})** .

Les résultats présentés dans le **Tableau 3.2** montrent que la géométrie la plus stable (énergie la plus basse) est obtenue par le méthode **B3LYP/6-31+G(d,p)**.

Il apparaît de façon significative que les résultats des calculs théoriques obtenus avec les différentes méthodes sont en accord parfait avec les données expérimentales.

Les faibles écarts notés entre les valeurs calculées et expérimentales peuvent être dues au fait que les calculs sont effectués en phase gazeuse où aucune interaction moléculaire n'est prise en compte, tandis que les données expérimentales sont collectées à l'état solide et à l'état cristallin où toutes les interactions sont prise en compte.

On constate également que les valeurs de la distance **Se-Br** et l'angle dièdre **D_{Ph-C} (N-C-C-C_{Se})** obtenus par la fonctionnelle **B3LYP** sont supérieurs par rapport à ceux obtenus par aux autres méthodes. Cependant pour les paramètres (**d(Se-Br)**, **A(Br-Se-N)** et **D_{Ph-Se}**) les résultats obtenus montrent un bon accord entre les différents niveaux utilisé puisque les valeurs de ces paramètres sont très proches.

III-3- La molécule 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenylbenzylselenide:(3)

La géométrie optimisée de la molécule 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenylbenzylselenide avec numérotation des atomes est représentée dans la figure suivante (Figure 3.4).

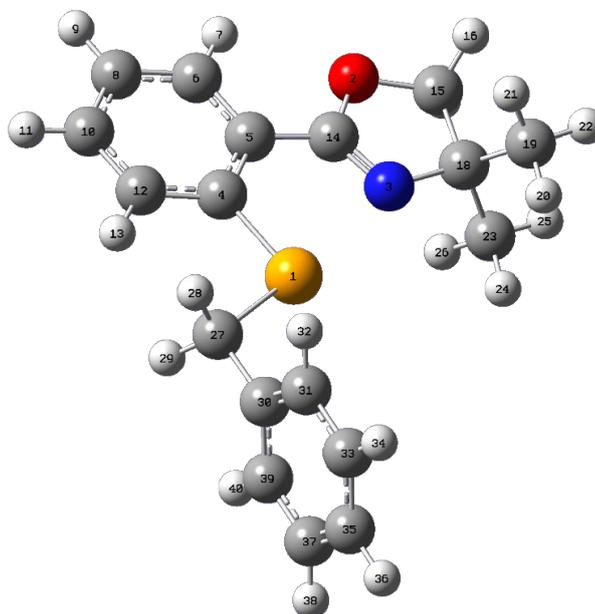


Figure 3.4 : Géométrie optimisé de la molécule 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenylbenzylselenide(3)

Les résultats des optimisations de géométries de la molécule 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenylbenzylselenide (3) obtenus par les méthodes MP2, B3LYP et Wb97xd avec les deux bases 6-31G(d,p) et 6-31+G(d,p) sont regroupés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Quelques paramètres géométriques (distances 'Å', angles (°) et angle dièdre (°)) obtenus théoriquement par différents niveaux de calcul et expérimentaux (RX) ainsi que l'énergie optimale de la molécule (3) :

Méthode		Energie a.u	d(Se-MePh) Å	d(N-Se) Å	A(C _{MePh} -Se-N) °	D _{Ph-Se} °	D _{Ph-C} °
RX		/	1.965	2.798	175.5	-178.1	-13.0
Mp2	6-31G(d,p)	-3226.7527	2.004	2.754	175.4	-179.3	-0.4
	6-31+G(d,p)	-3226.7524	2.004	2.754	175.4	180.0	-0.0
B3LYP	6-31G(d,p)	-3226.8169	2.011	2.793	175.4	-179.1	-0.0
	6-31+G(d,p)	-3226.560	1.971	2.730	175.1	179.1	0.0
Wb97xd	6-31G(d,p)	-3226.5037	1.978	2.781	175.0	-179.8	-1.3
	6-31+G(d,p)						

D_{Ph-Se} : L'angle dièdre D(MePh-Se-C-C_{Ph}) et D_{Ph-C} : L'angle dièdre D(N-C-C-C_{Se}) .

A partir des résultats des optimisations de géométrie on suggère que la fonctionnelle **B3LYP** donne la géométrie la plus stable.

L'analyse des résultats montrent que la méthode **B3LYP** donne la géométrie la plus stable avec la plus basse énergie

D'après les résultats présentés dans le **Tableau 3.3** on constate un bon accord entre la valeur de la distance **Se-MePh** obtenue théoriquement par la méthode **Wb97xd** et celui du **RX**. Il existe une petite différence les résultats théoriques et ceux de l'expérience en utilisant les autres méthodes car la molécule étudiée se trouve à l'état gazeux.

Contrairement à la distance **N....Se**, où les méthodes **B3LYP** et **Wb97xd** avec la base **6-31+G(d,p)** donnent des valeurs plus proches par rapport à celles de l'expérimentale.

Cependant pour l'angle de liaison **A(C_{MePh}-Se-N)** et l'angle dièdre **D_{Ph-Se}**, les résultats obtenus par des calculs théoriques avec les différentes méthodes sont en bon accord avec ceux de l'expérience.

III-3- La molécule 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phényl)selanyl iodide (4) :

Dans le cas où le radical est un Iode (**X = I**), nous avons utilisé des méthode pseudo potentielle, il s'agit des méthodes **HF**, **B3LYP** et **Wb97xd** avec les bases **lanl2dz** et **dgdzvp**. La **Figure 3.5** représente la géométrie optimisée de la molécule **2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phényl)selanyl iodide (4)**

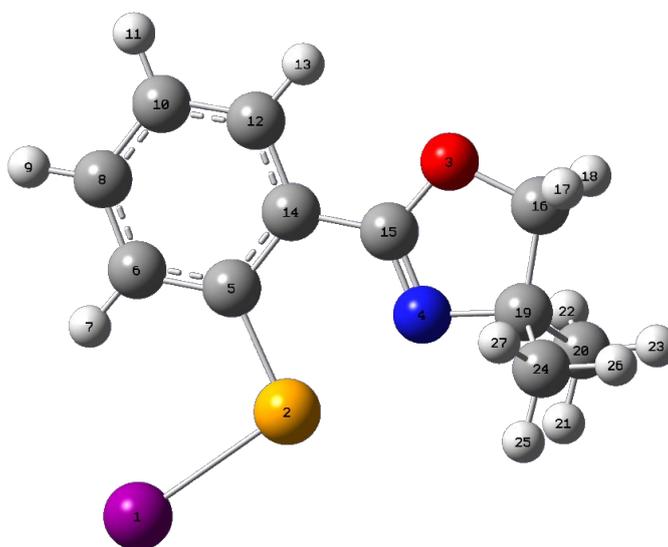


Figure 3.5 : Géométrie optimisé de la molécule 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phényl)selanyl iodide(4)

Le **Tableau 3.4** regroupe les résultats des optimisations de géométrie de la molécule **(4)** avec les méthodes pseudo potentielle

Tableau 3.4: Quelques paramètres géométriques (distances ‘Å’, angles (°)et angle dièdre(°)) obtenus théoriquement par différents niveaux de calcul et expérimentaux (RX) ainsi que l’énergie optimale de la molécule **2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenyl)selanyl iodide:**

Méthode		Energie a.u	D(Se- I) Å	D(N-Se) Å	D(I-Se-N)°	D _{Ph-Se} °	D _{Ph-C} °
RX		/	2.777	2.134	177.7	176.4	3.1
HF	lanl2dz	-572.614	2.862	2.245	177.1	179.1	0.0
B3LYP	lanl2dz	-570.098	3.041	2.195	175.8	-179.1	0.0
	dgdzvp	-9877.428	2.684	2.449	179.7	179.1	0.0
B3pw91	lanl2dz	-576.741	2.870	2.204	178.1	179.1	0.0
	dgdzvp	-9877.285	2.661	2.397	178.1	180.0	0.0

D_{Ph-Se} : L’angle dièdre D(I-Se-C-C_{Ph}) ;et D_{Ph-C} : L’angle dièdre D(N-C-C-C_{Se}).

D’après les résultats présentés dans le **Tableau 3.4** on constate que les énergies obtenues par la base **dgdzvp** sont plus basses par rapport à celles obtenues par la base **lanl2dz**. La géométrie la plus stable est obtenue par le niveau de calcul **B3LYP/dgdzvp**.

En général on remarque que les résultats obtenus théoriquement avec les différentes méthodes sont en accord avec les résultats expérimentaux.

On peut justifier les faibles écarts remarqués entre les valeurs calculées et expérimentales par le fait que les calculs sont effectués à l’état gazeux, alors que les données expérimentales sont collectées à l’état solide.

Lorsqu’on compare les résultats des quatre molécules (X = Cl, Br, MePh et I) on constate que les distances Se...N dans ces composés sont classées comme suit : r_{Se...N} (**(4)**) > r_{Se...N} (**(2)**) > r_{Se...N} (**(1)**) > r_{Se...N} (**(3)**). On constate également, d’après les données **RX**, que la distance N.....Se dans le composé **3** est la plus courte, ce qui signifie que l’environnement de l’atome d’azote dans le groupement oxazoline permet à son doublet libre d’établir une forte interaction attractive avec l’atome de sélénium. En conséquence la distance Se-Cl est la plus longue. La distance entre l’azote et le sélénium (N.....Se) dans le composé **(3)** peut être justifiée par le fait que le radical (X = Me-Ph) est moins électronégatif que les halogènes (I, Br, Cl) comme dans les composés **(4, 2, 1)**.

L'analyse des résultats des valeurs des distances Cl-Se et Se N de toutes les molécules montre que l'allongement de la distance entre le sélénium et l'azote entraîne une diminution de la liaison Cl-Se.

La distance interatomique $r_{\text{Se} \dots \text{N}}$ dans toutes les molécules est plus courtes par rapport à la somme de leurs rayons de van der Waals [$r_{\text{vdw}}(\text{Se}) + r_{\text{vdw}}(\text{N}) = 3,45 \text{ \AA}$] et plus longue que la longueur de liaison simple Se-N (sp^3). Donc on peut dire qu'il existe une forte interaction intramoléculaire non covalente entre le sélénium et l'azote dans ces molécules.

Concernant l'angle de valence (N ... Se-X), les valeurs obtenues sont très proches dans tous les composés et proche de 180° . Ce qui montre que la linéarité des trois atomes est nécessaire pour une forte interaction entre Se et N. Ces résultats sont aussi interprétés comme une hyper valence de l'atome du sélénium.

IV- Analyse des Orbitales naturelles de liaison (NBO):

Nous avons réalisé une analyse NBO afin d'estimer la contribution covalente à l'interaction Se ... N surtout de déterminer le type d'interaction entre le sélénium et l'azote dans les molécules étudiées. Ceci donne une indication sur la force du transfert de charge intramoléculaire (ICT) dans ces molécules.

Dans la présente étude, les énergies de stabilisation ont été calculées à l'aide de la théorie de perturbation du second ordre en utilisant le programme NBO 3.1 [5] implémenté dans le programme Gaussien 09 au niveau de calcul B3LYP/6-31+G(d, p) pour les molécules 1, 2, 3 et la méthode pseudo potentiel B3LYP/dgdzvp pour la molécule 4. Le choix de ces méthodes est justifié du fait qu'elles nous ont donnés des résultats proches de ceux de l'expérience dans la précédente étude. Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau 3.5**.

Chapitre III : Etude des dérivés 4,4-diméthyle-oxazoline-ortho-phényle-
SeX (X= Cl, Br, I et MePh)

Tableau3.5 : Résultats de l'analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base (NBO) des 1, 2, 3 en utilisant la méthode B3LYP/6-31+G(d, p) et la méthode B3LYP/dgdzvp pour la molécule 4:

Composés	Type	Donneur(<i>i</i>)	Occupation	Accepteur(<i>j</i>)	Occupation	E ⁽²⁾ (kcal/mol)	E(<i>j</i>) - E(<i>i</i>)(u.a)	F(<i>i,j</i>)(u.a)
X=Cl	$\pi \rightarrow \pi^*$	C5 -C14	1.634	N4 - C15	0.334	26.35	0.25	0.073
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C10 -C12	1.687	C6 - C8	0.288	20.03	0.29	0.068
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C6 - C8	1.659	C5 - C14	0.476	21.14	0.26	0.068
	$n \rightarrow \pi^*$	O3	1.821	N4 - C15	0.334	42.61	0.33	0.110
	$n \rightarrow \sigma^*$	N4	1.710	Se1 -Cl2	0.233	52.89	0.40	0.132
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	N4 - C15	0.334	C5 - C14	0.476	187.85	0.02	0.079
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	C5 - C14	0.476	C6 - C8	0.288	117.71	0.03	0.080
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	C5 - C14	0.476	C10 - C12	0.296	147.50	0.02	0.081
X=Br	$\pi \rightarrow \pi^*$	C5 - C14	1.634	N4 - C15	0.327	25.78	0.25	0.073
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C6 - C8	1.65875	C5 - C14	0.47461	21.20	0.26	0.068
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C10 -C12	1.68554	C6 - C8	0.29107	20.14	0.29	0.068
	$n \rightarrow \pi^*$	O3	1.82170	N4 - C15	0.32733	42.34	0.33	0.110
	$n \rightarrow \sigma^*$	N4	1.71692	Se1 -Br2	0.22744	50.35	0.38	0.126
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	N4 - C15	0.32733	C5 - C14	0.47461	210.47	0.01	0.079
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	C5 - C14	0.47461	C6 - C8	0.29107	119.19	0.03	0.080
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	C5 - C14	0.47461	C10 - C12	0.29784	148.97	0.02	0.081

**Chapitre III : Etude des dérivés 4,4-diméthyle-oxazoline-ortho-phényle-
SeX (X= Cl, Br, I et MePh)**

X=MePh	$\pi \rightarrow \pi^*$	C4 - C5	1.627	C6 - C 8	0.315	20.10	0.29	0.069
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C6 - C8	1.66903	C10 - C12	0.32704	22.26	0.28	0.070
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C10 - C12	1.67667	C4 - C5	0.45247	20.17	0.27	0.068
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C31 - C33	1.66851	C30 - C39	0.35749	20.62	0.28	0.068
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C35 - C37	1.66259	C31 - C33	0.32803	20.20	0.28	0.067
	$n \rightarrow \pi^*$	O2	1.83677	N3 - C14	0.24649	36.42	0.35	0.102
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	C30 - C39	1.64671	C35 - C37	0.33731	20.70	0.28	0.068
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	C4 - C5	0.45247	N3 - C14	0.24649	176.53	0.01	0.075
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	C4 - C5	0.45247	C6 - C8	0.31520	181.50	0.02	0.081
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	C4 - C5	0.45247	C10 - C12	0.32704	227.55	0.01	0.079
X= I	$\pi \rightarrow \pi^*$	C6 - C8	1.65135	C5 - C14	0.46773	22.52	0.28	0.073
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C5 - C14	1.63436	N4 - C15	0.28747	24.73	0.27	0.075
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C5 - C 14	1.63436	C10 - C12	0.30241	20.09	0.31	0.071
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C10 - C12	1.67005	C5 - C14	0.46773	20.97	0.28	0.071
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C10 - C12	1.67005	C6 - C8	0.30190	22.19	0.30	0.074
	$n \rightarrow \pi^*$	O3	1.82791	N4 - C15	0.28747	40.69	0.35	0.110
	$n \rightarrow \sigma^*$	N4	1.77682	I1 -Se2	0.16538	26.87	0.34	0.086
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	N4 - C15	0.28747	C5 - C14	0.46773	229.95	0.01	0.083
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	C5 - C14	0.46773	C6 - C8	0.30190	176.34	0.02	0.084
	$\pi^* \rightarrow \pi^*$	C5 - C14	0.46773	C10 - C12	0.30241	206.77	0.02	0.085

$E^{(2)}$: Energie de stabilisation.

$E(j)-E(i)$: Différence d'énergie entre donneur (i) et accepteur (j) des orbitales NBO.

$F(i,j)$: Elément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j).

Dans ce tableau, nous avons choisi les interactions ICT les plus importantes qui ont des énergies de stabilisation supérieures à **10 kcal/mol**.

Une valeur élevée de $E^{(2)}$ indique une forte délocalisation électronique du donneur NBO vers l'accepteur NBO [6-7] c'est-à-dire que la tendance à donner des électrons des donneurs d'électrons à l'accepteur d'électrons est d'autant plus grande que le couplage de l'ensemble du système. Toutes ces interactions intramoléculaires confirment le couplage des molécules étudiées. Il provoque un transfert de charge intramoléculaire (TIC), ce qui conduit à sa stabilité.

La délocalisation de la charge dans le cycle phényle de l'ensemble des molécules étudiées peut être expliquée par des interactions les plus remarquables qui se produisent principalement entre l'orbitale anti-liantes $\pi^*(C5-C14)$ comme donneur et les orbitales anti-liantes $\pi^*(C6-C8)$ et $\pi^*(C10-C12)$ comme accepteur. Les valeurs d'énergie de ces transitions varient entre (**117, 71,16 et 147.50 Kcal/mol**) ; (**119,19 et 148.97Kcal/mol**) et (**176.34 et 206,77 Kcal/mol**) pour les composés **1** ; **2** et **4** respectivement. Cependant cette interaction intramoléculaire entre l'orbitales anti-liante $\pi^*(C4-C5)$ comme donneur et les orbitales anti-liantes $\pi^*(C6-C8)$ et $\pi^*(C10-C12)$ comme accepteur dans le composé avec **3** est la plus forte avec des énergies de stabilisation de l'ordre de **181,50 et 227.55 Kcal/mol** respectivement.

En outre, l'interaction la plus remarquable se produisent principalement entre l'orbitale anti-liantes $\pi^*(N4-C15)$ comme donneur et les orbitales anti-liantes $\pi^*(C5-C14)$ comme accepteur dans les molécules **1**, **2** et **4** avec des très fortes énergies déstabilisation de l'ordre de **187.85 ; 210.47 ; 229.95 Kcal/mol** respectivement. Cependant cette interaction orbitélaire entre l'orbitale anti-liantes $\pi^*(C4-C5)$ comme donneur et les orbitales anti-liantes $\pi^*(N3-C14)$ comme accepteur dans la molécule **3** a une énergie de stabilisation de l'ordre de **176.53 Kcal/mol**.

A partir des énergies de stabilisation $E^{(2)}$ il est clair que l'interaction orbitélaire $n(N4) \rightarrow \sigma^*(X-Se)$ entre la seule paire d'électrons sur l'azote (nN) et l'orbitale anti-liante (σ^*) de la liaison Se-X contribuent favorablement et de manière significative aux interactions intramoléculaires stabilisatrices Se \cdots N. L'énergie de stabilisation $E^{(2)}$ de cette interaction dans les composés **1**, **2**, **3** et **4** sont **52.89, 50.35, 8.12 et 26.87 Kcal/mol** respectivement. On remarque que cette

interaction est plus forte dans le composé **1**. Cependant le composé **3** possède la plus faible interaction orbitale $n(N4) \rightarrow \sigma^*(X-Se)$.

Lorsqu'on compare les énergies de stabilisation avec les distances N... Se des composés étudiés (sauf le composé **3**), on note que cette dernière augmente avec la diminution de la distance $Se \cdots N$ (c-à-d $r_{Se-N}(1) < r_{Se-N}(2) < r_{Se-N}(4)$). Par conséquent, la différence de la force des interactions $Se \cdots N$ entre ces composés peut être due à des différences dans les propriétés d'accepteur de charge du sélénium et le recouvrement entre les orbitales en interactions. Il à noter que ce dernier est directement lié à la distance $Se \cdots N$ (r_{Se-N}). On note aussi un transfert de charges du doublet libre de l'atome d'azote vers l'orbitale anti-liante de la liaison $Se-X$, ce qui permet d'expliquer l'allongement de cette dernière.

De même, l'interaction entre le doublet libre de l'atome d'oxygène du groupement oxazoline ($n(O3)$) et l'orbitale anti-liantes $\pi^*(N4-C15)$ dans les molécules **1**, **2** et **4** participe à la stabilisation du système avec des énergies considérables qui sont égales à **42.61**, **42.34** et **40.69 Kcal / mol**, respectivement. Alors que cette interaction orbitale entre le doublet libre de l'atome d'oxygène ($n(O2)$) et l'orbitale anti-liantes $\pi^*(N3-C14)$ dans la molécule **3** a une énergie de stabilisation de l'ordre de **36.42 Kcal / mol**.

V- Analyse des orbitales moléculaires frontières (FMO) :

Les Orbitales moléculaires frontières les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (**HOMO**) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (**LUMO**). Ces orbitales jouent un rôle crucial dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité de la molécule, le spectre UV-Visible, les réactions chimiques ainsi que les propriétés électriques et optiques [8,9]. Conventionnellement, l'**HOMO** représente la capacité de donner un électron tandis que la **LUMO** représente la capacité d'accepter un électron. Le gap énergétique est défini comme étant l'écart entre ces deux orbitales. Il détermine aussi la réactivité chimique, la polarisabilité optique et la dureté mollesse chimique d'une molécule. Une molécule avec un petit gap entre les orbitales frontières est plus polarisable et est généralement associée à une réactivité chimique élevée, une faible stabilité cinétique et elle est également appelée molécule molle [10].

Nous proposons de déterminer théoriquement les valeurs énergétiques des orbitales frontières (**HOMO** et **LUMO**) ainsi que le gap $|E_{HOMO} - E_{LUMO}|$ des molécules **1**, **2**, **4** à l'aide des calculs avec le niveau **B3LYP/6-31+G(d,p)** et le niveau **B3LYP/dgdzvp**. Les énergies de la

HOMO, la **LUMO** et le gap énergétique obtenu sont illustrées dans le tableau ci-après et les figures 3.6 et 3.7 illustre ces orbitales des molécules étudiées.

Tableau 3.6 : Energies des orbitales **HOMO**, **LUMO** et le gap énergétique de la molécule **1**, **2**, **3** et **4** :

Paramètres	B3LYP/6-31+ g(d,p)			B3LYP /dgdzvp
	1	2	3	4
E_{HOMO} (eV)	-5,943	-5,877	-5,623	-5,866
E_{LUMO} (eV)	-1,817	-1,768	-1,279	-2,120
ΔE_{HOMO-LUMO gap} (eV)	4,125	4,109	4,343	3,746

D'après les résultats obtenus, la molécule **1** contient **72** orbitales moléculaires occupées et **291** orbitales moléculaires virtuelles inoccupées. L'énergie de l'orbitale **HOMO** est de **-5,943 eV** et l'énergie de l'orbitale **LUMO** est de **-1,817 eV**. La valeur absolue du gap énergétique est de l'ordre de **4,125 eV**.

Concernant la molécule **2**, elle contient **81** orbitales moléculaires occupées et **293** orbitales moléculaires virtuelles inoccupées. Les énergies des orbitales **HOMO** et **LUMO** sont **-5,877** et **-1,768 eV** respectivement. La valeur absolue du gap énergétique est de l'ordre de **4,109 eV**.

Alors que le composé **3** contient **88** orbitales moléculaires occupées et **419** orbitales moléculaires virtuelles inoccupées. Les énergies de ces orbitales (**HOMO** et **LUMO**) sont de **-5,623** et **-1,279 eV** respectivement. La valeur absolue du gap énergétique est de l'ordre de **4,343 eV**.

Les orbitales moléculaires occupées et orbitales moléculaires virtuelles inoccupées qui se trouvent dans la molécule **4** sont **90** et **179** respectivement. L'énergie de l'orbitale **HOMO** est de **-5,866 eV** et l'énergie de l'orbitale **LUMO** est de **-2,120 eV**. La valeur absolue du gap énergétique est de l'ordre de **3,746 eV**.

D'après ces résultats on remarque que ΔE (**3**) > ΔE (**1**) > ΔE (**2**) > ΔE (**4**). Donc le composé **4** ayant le radical **X = I** possède un gap énergétique inférieur par rapport à celui des autres molécules. La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap facilite ainsi le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule.

D'après les **Figures 3.6** et **3.7** La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte.

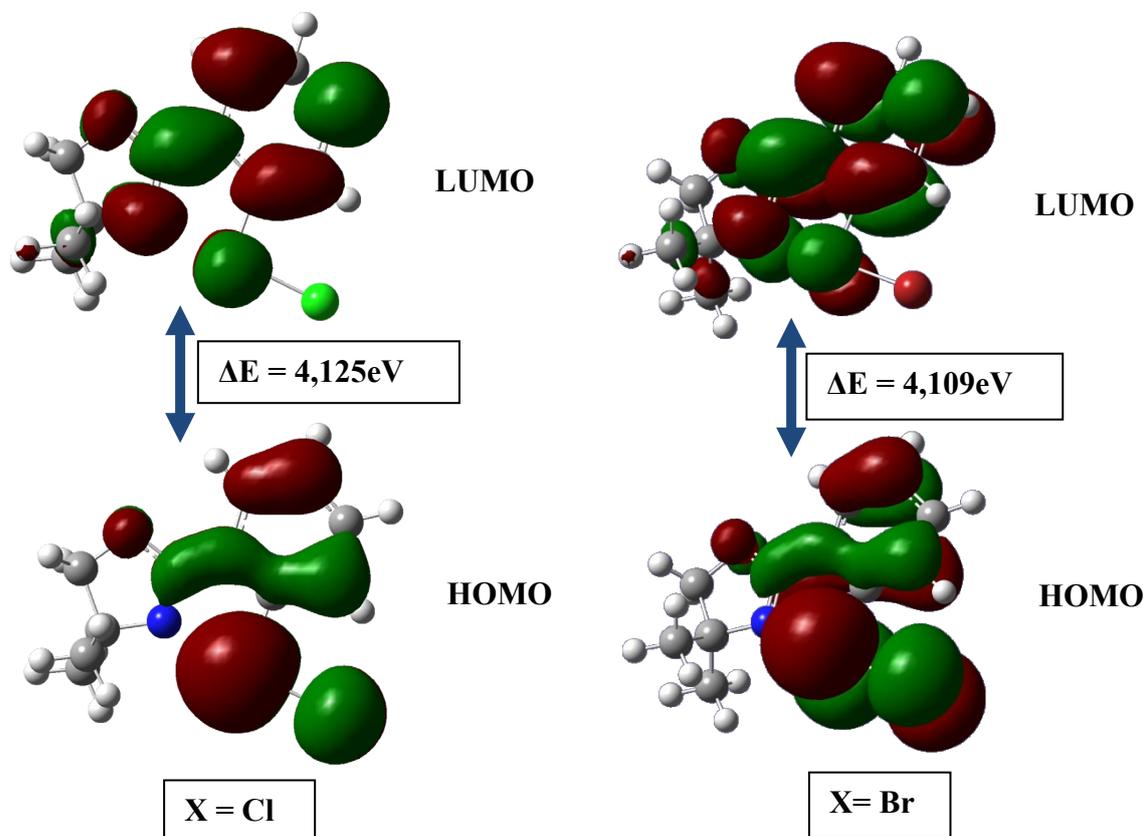


Figure 3.6 : Représentation des orbitales **HOMO** et **LUMO** des molécules **1** et **2**.

Comme le montre la **Figure 3.6**, dans les molécules **1** et **2**, l'orbitale **HOMO** est fortement localisée sur toute la molécule sauf le groupement oxazoline tandis que l'orbitale **LUMO** est principalement délocalisée sur le phényle, Sélénium et l'azote du groupement oxazoline. Ce qui confirme le transfert de charge entre le double libre de l'azote vers l'orbitale anti-liante de la liaison Se-Cl (**1**) et Se-Br (**2**).

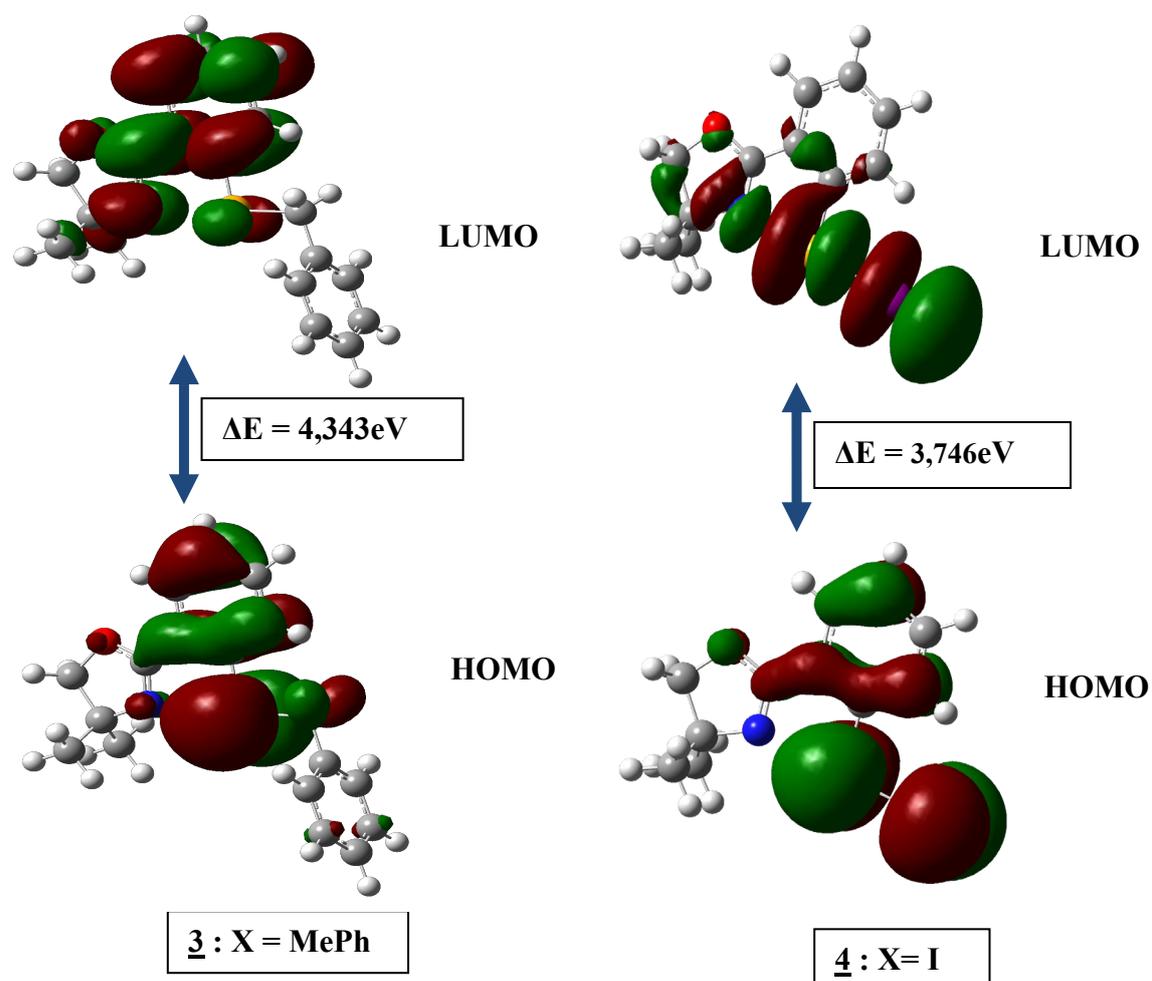


Figure 3.7: Représentation des orbitales HOMO et LUMO des molécules 3 et 4.

D'après la Figure 3.7, dans la molécule 3, l'orbitale HOMO est fortement localisée sur le groupement phényle et Se-MePh alors que l'orbitale LUMO est principalement délocalisée sur le phényle, Sélénium et l'azote du groupement oxazoline. Ce qui confirme également qu'il existe une interaction et donc un transfert de charge entre le double libre de l'azote vers l'orbitale anti-liante de la liaison Se-X dans cette molécule.

Concernant le composé 4 ayant un radical X = I, l'orbitale HOMO est localisée sur le groupement phényle et Se-I alors que l'orbitale LUMO est localisée sur la liaison Se-I et l'azote du groupement oxazoline.

VI- Potentiel électrostatique :

Une façon courante pour visualiser la distribution de charge dans une molécule est de cartographier le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions ou de la distribution du potentiel électrostatique de surface (**ESP**) ou du potentiel électrostatique moléculaire (**MEP**) à trois dimensions. Le **MEP** est très important et plus largement utilisés. Son importance réside dans le fait qu'il présente simultanément la taille moléculaire, la forme ainsi que les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de graduation de couleur. Cette propriété physique est très utile dans l'étude de la structure moléculaire. En général, les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Le rouge représente les régions les plus négatives, le vert et le jaune montrent les régions les moins électrostatiques et le bleu indique les régions les plus positives du potentiel électrostatique.

Le potentiel électrostatique moléculaire (**MEP**) est lié à la densité électronique. C'est un descripteur très utile pour déterminer les sites électrophiles et nucléophiles ainsi que les interactions de la liaison hydrogène [11].

Le graphique (**3D**) du contour **MEP** des molécules **1**, **2** et **4** optimisées au niveau de calcul **B3LYP/6-31+G(d, p)** est illustré dans les **Figures 3.8 ; 3.9 ; 3.10**. Cependant le graphique **3D** de la molécule **3** optimisée par la méthode **B3LYP/dgdzvp** est représentée dans la **Figure 3.11**.

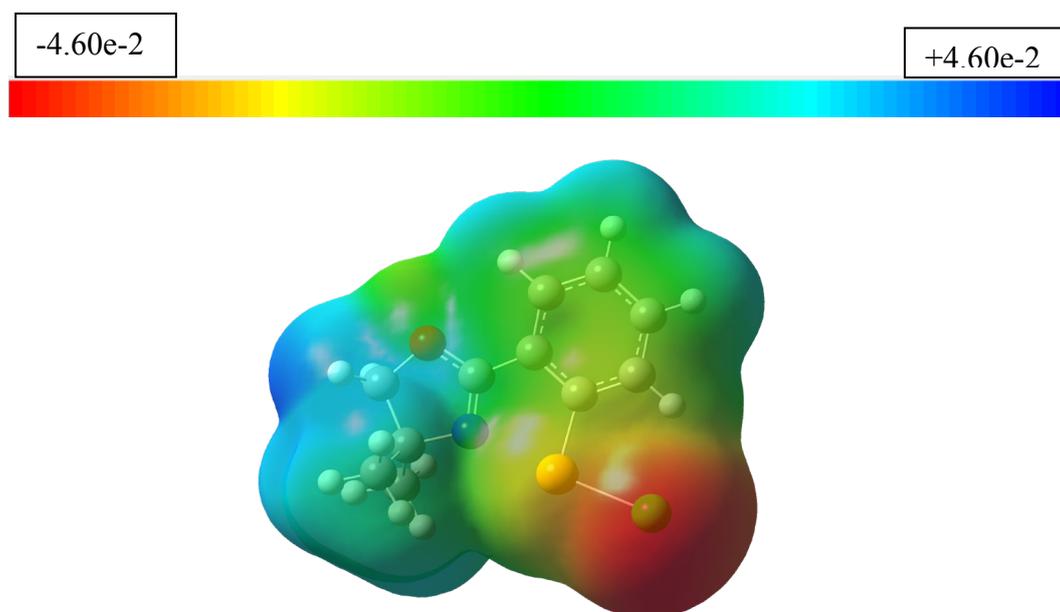


Figure 3.8 : Potentiel électrostatique **MEP** de la molécule **1**

Les valeurs du potentiel électrostatique de la molécule **1** sont comprises entre **-0,046 u,a** et **+0,046 u,a** en allant du rouge le plus intense vers le bleu le plus foncé.

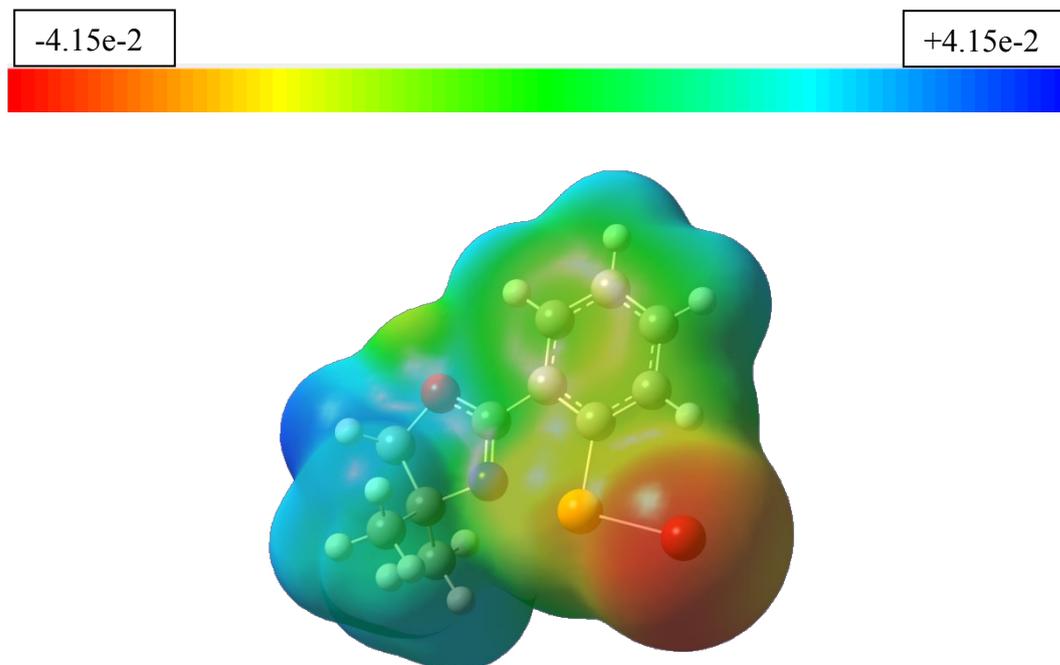


Figure 3.9 : Potentiel électrostatique **MEP** de la molécule **2**

Pour la molécule **2** les valeurs du potentiel électrostatiquesont comprises entre **-0,0415 u,a** et **+0,0415 u,a** en allant du rouge le plus intense vers le bleu le plus foncé.

D'après les **Figures 3.8** et **3.9** on remarque que la représentation **3D** du potentiel électrostatique des deux molécules **1** et **2** sont semblables.

Les régions moléculaires polarisées négativement sont schématisées en rouge et en jaune. Ces deux couleurs sont localisées dans l'espace entourant l'atome d'oxygène du groupement oxazoline, le sélénium et le radical **X = Cl et Br**. Ces régions sont caractérisées par les plus faibles valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Ces parties sont donc des sites électrophiles. Les régions moléculaires polarisées positivement sont schématisées en bleu. Ces régions sont localisées sur les atomes d'hydrogène et le groupement oxazoline. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique où la densité électronique est minoritaire. Elles sont donc des sites nucléophiles.

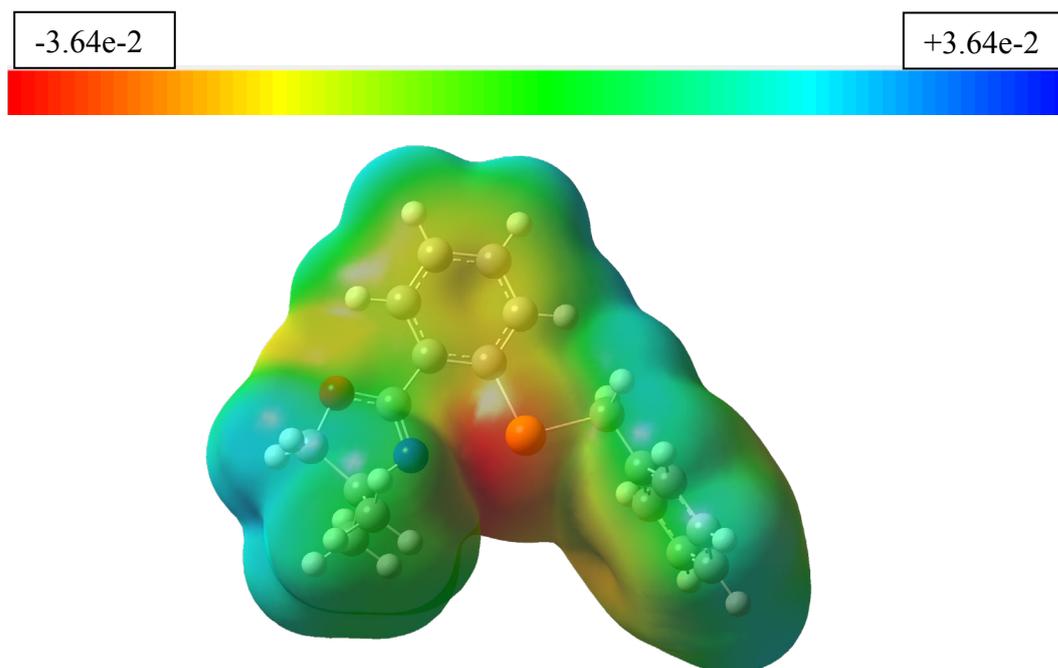


Figure 3.10 : Potentiel électrostatique MEP de la molécule 3

Les valeurs du potentiel électrostatique de la molécule 3 sont comprises entre **-0,0364 u,a** et **+0,0364 u,a** en allant du rouge le plus intense vers le bleu le plus foncé.

D'après la **Figure 3.10** les régions moléculaires polarisées négativement sont schématisées en rouge et en jaune. Elles sont localisées sur les atomes d'oxygène du groupement oxazoline et le sélénium. Ces régions sont caractérisées par les plus faibles valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Les régions moléculaires polarisées positivement sont schématisées en bleu. Elles sont localisées sur les atomes d'hydrogène et le groupement oxazoline. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique où la densité électronique est minoritaire.

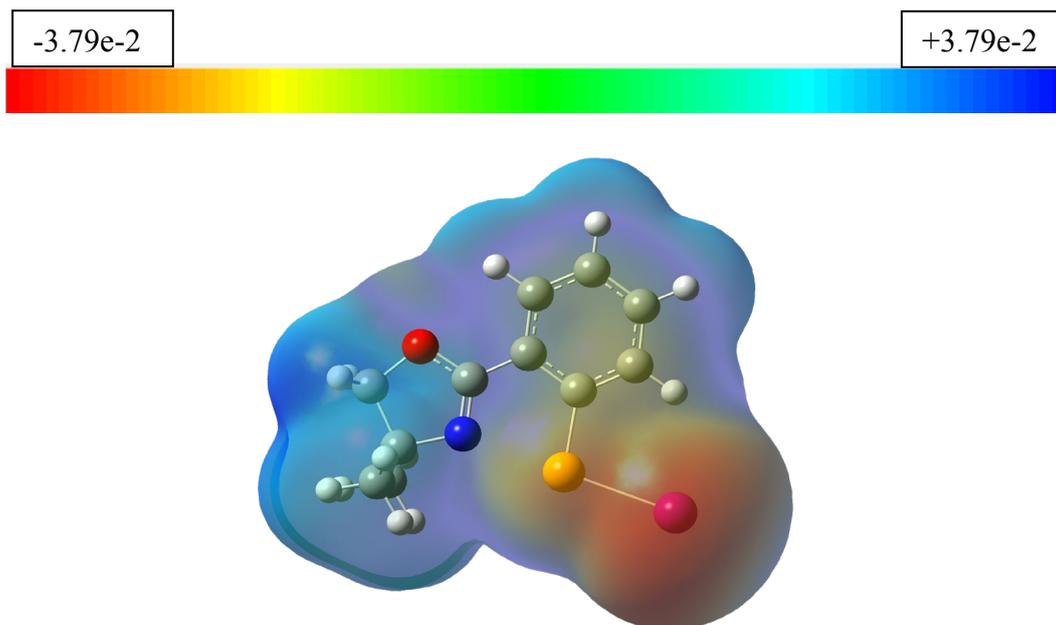


Figure 3.11: Potentiel électrostatique **MEP** de la molécule **4**

Pour la molécule **2** les valeurs du potentiel électrostatique sont comprises entre **-0,0379 u,a** et **+0,0379 u,a** en allant du rouge le plus intense vers le bleu le plus foncé.

D'après la **Figure 3.11** les régions moléculaires polarisées négativement sont schématisées en rouge et en jaune. Elles sont localisées sur les atomes du sélénium et l'Iode. Ces régions sont caractérisées par les plus faibles valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Les régions moléculaires polarisées positivement sont schématisées en bleu. Elles sont localisées sur les atomes d'hydrogène et le groupement oxazoline. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique où la densité électronique est minoritaire.

VII- Analyse de surface d'Hirshfeld :

Pour comprendre les différents contacts et interactions dans la structure cristalline, il est nécessaire de représenter la surface d'Hirshfeld (SH). Il a été montré récemment que la surface d'Hirshfeld est une méthode très efficace pour caractériser les interactions intra- et intermoléculaires.

Une analyse de SH a été réalisée avec le logiciel Crystal Explorer 17.5 [11]. Une surface Hirshfeld est définie comme le rapport entre la densité électronique pro moléculaire et la densité électronique du pro cristal.

Propriétés des surfaces d_i et d_{norm}

Certaines propriétés peuvent être représentées sur une surface Hirshfeld telles que :

- ❖ Le terme d_i correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'*intérieur* de la surface.
- ❖ Le terme d_e correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'*extérieur* de la surface.
- ❖ Le terme d_{norm} [12] correspond à la distance normalisée par rapport aux rayons de Van Der Waals des atomes.

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{VDW}}{r_i^{VDW}} + \frac{d_e - r_e^{VDW}}{r_e^{VDW}}$$

La surface d'Hirshfeld des composés étudiés est présentée sur les trois **Figures 3.12 ; 3.13 et 3.14**. Ces figures montrent les surfaces cartographiées (d_{norm}) dans l'intervalle de - 0.095 à 1.465 Å pour le composé **1** ; de -0.008 à 1.181 Å pour le composé **3** et -0.081 à 1.444 Å pour le composé **4**. Les grandes taches rouge foncé sur la SH indiquent les interactions de contact étroit, qui sont principalement responsables des contacts desinteractions intramoléculaires. Ces interactions sont de type X–Se...N entre l'azote et la liaison Se-X avec X = Cl et I. Dans le cas du composé **3** où X = MePh, on remarque l'absence de la tache rouge, ce qui explique la faible interaction intramoléculaire MePh–Se.....N et la faible énergie de stabilisation de cette interaction. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins est proche de la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés, elles indiquent des interactions de type (H-H). Les zones bleues illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.

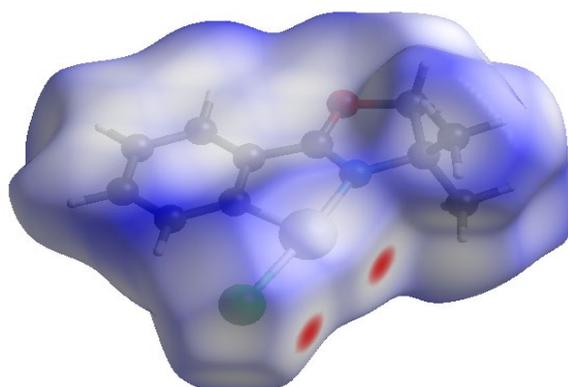


Figure 3.12 : Surface d'Hirshfeld de la molécule 1

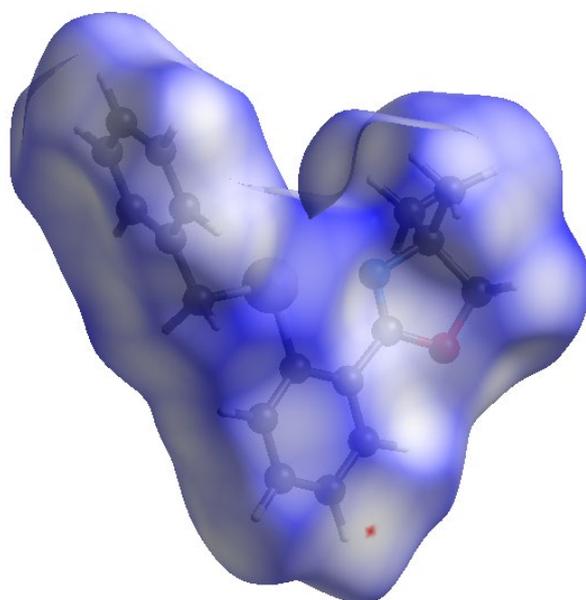


Figure 3.12 : Surface d'Hirshfeld de la molécule 3

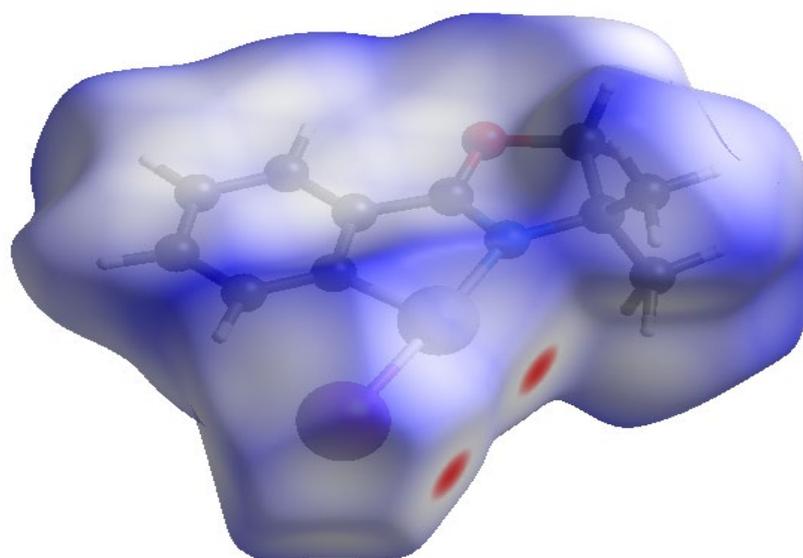


Figure 3.12 : Surface d'Hirshfeld de la molécule 3

Les Figures 3.15 ; 3.16 et 3.17 illustrent le graphique de l'empreinte 2D de tous les contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld des deux molécules. Chaque point de la surface d'Hirshfeld est lié à une valeur de d_i et d_e . Comme le montre ces figures, les contacts $H \cdots H$ sont les plus importants en surface avec une contribution de 42.8 % à la SH du composé 1 ; 55.9% à la SH du composé 3 et de 60.3 % à la SH du composé 4.

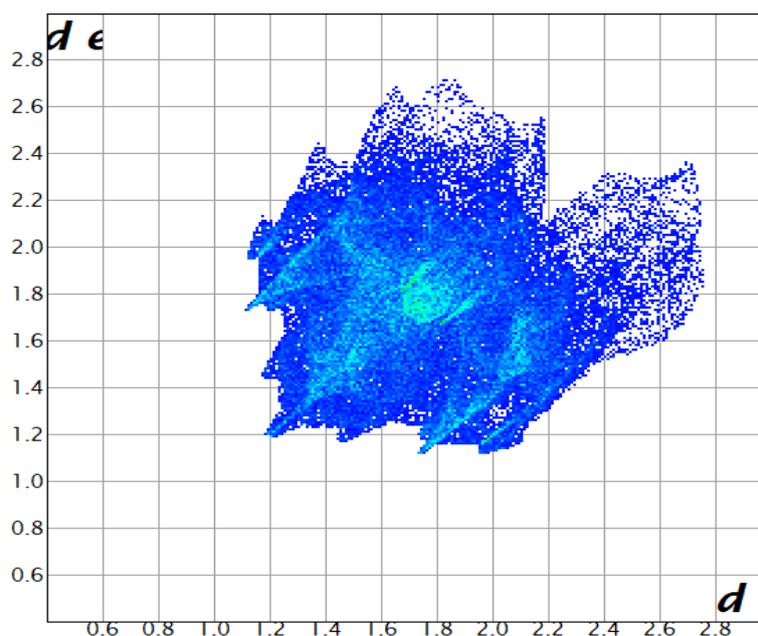


Figure 3.15 : Empreintes digitales 2D de la molécule 1.

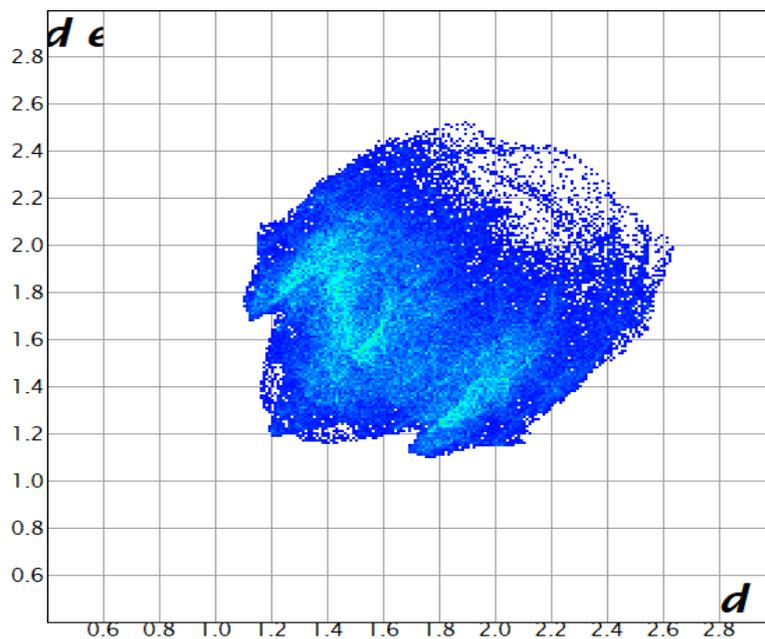


Figure 3.16 : Empreintes digitales 2D de la molécule 3.

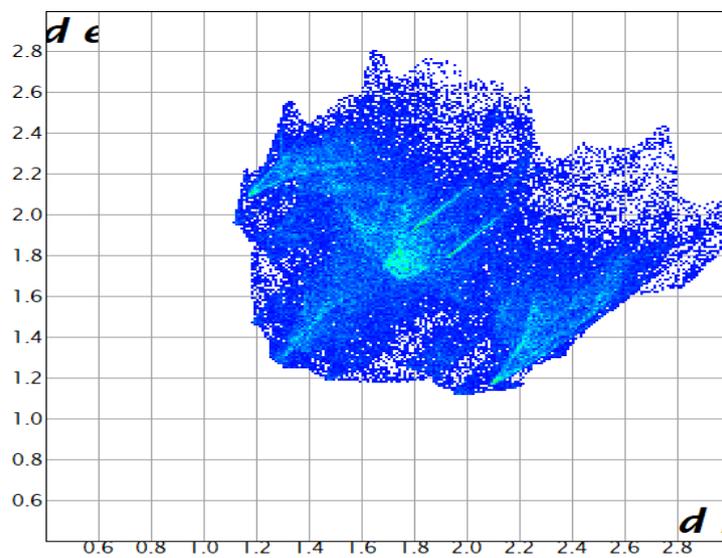


Figure 3.17 : Empreintes digitales 2D de la molécule 4.

Références :

- [1] Nogueira, C. W., Zeni, G., & Rocha, J. B. (2004). Organoselenium and organotellurium compounds: toxicology and pharmacology. *Chemical Reviews*, 104(12), 6255-6286.
- [2] Mugesh, G., du Mont, W. W., & Sies, H. (2001). Chemistry of biologically important synthetic organoselenium compounds. *Chemical reviews*, 101(7), 2125-2180.
- [3] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. Gaussian 09, Revision B.01.
- [4] Base de données CCDC (**The Cambridge Crystallographic Data Centre**)
- [5] Glendening ED, Reed AE, Carpenter JE, Weinhold F. NBO 3.1 Program Manual, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI.
- [6] Weinhold F, Landis CR. *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*. 2012, John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, USA.
- [7] Shankar Rao YB, Prasad MVS, Udaya Sri N, Veeraiah V. Vibrational (FT-IR, FT-Raman) and UV-Visible spectroscopic studies, HOMO-LUMO, NBO, NLO and MEP analysis of Benzyl (imino (1H-pyrazol-1-yl) methyl) carbamate using DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*. 2016;1108:567-582
- [8] Saravanan, R. R., Seshadri, S., Gunasekaran, S., Mendoza-Meroño, R., & García-Granda, S. (2014). Crystallographic, experimental (FT-IR and FT-RS) and theoretical (DFT) investigation, UV-Vis, MEP, HOMO-LUMO and NBO/NLMO of (E)-1-[1-(4-Chlorophenyl) ethylidene] thiosemicarbazide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 268-275.
- [9] Fleming, I. (1977). *Frontier orbitals and organic chemical reactions*. Wiley.

- [10] Pearson, R. G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences*, 117(5), 369-377.
- [11] M. J. Turner, J. J. MacKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, Crystal Explorer 17.5, Université de Western Australia, (2017).
- [12] N. E. H. Belkafouf, F. Triki Baara, A. Altomare, R. Rizzi, A. Chouaih, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, PXRD structural determination, Hirshfeld surface analysis and DFT/TD-DFT investigation of 3N-ethyl-2N'-(2-ethylphenylimino) thiazolidin-4-one, *J. Mol. Struct*, 1189 (2019) 8–20.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans certains composés organoséléniums contenant des atomes d'azote il existe des fortes interactions intramoléculaires non covalentes à cause des courtes distances entre les atomes de sélénium et d'azote. Généralement ces distances entre sont inférieures à la somme de leurs rayons de Van der Waals. L'objectif de notre travail est d'étudier la force de ces interactions en fonction du radical **X** lié au sélénium dans le composé organosélénium **4-diméthyle-oxazoline-ortho-phenyle-SeX**.

Dans un premier temps, nous avons effectué des études théoriques sur les composés organoséléniums (**1**, **2**, **3** et **4**) afin d'étudier l'effet de substituant **X** (**X = Cl, Br et MePh**) sur la force des interactions intramoléculaire non covalente **Se ... N** et sur la stabilité énergétique de ces composés.

Les résultats des optimisations de géométrie effectuées en utilisant différents niveaux de calcul montrent que les paramètres géométriques des composés étudiés obtenus théoriquement sont comparables à ceux obtenus expérimentalement. Les distances interatomiques entre les atomes **Se** et **N** dans tous les composés étudiés, sont inférieurs à la somme de leurs rayons de van der Waals de ces derniers. Il a été noté que la distance de la liaison **Cl-Se** dans ces composés organoséléniums augmente lorsque la distance entre le sélénium et l'azote diminue.

D'après l'analyse **NBO** nous avons trouvé que la force des interactions **Se...N** décroissent dans l'ordre **1>2>4>3**. L'énergie d'interaction augmente avec la diminution de la distance **Se ... N**. Donc la force des interactions **Se ... N** dans les composés organoséléniums dépend fortement de la distance entre les atomes **Se** et **N**. Cette force augmente avec l'augmentation de l'électronégativité du substituant **X**. Les résultats de l'analyse **NBO** montrent également que les interactions intramoléculaire **Se...N**, dans les composés étudiés, sont de type $n(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{Se-X})$ entre le doublet libre de l'azote ($n\text{N}$) et l'orbitale anti-liante (σ^*) de la liaison **Se-X**, avec des valeurs importantes de l'énergie de stabilisation $E^{(2)}$.

Les résultats de l'analyse des orbitales moléculaires frontières montrent que le gap énergétique des molécules étudiées est classé comme suit : ΔE (**3**) > ΔE (**1**) > ΔE (**2**) > ΔE (**4**). Il est à noter que dans la molécule **3**, le transfert de charge est difficile puisqu'elle possède une grande valeur du gap énergétique. Ce qui explique la faible force d'interaction intramoléculaire entre les atomes de sélénium et d'azote.

Conclusion générale

D'après les résultats de l'analyse du potentiel électrostatique, on conclue que les régions moléculaires polarisées négativement sont localisées sur l'atome d'oxygène du groupement oxazoline et le substituant **X** (**Cl**, **Br** et **I**).

Les résultats de l'analyse de surface d'Hirshfeld confirme l'existence des interactions intramoléculaires non covalente de type **X–Se···N** entre l'azote et la liaison **Se–X** dans les molécules **1**, **2** et **4**, puisque nous avons trouvé des taches rouges dans ceci région.

En perspective et dans le but d'améliorer les résultats de l'étude des interactions intramoléculaire, nous pensons à utiliser la théorie quantique des atomes dans les molécules (atomes in molécules (**AIM**) analyses).

Résumé :

Les dérivés d'organosélénium stabilisés par des interactions intramoléculeaires non liées **Se..... N** suscitent actuellement un intérêt considérable. Les composés organoséléniques ayant des interactions intramoléculeaires **Se...N** sont des cibles de choix pour la chimie organique et organométallique en raison de leur rôle dans l'induction chirale et l'activité antioxydante. Ils possèdent des activités biologiques diverses. L'existence d'interactions non liée **Se...N** a été démontrée par la spectroscopie **RMN ¹H** et **⁷⁷Se** et l'analyse de diffraction des rayons **X**. Les distances entre les atomes de sélénium et d'azote sont inférieures à la somme de leurs rayons de Van der Waals, ce qui suggère de fortes interactions intramoléculeaires non covalentes entre ces deux atomes. Les résultats de l'étude théorique effectués par des calculs de chimie quantique à différents niveaux sur la molécule modèle **4,4-diméthyle-oxazoline-ortho-phenyle-SeX** avec (**X=Cl, Br, I, MePh**) ainsi que l'analyse de surface d'Hirshfeld confirment l'existence de fortes interactions stabilisatrices entre l'atome de sélénium et l'atome d'azote. L'analyse des Orbitales naturelles de liaison (**NBO**) montre que la nature de l'interaction **Se ... N** est principalement de type **n → σ*** entre le doublet libre de l'**N (nN)** et l'orbitale **σ*** de la liaison **Se-Cl (σ*_{se-cl})**. L'électronégativité du substituant lié au sélénium favorisent cette interaction.

Abstract :

There is currently considerable interest in organoselenium derivatives stabilized by unbound intramolecular **Se.....N** interactions. Organoselenic compounds with intramolecular **Se.....N** interactions are prime targets for organic and organometallic chemistry due to their role in chiral induction and antioxidant activity. They have various biological activities. The existence of unbound **Se... N** interactions has been demonstrated by **¹H** and **⁷⁷Se** NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The distances between selenium and nitrogen atoms are less than the sum of their Van der Waals rays, which suggests strong intermolecular non-covalent interactions between these two atoms. The results of the theoretical study carried out by quantum chemistry calculations at different levels on the model molecule 4,4-dimethyl-oxazoline-ortho-phenyl-SeX with (**X = Cl, Br, I, MePh**) as well as the Hirshfeld surface analysis confirm the existence of strong stabilizing interactions between the selenium atom and the nitrogen atom. The analysis of Natural Bond Orbitals (**NBO**) shows that the nature of the **Se ... N** interaction is mainly of type **n → σ*** between the free doublet of the **N (nN)** and the **σ*** orbital of the **Se-Cl bond (σ*_{se-cl})**. The electronegativity of the substituent linked to selenium promotes this interaction.

الملخص

يوجد حالياً اهتمام كبير بمشتقات السيلينيوم العضوي المستقرة بواسطة تفاعلات **Se... N**. غير تساهمية. ثبت أن مركبات السيلينيوم العضوية لها فعاليات بيولوجية متعددة. و نتيجة لذلك، فهي موضوع بحث على المستويين التجريبي والنظري. أظهرت الدراسات التي أجريت عن طريق التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي ل **H¹** و **Se⁷⁷** و عن طريق انعراج الأشعة السينية على مركبات السيلينيوم العضوية أن هناك ذرات سيلينيوم و نيتروجين غير مرتبطة و مفصولة بمسافات أقل من مجموع نصف أقطار Van der Waals لهاتين الذرتين. يشير هذا إلى تفاعلات قوية غير تساهمية داخل الجزيئية بين هاتين الذرتين والتي قد يكون لها دور في النشاط البيولوجي لمركبات السيلينيوم التي تحتوي على ذرات النيتروجين. نتائج الدراسة النظرية التي تم إجراؤها بواسطة حسابات كيمياء الكم على مستويات مختلفة على الجزيء النموذجي **4,4-diméthyle-oxazoline-ortho-phenyle-SeX** مع (**X=Cl, Br, I, MePh**) وكذلك التحليل السطحي هيرشفيلد يؤكد وجود تفاعلات تثبيت قوية بين ذرة السيلينيوم وذرة النيتروجين. يوضح تحليل Natural Bond Orbitals (**NBO**) أن طبيعة تفاعل **Se ... N** هي أساساً من النوع **n → σ*** بين المضاعفة الحرة لـ **N (nN)** والمدار **σ*** لرابطة **Se-Cl**. ثبت أن الكهروسلبية للمجموعة المرتبطة بالسيلينيوم تحفز هذه التفاعلات