

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

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :
CHABNI Chahira

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

Thème

**Etudes quantique et modélisation des interactions
intra-moléculaires non liées sélénium-azote**

Soutenu le 29/09/2020 devant le jury composé de :

Président	Dr. KADARI Rekia	MAA	Université de Saida
Encadrant	Dr. YAHIA CHERIF Fatima	MCB	Université de Saida
Examineur	Pr. MOSTFAI Asmaa	Pr	Université de Saida

Année universitaire 2019/2020

Dédicace

Je dédie ce travail

À Ma mère et Mon père

Mes sœurs et mes frères

A tout mes amies

Remercient

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**, qui a dirigé ce mémoire. Tout au long de ce travail, elle m'a apporté des conseils, sa disponibilité, son expérience et son grand soutien dans les moments difficiles.*

*Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le **Professeur RAHMOUNI Ali** et Monsieur Dr. **DOUMI Noureddine** pour avoir co-dirigé très judicieusement ce travail et surtout pour leurs conseils, leurs aides précieuses et leurs soutiens moraux.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Dr. **KADARI Rekia** qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*Mes vifs et sincères remerciements vont également à Pr. **MOSTEFAI Asmâa** Professeur à l'université de Saida pour l'honneur qu'elle nous a fait d'accepter de juger ce travail.*

Je remercie également toute l'équipe pédagogique de formation du master Chimie Théorique et Computationnelle.

A titre personnel, mes vifs et sincères remerciements vont particulièrement à mon père, à ma mère, mes soeurs et mes frères qui m'ont constamment encouragé et soutenue durant toutes ces années d'études.

C'est avec beaucoup de gratitude enfin que je remercie tous les membres de l'équipe du laboratoire pour leur soutien et leur aide. J'ai eu beaucoup de plaisir à partager de bons moments à leurs côtés.

Résumé :

Il est bien établi que les composés organoséléniums possèdent des activités biologiques diverses. De ce fait ils font l'objet de travaux de recherches aussi bien au niveau expérimental qu'au niveau théorique. Des études par spectroscopie RMN ^1H et ^{77}Se et par l'analyse de diffraction des rayons X de composés organosélénium montrent qu'il existe des atomes de sélénium et d'azote non liés séparés par des distances inférieures à la somme de leurs rayons de Van der Waals. Ce qui suggère de fortes interactions intramoléculaires non covalentes entre ces deux atomes pouvant avoir un rôle dans l'activité biologique de composés organosélénium contenant des atomes d'azote. Les calculs de chimie quantique effectués à différents niveaux sur la molécule modèle : 2-((diméthylamino)méthyle)phényle hypochlorosénoite (**45**) ont permis de confirmer l'existence de fortes interactions stabilisatrices entre l'atome de sélénium et l'atome d'azote. Il a été noté que plus la distance Se...N est courte plus la conformation du composé **45** est stable. L'analyse des Orbitales naturelles de liaison (NBO) montre que la nature de l'interaction Se ... N est principalement de type $n \rightarrow \sigma^*$ entre le doublet libre de l'N (nN) et l'orbitale σ^* de la liaison Se-Cl ($\sigma^*_{\text{se-cl}}$). Les calculs au niveau MP2 et DFT utilisant la fonctionnelle B3LYP effectués sur les dérivés : R-ortho-Phenyl-Se-X (R = Ndiméthyle, oxazoline et morpholine, X= Cl, Br et MePh) ont permis d'identifier les rôles de l'environnement de l'atome d'azote dans le radical R et la nature du groupement X dans ces interactions. Les effets donneurs des groupements liés à l'azote et l'électronégativité du groupement lié au sélénium favorisent cette interaction alors que l'encombrement stérique autour de l'azote la défavorise.

Abstract :

It is well established that organoselenium compounds possess various biological activities. As a result, they are the subject of research at both the experimental and theoretical levels. Studies by ^1H and ^{77}Se NMR spectroscopy and by X-ray diffraction analysis of organoselenium compounds show that non bonded atoms of selenium and nitrogen are separated by distances less than the sum of their Van der Waals rays. This suggests strong non-covalent intramolecular interactions between these two atoms which may have a role in the biological activity of organoselenium compounds containing nitrogen atoms. Quantum chemistry calculations performed at different levels on the model molecule: 2 - ((dimethylamino) methyl) phenyl hypochloroselenoite (**45**) have confirmed the existence of strong stabilizing interactions between the selenium and nitrogen atoms. It has been noted that the conformation of compound **45** is as stable as its Se... N distance is short. The analysis of natural bond orbitals (NBO) shows that the nature of the Se ... N interaction is mainly of the $n \rightarrow \sigma^*$ type between the free electron pair of the N (nN) and the σ^* orbital of the Se-Cl bond ($\sigma^*_{\text{se-cl}}$). The calculations at the MP2 and DFT level using the B3LYP functional carried out on the derivatives: R-ortho-Phenyl-Se-X (R = Ndiméthyle, oxazoline and morpholine, X = Cl, Br and MePh) let identifying the roles of the environment of the nitrogen atom in the radical R and the nature of the group X on these interactions. The donor effects of the linked to nitrogen groups and the electronegativity of the linked to selenium substituent promote this interaction, while the steric hindrance around the nitrogen disadvantages it.

ملخص :

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 H^1 و Se^{77} و عن طريق انعراج الأشعة السينية على مركبات السيلينيوم العضوية أن هناك ذرات سيلينيوم ونيتروجين 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 . تم إجراء حسابات كيمياء الكم بمستويات مختلفة على الجزيئة : 2-((diméthylamino)méthyle)phényle hypochloroselenoite (45) جعلت من الممكن تأكيد وجود تفاعلات استقرار قوية بين ذرة السيلينيوم وذرة النيتروجين. لقد لوحظ أنه كلما كانت المسافة Se... N أقصر ، كلما كان المركب 45 أكثر استقراراً . تحليل مدارات الترابط الطبيعي (NBO) يُظهر أن طبيعة التفاعل Se N هي أساساً من النوع $\sigma^* \rightarrow n$ بين الزوج الحر لذرة النيتروجين (nN) و المدار σ^* للرابطة Se-Cl ($\sigma^* \text{ se-Cl}$). الحسابات التي أجريت على المشتقات : R-ortho-Phenyl-Se-X (R= Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl Br et MePh) و MP2 باستخدام المستويات (B3LYP) DFT مكنتنا من تحديد أدوار البيئة المحيطة بذرة النيتروجين في الجذر R وطبيعة المجموعة X في هذه التفاعلات. المجموعات المانحة المرتبطة بالنيتروجين و الكهروسلبية للمجموعة المرتبطة بالسيلينيوم تحفز هذه التفاعلات ، في حين أن تراكم مجموعات كبيرة الحجم حول النيتروجين لا تحفزها.

Table des matières

Introduction générale	(1)
Référence	(4)
Chapitre 1 : études bibliographique	
I- Introduction	(5)
II- Généralité sur le sélénium	(5)
II-1- Historique	(5)
II-2- Quelques propriétés du sélénium	(6)
II-3- Activités biologiques du sélénium	(8)
III- Les composés organosélénium	(9)
IV- Interaction intramoléculaire non covalente entre le sélénium et l'azote	(10)
Conclusion	(26)
Référence :	(27)
Chapitre II : Méthodes de chimie quantique	
I- Introduction	(31)
II- Les méthodes de chimie quantique	(32)
II-1- L'équation de Schrödinger	(32)
II-2- L'approximation de Born-Oppenheimer	(33)
II-3- L'approximation orbitale	(35)
II-4- La méthode de Hartree-Fock	(36)
II-5- L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :	(38)
II-6- Les fonctions de base	(41)
III- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	(43)
III-1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn	(43)
III-2- Les équations de Kohn-Sham	(44)
III-3- Fonctionnelle d'échange et corrélation	(45)
III-3-1- L'approximation locale de la densité	(46)
III-3-2- Approximation du gradient généralisé (GGA)	(46)
III-3-3- Fonctionnelles hybrides	(46)
IV- Analyse des Orbitales naturelles de liaison (NBO)	(47)
V- Interaction intramoléculaires entre atomes non liés (non covalente)	(48)
Référence :	(50)

Chapitre 3 : Base de données

I- Introduction :.....	(51)
II- Le modèle conceptuel des données	(51)
III- Le modèle logique des données	(54)
IV- L'implémentation de la base des données	(55)

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramoléculaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivées R-ortho-Phenyl-Se-X(R=Ndiméthyl, oxazoline, morpholine, X=Cl, Br, Me-Ph)

I- Introduction	(61)
II- Interaction Se...N dans la molécule 2-((diméthylamino)méthyle)phényle hypochloroselenoite (45)	(62)
II-1- Géométrie optimale	(63)
II-2- Effet de la variation de l'angle dièdre sur la stabilité et les paramètres géométriques de la molécule 45	(66)
III- Interaction Se...N dans R-ortho-Phenyl-Se-X (R= oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)	(68)
IV- Analyse des Orbitales naturelles de liaison (NBO)	(71)
Conclusion générale	(74)

Liste de tableaux

1.1 Propriétés atomiques des atomes : Sélénium, Tellure, Soufre et oxygène.....	(7)
1.2 Les noms, les données RX, les codes dans la base CCDC et la distance entre le sélénium et l'azote non liés des composés recensés.	(11)
3.1. Le modèle conceptuel des données	(53)
3.2 .Table élément chimique	(54)
3.3 .Table composé-chimique	(55)
3.4. Table se-combine-en	(55)
4.1. Quelques paramètres géométriques et énergie optimale de la molécule 2-((diméthylamino)méthyle)phényle hypochloroselenoite (45) issus des calculs de chimie quantique à différents niveaux	(64)
4.2 Paramètres géométrique des molécules HOCDOS, HOCDIM, CIDWUI et HOCFAG (distances en A° et angles en degré) obtenus théoriquement et expérimentaux (RX).....	(70)
4.3 Résultats de l'analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO des molécules 45 , 39 , 40 , 42 et 12 optimisée au niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p)	(72)

Liste de figures

1.1 Le complexe organosélénium [Se TerPhenyl] ⁻ Li ⁺ (1)	(9)
4.1 Modèles des composés organosélénium ayant différents substituant azotés. :... ..	(62)
4.2 Géométrie optimisé de la molécule 2-((diméthylamino)méthyle)phényle hypochloroselenoite (45) :.....	(63)
4.3 Variation de l'énergie en fonction de l'angle dièdre D(N ₁₆ -C ₁₃ -C ₅ C ₄) :.....	(66)
4.4 Variation des distances D(Se-Cl) et D(N-Se) en fonction de l'angle dièdre D(N ₁₆ -C ₁₃ -C ₅ - C ₄)	(67)
4.5 Structure optimisé des molécules : 39 , 40 , 42 et 12 .	(69)

Introduction générale

Introduction générale :

Depuis quelques années, la méthodologie utilisant des réactifs séléniés s'est considérablement développée en synthèse organique. La préparation aisée et la réactivité spécifique des composés organosélénium en font des intermédiaires très efficaces pour l'accès à un grand nombre de structures complexes dans des conditions douces.

Le sélénium est un oligo-élément essentiel et joue un rôle important dans les antioxydants [1], la catalyse [2], la chimie de coordination [3] et la science des matériaux semi-conducteurs [4]. Les interactions intra- et intermoléculaires impliquant des atomes de sélénium [5] comme accepteurs d'électrons ont été reconnues expérimentalement et ont une influence importante sur les structures, propriétés et réactivités des composés du sélénium. Ces interactions jouent un rôle important dans le contrôle de la conformation moléculaire, de la structure d'empilement dans les cristaux et dans la reconnaissance moléculaire. De plus, ces interactions sont intéressantes par rapport à la bioactivité des protéines contenant du sélénium [6]. Une attention croissante a été accordée aux interactions non covalentes contenant du sélénium. Dans les composés organoséléniés, le sélénium se trouve généralement à l'état divalent avec deux substituants liés de manière covalente et deux doublets libres d'électrons. Il est fréquent de trouver que le sélénium divalent des composés organosélénium peut agir comme un accepteur d'électrons en se coordonnant faiblement à un hétéroatome proche (par exemple, O, N, S, etc.), ce qui peut être interprété comme une hypervalence du sélénium [7]. Dans mon travail de fin d'études je me suis intéressée au cas où l'hétéroatome est un atome d'azote.

Des études expérimentales de structure de composés organosélénium 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. L'objectif de notre travail est d'identifier, à partir de calculs quantiques, les relations de ces courtes distances avec la stabilité énergétique de composés organoséliniums contenant l'azote.

Afin d'aboutir à objectif fixé, les données cristallographiques de quelques composés organoséléniés ont été récupérées, dans un premier temps, la base de données de cristallographie (CCDC). Notant l'insuffisance de la procédure de collecte de données

Introduction générale

structurales suivie, et pour faciliter les travaux futures de ce type dans le laboratoire de modélisation et de méthodes de calcul, une base de données a été mise au point et les données structurales collectées dans ces travaux ont été les premiers saisies dans celle-ci.

Ensuite l'étude théorique a été réalisée sur les composés sélectionnés à partir de la recherche bibliographique citée ci-dessous :

- (S)-Chloro-(2-(4-morpholinyl)phenyl)selenide (**12**).
- (2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenyl)selanyl chloride (**39**)
- (2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenyl)selanyl bromide (**40**)
- 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenyl benzyl selenide (**42**)
- 2-((diméthylamino)méthyle)phényle hypochloroselenoite (**45**)

Pour le composé **45**, on a utilisé les méthodes de chimie quantique de type HF, MP2 et DFT ; utilisant la fonctionnelle B3LYP. Les bases 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), cc-pvdz, cc-pvtz, aug-cc-pvdz et aug-cc-pvtz ont été utilisées pour représenter les orbitales de tous les atomes.

Pour les composés **39**, **40** et **12**, les calculs ont été effectués au niveau MP2/6-31G(d,p). Les calculs du composé **42** ont été exécutés au niveau DFT utilisant la fonctionnelle B3LYP avec les bases 6-31G(d,p) et 6-31++G(d,p). Une analyse des interactions 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.

Après cette introduction, le premier chapitre présente quelques notions clés à savoir le sélénium, sa découverte, ces propriétés, leurs intérêts dans différents domaines (biologique, pharmaceutique et industriel), les composés organosélénium ainsi que les interactions intramoléculaires non covalente entre le sélénium et l'azote qui se trouve au sein de ces composés.

Le deuxième chapitre est réservé aux méthodes de chimie quantique utilisées au cours de ce travail. Ce chapitre prendra fin par un bref aperçu sur la théorie des orbitales naturelles de liaison (NBO) utilisé dans l'analyse des interactions Se N dans les composés organosélénium.

Introduction générale

Le troisième chapitre présente la base de données que nous avons mise au point. Une fois bien renseignée, elle permettra de faire des recherches faciles de composés ayant des critères de structures par de simples requêtes.

Le quatrième chapitre comporte les résultats obtenus par l'étude théorique réalisée sur les composés : **45**, **39**, **40**, **42** et **12**. Ces résultats, en l'occurrence les paramètres géométriques, nous serviront à dresser une comparaison avec ceux obtenus expérimentalement (RX). Ce chapitre rassemble également les résultats de 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] Hatfield, D. L., Berry, M. J., & Gladyshev, V. N. (Eds.). (2011). *Selenium: its molecular biology and role in human health*. Springer Science & Business Media.
- [2] Panda, A. (2009). Developments in tellurium containing macrocycles. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(13-14), 1947-1965.
- [3] Alberto, E. E., Braga, A. L., & Detty, M. R. (2012). Imidazolium-containing diselenides for catalytic oxidations with hydrogen peroxide and sodium bromide in aqueous solutions. *Tetrahedron*, 68(51), 10476-10481.
- [4] Pati, P. B., & Zade, S. S. (2014). Benzoselenadiazole containing donor–acceptor–donor small molecules: nonbonding interactions, packing patterns, and optoelectronic properties. *Crystal growth & design*, 14(4), 1695-1700.
- [5] 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.
- [6] Papp, L. V., Lu, J., Holmgren, A., & Khanna, K. K. (2007). From selenium to selenoproteins: synthesis, identity, and their role in human health. *Antioxidants & redox signaling*, 9(7), 775-806.
- [7] Mukherjee, A. J., Zade, S. S., Singh, H. B., & Sunoj, R. B. (2010). Organoselenium chemistry: role of intramolecular interactions. *Chemical reviews*, 110(7), 4357-4416.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I-Introduction :

La chimie des organosélénium est la science correspondante à l'exploration de leurs synthèses, et leurs propriétés en particulier leurs propriétés de réactivité. Elle a été développée en synthèse irrégulière organique depuis presque deux siècles [1].

Bien que le premier composé organosélénium (le diéthylsélénium) fût synthétisé par Löwig Siemens en 1836 [2] et contrairement à leurs analogues organosulfurés, au cours du 20^{ème} siècle, peu de nouveaux composés organoséléniens ont été préparés et étudiés. Par exemple, à partir du milieu du 19^{ème} siècle, on peut trouver dans la littérature la synthèse de l'allylthiol, près de 150 ans plus tard, aucun allylséléniol n'a été synthétisé [3]. La non utilisation des composés organoséléniens ainsi que leur développement et le faible nombre de leurs études en biochimie sont expliqués par l'odeur caractéristique et aigüe, leur difficulté de synthèse, leur instabilité et leur réputation d'être toxiques. Ce n'est qu'en 1970, après avoir découvert que la toxicité n'est pas causée par l'élément sélénium lui-même, mais à la forme de la molécule dont il appartient [4], que le marché de ces composés a connu un développement important dans le domaine de la biologie, pharmacie et chimie organique : c'est au cours de la moitié du 20^{ème} siècle que , le sélélocystéine [5], acides séléno-aminocarboxyliques [6] et leurs dérivés, peptides séléniés [7], les dérivés de sélénium des pyrimidines [8], purines [9], de cholines [10], stéroïdes [11], coenzyme A [12] qu'ont été découverts et étudiés. Il a même été démontré que divers composés organoséléniens avaient des propriétés biologiques très intéressantes tels que : les antioxydants [13], anti-inflammatoire [14] et anticancéreux [15]. En effet, le sélénium est un élément polyvalent, présentant une très large gamme de réactivité: potentiellement nucléophile, électrophile, oxydation, cations et anions stabilisants. Donc le sélénium présente une chimie extrêmement riche, fine et sélective.

II-Généralité sur le sélénium :

II-1- Historique :

Le sélénium a été identifié en 1817 par le physico-chimiste suédois Jôn Jacob Berzelius [16], au cours des analyses qu'il avait entreprises dans le but d'identifier l'agent responsable d'une maladie mystérieuse chez les ouvriers d'une usine de fabrication d'acide sulfurique (Hatfield, 2001) [17].

Au début, il pensait que cet élément était le tellure, découvrant ensuite qu'il s'agissait d'un nouvel élément. En raison de la ressemblance entre ces deux éléments toujours liés dans les minerais, comme l'est la Terre à la Lune, il l'a baptisé sélénium du grec «selènè », qui signifie

Chapitre 1 : Etude bibliographique

la 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.

La nuisance du sélénium n'était plus à démontrer et pendant de nombreuses années, sa mauvaise réputation a persisté. Ce n'est qu'à partir des années 50 du siècle dernier que l'image du sélénium a évolué pour arriver à son rôle essentiel qu'on lui connaît aujourd'hui. En 1954, il fut démontré que certaines bactéries se développaient plus rapidement dans un milieu enrichi en sélénium (Pinsent, 1954) [18]. Toutefois, c'est à l'Allemand Klaus Schwarz que l'on doit, en 1957, la définition du sélénium comme un oligo-élément essentiel [19]. Il n'a pris une place remarquable en synthèse organique que vers les années 1970.

II-2- Quelques propriétés du sélénium

Le sélénium ${}_{34}\text{Se}$ de configuration électronique : $[\text{Ar}]_{18} 3d^{10} 4s^2 4p^4$, est un métalloïde appartient au même groupe que l'oxygène appelés les chalcogènes (groupe VI_A ou bien 16^{ème} colonne). D'après l'ordre d'abondance dans la croûte terrestre, le sélénium est le 69^{ème} élément (son abondance moyenne est de 0,05 mg.kg⁻¹). De masse atomique 78,96 g.mol⁻¹, il inclue 6 isotopes stables: ${}^{74}\text{Se}$ (0,87%), ${}^{76}\text{Se}$ (9,02%), ${}^{77}\text{Se}$ (7,58%), ${}^{78}\text{Se}$ (23,52%), ${}^{80}\text{Se}$ (49,82%) et ${}^{82}\text{Se}$ (9,19%). Les isotopes les plus abondants sont donc ${}^{80}\text{Se}$ et ${}^{78}\text{Se}$. L'isotope sélénium 77 possède un spin nucléaire demi entier ($1/2$) et donc il est utilisé fréquemment en spectroscopie RMN. Les isotopes ${}^{70}\text{Se}$, ${}^{72}\text{Se}$, ${}^{73}\text{Se}$, ${}^{75}\text{Se}$, ${}^{79}\text{Se}$, ${}^{81}\text{Se}$, ${}^{85}\text{Se}$, ${}^{86}\text{Se}$ et ${}^{87}\text{Se}$ Le radioactifs et donc instables. Les composés du sélénium souvent utilisés en radiothérapie sont ceux qui contiennent l'isotope radioactif 75 (${}^{75}\text{Se}$) tels que la sélénométhionine qui est aussi utilisé en imagerie médical du pancréas [20].

Le sélénium possède des propriétés chimiques intermédiaires entre celles du soufre et du tellure. Les Sélénolates [21] (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 tableau 1.1 regroupe quelques propriétés atomiques des atomes de : Sélénium, Tellure, Soufre et oxygène. Le sélénium est légèrement moins électronégatif que l'atome du carbone et un peu plus électronégatif que le soufre (Se 2.55 ; C 2.55 ; S 2.58). L'énergie de la liaison

Chapitre 1 : Etude bibliographique

C–Se (234 kJ/mole) est plus faible que celle de C–S (272 kJ/mole) et de C–Br (285 kJ/mole). Le rayon covalent du sélénium de 1.16 Å est supérieur à celui du carbone (0.77 Å) ; de l'oxygène (0.73 Å) ; du soufre (1.02 Å). 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

et possède plusieurs formes allotropiques :

- Le monoclinale qui correspond au sélénium rouge qui est sous forme d'une poudre amorphe virant au gris par chauffage.
- Le sélénium gris, connu sous le nom de sélénium métallique, est stable à la température ordinaire. Les températures de fusion et d'ébullition du sélénium gris sont respectivement de 221 °C et 684 °C.

Tableau 1.1 : propriétés atomiques des atomes : Sélénium, Tellure, Soufre et oxygène.

Atome	Masse-atomique Uma	Rayon-atomique Å	Rayon-covalence Å	Rayon de Van Der Walls Å	Etat d'oxydation	électronégativité
Sélénium (Se)	78.971	1.15	1.16	1.90	± 2, 4, 6	2.55
Tellure (Te)	127.60	1.40	1.35	2.06	± 2, 4, 6	2.1
Soufre (S)	32.065	1.00	1.02	1.80	± 2, 4, 6	2.58
Oxygène (O)	15.9994	0.60	0.73	1.40	-2, -1	3.44

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 CuInSe₂, détecteurs infrarouges et récepteurs de rayons X [23].

Chapitre 1 : Etude bibliographique

II-3- Activités biologiques du sélénium :

Le sélénium et les composés contenant le sélénium sont présents dans la vie quotidienne. Ils jouent un rôle vital dans le métabolisme cellulaire tel que le métabolisme thyroïdien [24], la fertilité humaine et de nombreuses fonctions vitales [25]. Ils sont également des constituants essentiels des enzymes qui protègent notre organisme contre les dommages causés par l'oxydation [26]. Ils sont aussi assimilés et incorporés dans de multiples molécules biologiques aux potentiels divers. Ils participent dans la production de cystéine ; une protéine importante dans le corps humain [27]. Par ailleurs de nombreux dérivés séléniés sont également utilisés dans le domaine pharmaceutique comme le Selsun remède antidermique [28] ou même antibiotiques de la famille de la pénicilline.

Il existe une corrélation positive entre certains composés contenant le sélénium, le cancer et sa prévention chez l'homme [29]. Il apparaît que cet effet protecteur est notable dans les premiers stades de cancérogenèse [30].

Le sélénium agit comme un antioxydant au niveau cellulaire [31]; Les composés contenant le sélénium agit contre les effets nocifs des radicaux libres, molécules instables, ayant perdu un ou plusieurs de leurs électrons après exposition au soleil. C'est un constituant de la glutathion peroxydase [32], une enzyme qui joue un rôle antioxydant intra-cellulaire, proche de celui de la vitamine E. Il a également un effet détoxifiant sur certaines substances [33] telles que la réduction de la toxicité des médicaments anticancéreux comme la Doxorubicine.

Le sélénium a un rôle immuno-modulateur [34]. Il est normalement présent en quantités importantes dans les tissus à vocation immunitaire comme le foie, la rate et les ganglions lymphatiques. Une carence en sélénium favoriserait la progression de certaines infections virales. Par exemple, chez les sujets infectés par le VIH, le taux de sélénium dans le sang diminue fortement alors que la quantité de radicaux libres augmente.

Le sélénium s'engage dans de graves problèmes aux deux extrémités de son approvisionnement : **insuffisance** (<0.05-0.1 mg/kg) et **toxicité** (>5-15 mg/kg) [35]. Alors que la nature primaire du sélénium doit être soulignée en tant que composant minimal, en tant que radioprotection, pour certaines maladies dégénératives, les sels du sélénium sont les composés séléniés les plus toxiques. Cette toxicité est en partie liée à l'inhibition d'enzymes respiratoires par interférence avec les groupes soufrés des protéines suite à l'inhalation du sélénium. On rencontre l'intoxication chronique chez les populations des régions dont le sol

Chapitre 1 : Etude bibliographique

est riche en Sélénium ainsi que dans l'industrie du Sélénium (semi-conducteurs, chimie, parapharmaceutique, cosmétique et dermatologique...). La toxicité du Sélénium est réduite en présence de la vitamine E.

III-Les composés organosélénium :

Les composés organoséléniums (nommés également Composés organoséléniés ou composés de séléniures organiques) sont des composés organiques contenant au moins une liaison carbone-sélénium. Ils ont des propriétés similaires mais pas identiques à celles de leurs analogues soufrés.

Reich et coll [36] ont montré la formation du premier complexe organosélénium $[\text{Se TerPhenyl}]^- \text{Li}^+$ (Figure 1.1) stable à -78°C . Par contre, son analogue soufré n'a pu être isolé même à basse température.

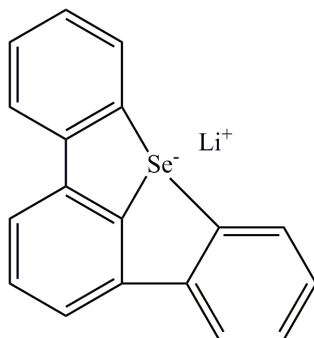


Figure 1.1 : Le complexe organosélénium $[\text{Se TerPhenyl}]^- \text{Li}^+$ (1)

En synthèse organique, la chimie des dérivés d'organosélénium est actuellement très développée. Plusieurs composés organoséléniums sont synthétisés par des procédures standards de chimie organique [37]. Les composés organoséléniums peuvent être utilisés dans les réactions nucléophiles, électrophiles comme dans les réactions radicalaires.

Comme la croissance du nombre atomique entraîne une diminution de la stabilité des liaisons, il est à noter que les composés séléniés sont moins stables et s'oxyde facilement, après exposition à la lumière ou leur chauffage, que leurs homologues soufrés.

La chimie des dérivés d'organosélénium stabilisés par des interactions intramoléculaires non liées $\text{Se}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{N}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{F}, \text{Cl}$) a suscité un intérêt actuel considérable. Ces dérivés sont remarquablement polyvalents car ils permettent: a) de nouveaux composés d'organoséléniums stables, hypervalents où le sélénium divalent interagit davantage avec un hétéroatome voisin ($\text{O}, \text{N}, \text{Se}$, etc.) pour former une espèce de sélénium pseudo-haute valence, [38] b) des réactifs chiraux pour la synthèse asymétrique, [39] c) des

Chapitre 1 : Etude bibliographique

ligands pour la catalyse achirale et chirale, [40] d) des ligands pour l'isolement des précurseurs monomères MOCVD (dépôt métallique en phase vapeur métal-organique), [41] et e) modèles synthétiques pour la famille d'enzymes de glutathion peroxydase [42]. De ces interactions non covalentes, je m'intéresse dans mes travaux du projet de fin d'études aux interactions du sélénium avec l'azote.

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

Dans les composés organiques, le sélénium se trouve généralement à l'état divalent avec deux substituants liés de manière covalente et deux doublets. En se liant de cette manière, le sélénium aurait compléter son octet d'électrons, lui donnant ainsi une configuration de gaz rare. Cependant, il a été découvert qu'à l'état solide et en solution, le sélénium interagit fréquemment avec un hétéroatome ou des hétéroatomes proches (O, N, S, etc.), produisant une espèce de sélénium de pseudo-haute-valent [43].

Ce phénomène peut s'expliquer par l'hypothèse d'une interaction non liée entre le sélénium divalent et un hétéroatome lié à la nature hypervalente du sélénium. Les interactions non liées (non covalente) impliquant un sélénium divalent peuvent être classées en deux types :

- Dans le premier type, le sélénium partage faiblement un de ses doublets d'électron avec l'atome X électrophile (X= Pt, Hg, etc.) situé juste au-dessus du plan divalent du Se.

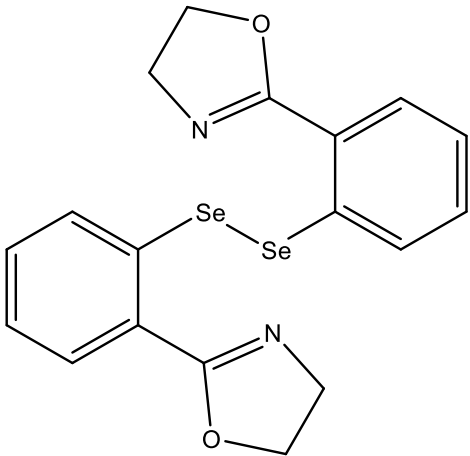
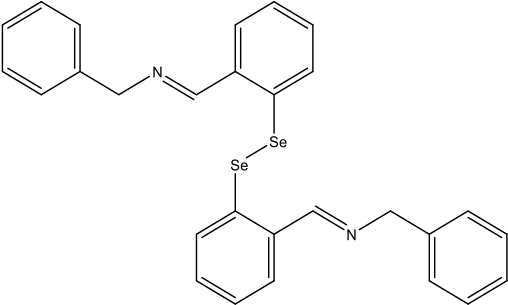
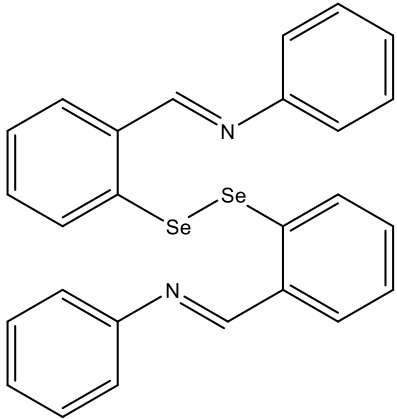
Dans le second type, le sélénium partage avec un atome Y son doublet d'électrons. Ce dernier est situé à l'arrière d'une des liaisons covalentes. Dans le deuxième type, Y peut être l'atome d'azote N. Il s'agit d'un nucléophile qui interagit avec l'orbitale anti-liante du fragment contenant le sélénium (σ^*_{C-Se}). Ceci est dû à l'électrophilicité des composés de sélénium. On note la linéarité de cette interaction C-Se N. Cette interaction est d'autant plus forte que la distance Se...N est plus faible. Il arrive que cette distance soit plus petite que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes Se et N.

Le tableau 1.2 présente quelques composés organoséléniés contenant l'azote et qui peuvent présenter des interactions C-SeN stabilisatrice. Les données cristallographiques de ce tableau sont tirées de la base : **The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)** [44].

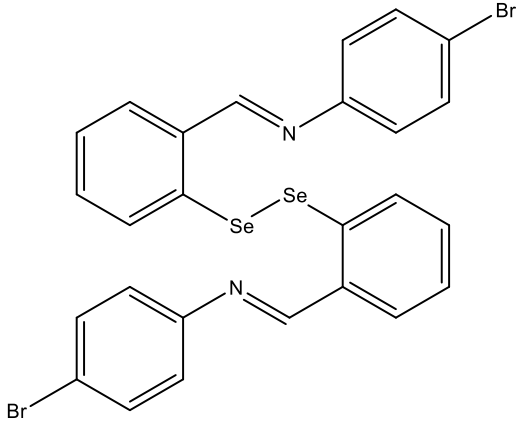
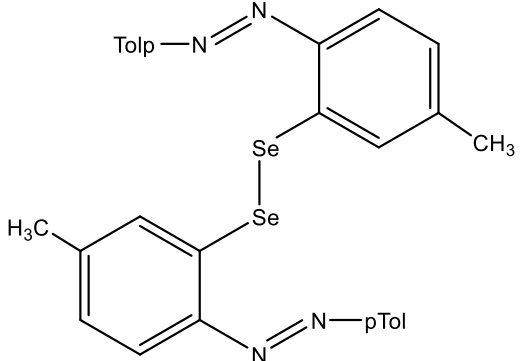
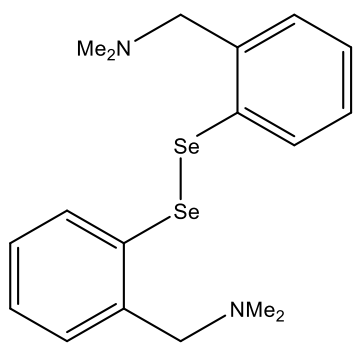
J'y présente les noms, les données RX, les codes dans la base CCDC et la distance entre le sélénium et l'azote non liés des composés recensés.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

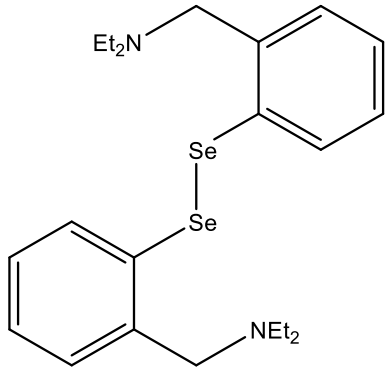
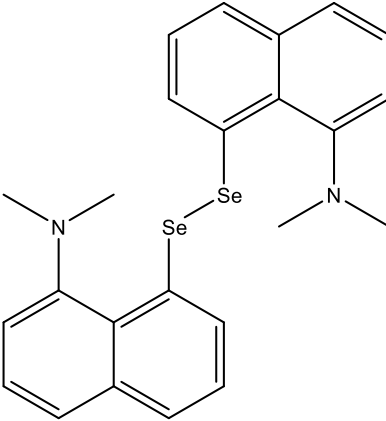
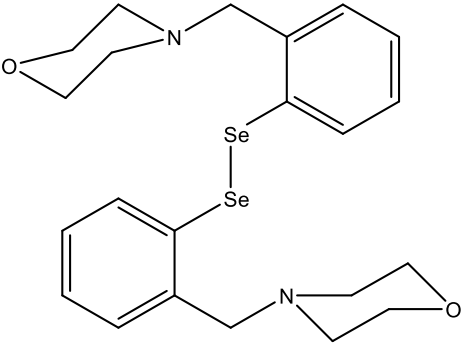
Tableau 1.2 : Les noms, les données RX, les codes dans la base CCDC et la distance entre le sélénium et l'azote non liés des composés recensés.

Composés organoséléniés	Propriétés	Distance Se-N
	Nom UIPAC : bis(2-(2-oxazoliny)phenyl)diselenide (2)	2.76 Å ; 2.72 Å
	Groupe d'espace: P 1 (2),	
	Cellule : a 7.893(2)Å b 7.901(2)Å c 15.805(5)Å, α 85.564(5)° β 84.968(5)° γ 62.449(5)°	
	Code CCDC : 229425 ou bien BEWLUL	
	Nom UIPAC : N,N'-(Diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenemethylidene))bis(1-phenylmethanamine) (3)	2.79 Å ; 2.65 Å
	Groupe d'espace: P 2 ₁ /c (14),	
	Cellule: a 10.8520(8)Å b 22.7903(18)Å c 9.6203(7)Å, α 90° β 90.1520(10)° γ 90°	
	Code CCDC : 811932 ou bien CATWEB	
	Nom UIPAC : N,N'-(Diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenemethylidene))dianiline (4)	2.720 Å ; 2.734 Å
	Groupe d'espace: P 1 (2),	
	Cellule: a 7.7491(17)Å b 9.2040(19)Å c 15.745(3)Å, α 79.318(5)° β 80.441(5)° γ 86.542(5)°	

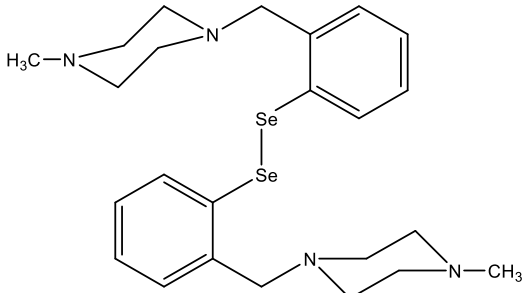
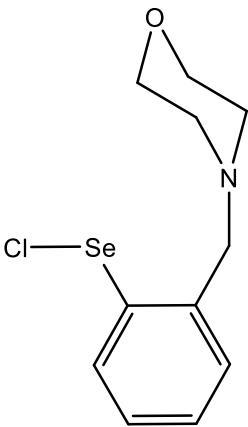
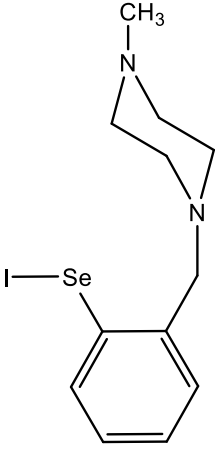
Chapitre 1 : Etude bibliographique

	code CCDC : 867326 ou bien REDGAK	
	Nom UIPAC : N,N'-(Diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenemethylidene))bis(4-bromoaniline) (5)	2.717 Å ; 2.687 Å
	Groupe d'espace: P $2_1/c$ (14),	
	Cellule: a 9.8668(5)Å b 24.9479(12)Å c 9.4414(5)Å, α 90° β 90.834(3)° γ 90°	
	Code CCDC : 867327 ou bien REDGEO	
	Nom UIPAC : bis(p-Tolueneazo-p-tol-3-yl)diselenide (6)	2.680 Å ; 2.605 Å
	Groupe d'espace: P 1 (2),	
	Cellule: a 6.759(2)Å b 8.273(3)Å c 23.341(7)Å, α 98.19(2)° β 94.91(2)° γ 93.33(3)°	
	Code CCDC : 1216541 ou bien NAMNEU	
	Nom UIPAC : bis(2-(Dimethylaminomethyl)phenyl)diselenide (7)	2.863 Å ; 2.856 Å
	Groupe d'espace: P b c a (61),	
	Cellule: a 8.895(1)Å b 22.849(4)Å c 18.805(4)Å, α 90° β 90° γ 90°	
	Code CCDC : 1271439 ou bien TIRYUO	

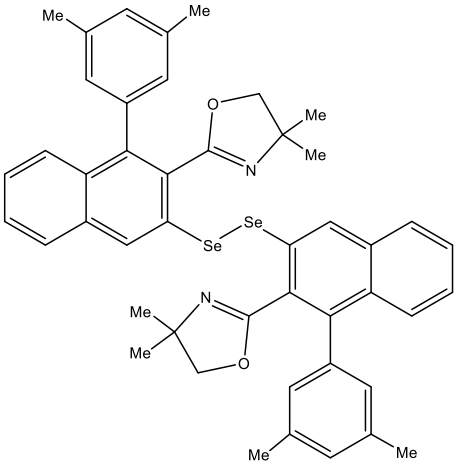
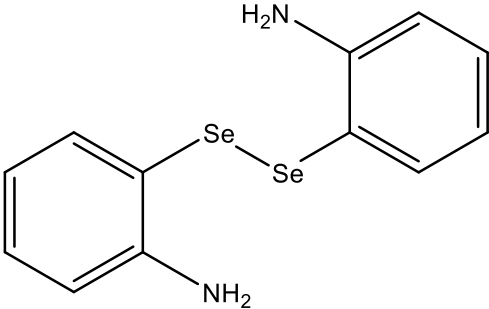
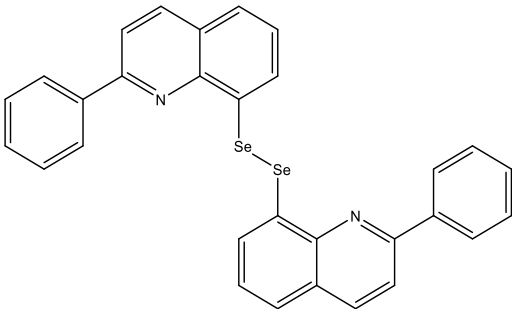
Chapitre 1 : Etude bibliographique

	<p>Nom UIPAC : N,N'-(Diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenemethylene))bis(N-ethylethanamine) (8)</p>	<p>3.068 Å ; 2.713 Å</p>
	<p>Groupe d'espace: P 2₁/c (14),</p>	
	<p>Cellule: <i>a</i> 8.626(3)Å <i>b</i> 9.632(3)Å <i>c</i> 27.802(9)Å, α 90° β 98.457(7)° γ 90°</p>	
	<p>Code CCDC : 809911 ou bien VAZSOG</p>	
	<p>Nom UIPAC : 1,2-bis(8-(Dimethylamino)naphthyl)-diselenium (9)</p>	<p>2.652 Å ; 2.630 Å</p>
	<p>Groupe d'espace: P 2₁ 2₁ 2₁ (19),</p>	
	<p>Cellule: <i>a</i> 7.6738(10)Å <i>b</i> 11.0274(11)Å <i>c</i> 26.127(3)Å, α 90° β 90° γ 90°</p>	
	<p>Code CCDC : 117674 ou bien JOWXUO</p>	
	<p>Nom UIPAC : (R_{N1},S_{N2})-bis(2-(4-Morpholinyl)phenyl)diselenide (10)</p>	<p>2.813 Å ; 2.825 Å</p>
	<p>Groupe d'espace: P 2₁/c (14),</p>	
	<p>Cellule: <i>a</i> 12.0689(14)Å <i>b</i> 18.435(2)Å <i>c</i> 10.1788(12)Å, α 90° β 93.069(2)° γ 90°</p>	
	<p>Code CCDC : 619306 ou bien CIDXUJ</p>	

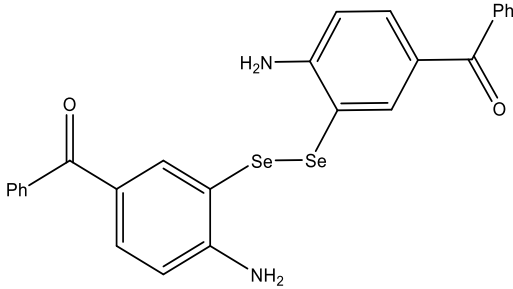
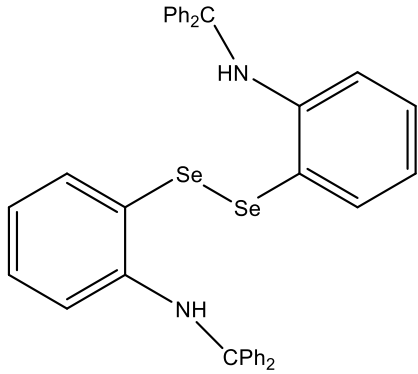
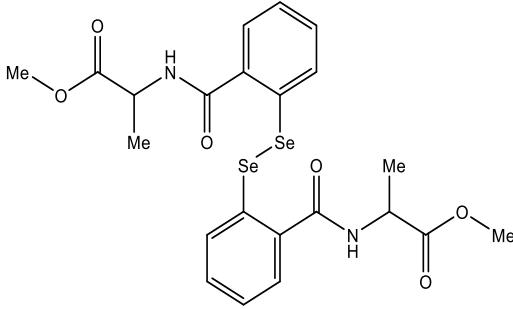
Chapitre 1 : Etude bibliographique

	Nom UIPAC : (R _{N1} ,S _{N3})-bis(2-(4-Methylpiperazinyl)phenyl)disele nide (11)	3.135 Å ; 2.739 Å
	Groupe d'espace: P 2 ₁ /n (14),	
	Cellule: <i>a</i> 15.7733(13)Å <i>b</i> 9.5329(8)Å <i>c</i> 17.4030(14)Å, α 90° β 110.053(2)° γ 90°	
	Code CCDC : 608161 ou bien CIDXET	
	Nom UIPAC : (S)-Chloro-(2-(4-morpholinyl)phenyl)selenide (12)	2.204 Å
	Groupe d'espace: P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19),	
	Cellule: <i>a</i> 8.476(2)Å <i>b</i> 8.939(2)Å <i>c</i> 15.576(4)Å, α 90° β 90° γ 90°	
	Code CCDC : 608159 ou bien CIDWUI	
	Nom UIPAC : (R)-Iodo-(2-(4-methylpiperazinyl)phenyl)selenide (13)	2.282 Å
	Groupe d'espace: P 2 ₁ /c (14),	
	Cellule: <i>a</i> 7.8591(13)Å <i>b</i> 15.772(3)Å <i>c</i> 11.3391(19)Å, α 90° β 96.523(3)° γ 90°	
	Code CCDC : 608160 ou bien CIDXAP	

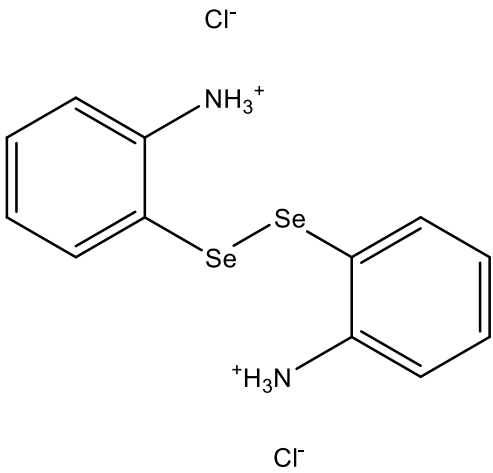
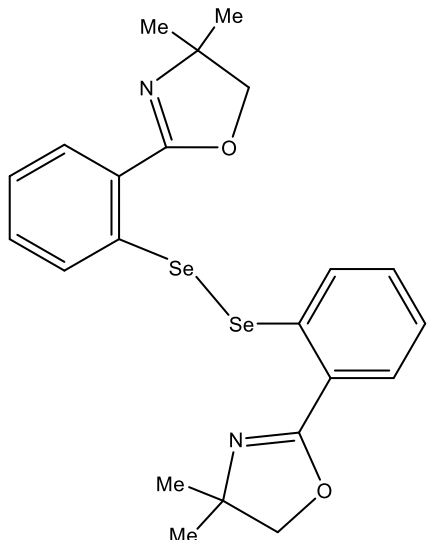
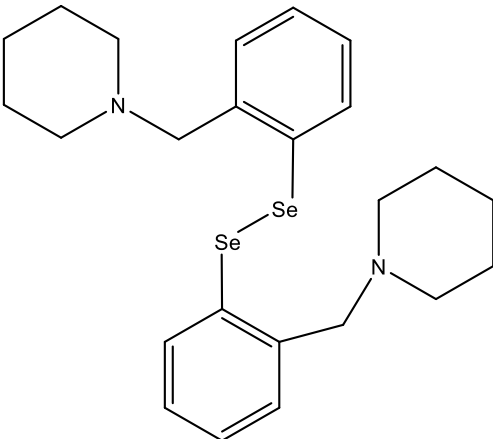
Chapitre 1 : Etude bibliographique

	<p>Nom UIPAC : bis(3-(4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-1,3-oxazol-2-yl)-4-(3,5-dimethylphenyl)naphth-2-yl) diselenide (14)</p> <p>Groupe d'espace: P 2₁/c (14),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 24.394(5)Å <i>b</i> 8.1678(16)Å <i>c</i> 21.307(5)Å, α 90° β 106.944(17)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 217082 ou bien ETUBEA</p>	3.97 Å ; 2.976 Å
	<p>Nom UIPAC : bis(2-aminophenyl) diselenide (15)</p> <p>Groupe d'espace: P 1 (2),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 9.5049(6)Å <i>b</i> 10.5828(6)Å <i>c</i> 12.6984(9)Å, α 91.838(5)° β 101.251(6)° γ 91.453(5)°</p> <p>Code CCDC : 823506 ou bien EXUHIP</p>	3.135 Å ; 3.156 Å
	<p>Nom UIPAC : 8,8'-Diselane-1,2-diylbis(2-phenylquinoline) (16)</p> <p>Groupe d'espace: P b c n (60),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 10.0569(2)Å <i>b</i> 12.7926(3)Å <i>c</i> 18.5909(5)Å, α 90° β 90° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 851693 ou bien GEJYIF</p>	2.864 Å ; 2.864 Å

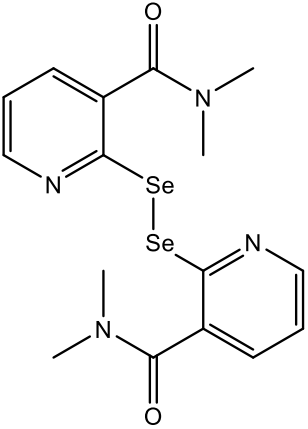
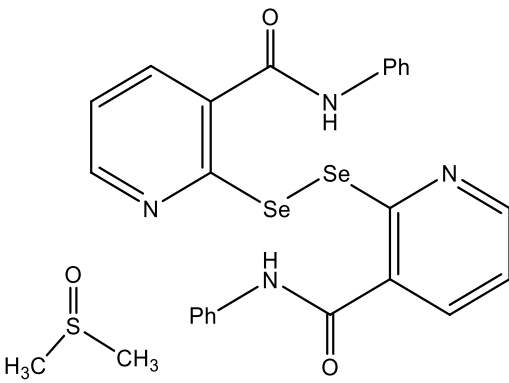
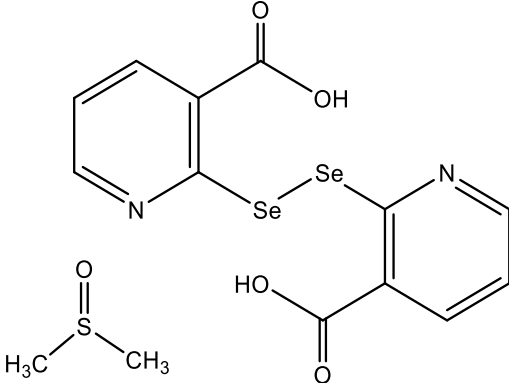
Chapitre 1 : Etude bibliographique

	<p>Nom UIPAC : bis(2-Amino-5-benzoylphenyl)diselenide (17)</p> <p>Groupe d'espace: P 2₁/a (14),</p> <p>Cellule: a 17.030(5)Å b 15.030(4)Å c 8.874(4)Å, α 90° β 92.87° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 1171908 ou bien HALNIR</p>	<p>3.117 Å ; 3.124 Å</p>
	<p>Nom UIPAC : bis(2-(triphenylmethylamino)phenyl)diselane acetonitrile solvate (18)</p> <p>Groupe d'espace: P 1 (2),</p> <p>Cellule: a 9.2364(16)Å b 13.245(2)Å c 18.248(3)Å, α 104.956(4)° β 103.578(4)° γ 101.636(5)°</p> <p>Code CCDC : 996016 ou bien HOFHOB</p>	<p>3.106 Å ; 3.141 Å</p>
	<p>Nom UIPAC : Dimethyl 2,2'-(diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenecarbonylimino))dipropionate (19)</p> <p>Groupe d'espace: C 2 (5),</p> <p>Cellule: a 12.891(3)Å b 9.116(3)Å c 11.010(3)Å, α 90° β 118.519(14)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 816991 ou bien ICEVIX</p>	<p>2.729 Å ; 4.335 Å</p>

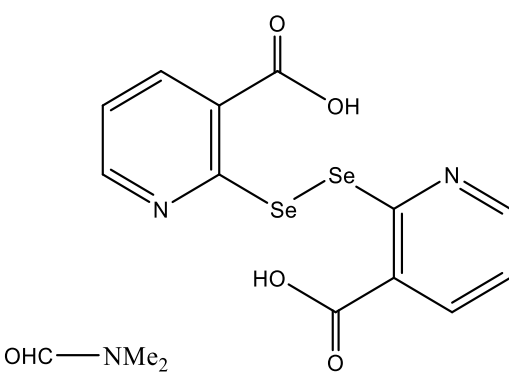
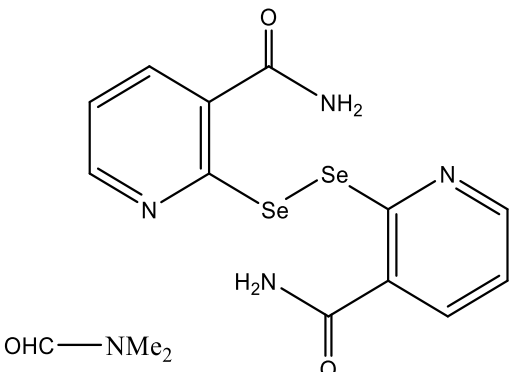
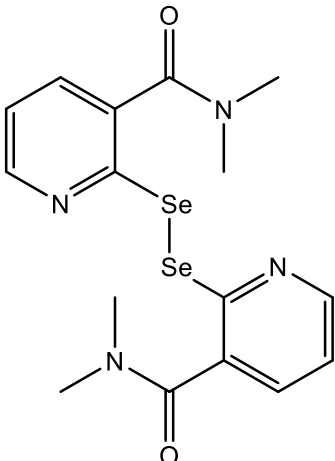
Chapitre 1 : Etude bibliographique

	<p>Nom UIPAC : 2,2'-(diselane-1,2-diyl)dianilinium dichloride (20)</p> <p>Groupe d'espace: P c c n (56),</p> <p>Cellule: a 9.1704(5)Å b 10.3546(6)Å c 15.5980(9)Å, α 90° β 90° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 1875310 ou bien SIVPOF</p>	3.126 Å
	<p>Nom UIPAC : 1,2-bis(2-(4,4-Dimethyloxazolin-2-yl)phenyl)diselenide (21)</p> <p>Groupe d'espace: R 3 (148),</p> <p>Cellule: a 33.198(4)Å b 33.198(4)Å c 10.564(2)Å, α 90° β 90° γ 120.00°</p> <p>Code CCDC : 117672 ou bien JOWTAQ</p>	2.705 Å ; 2.820 Å
	<p>Nom UIPAC : 1,1'-(Diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenemethylene))dipiperidine (22)</p> <p>Groupe d'espace: C 2/c (15),</p> <p>Cellule: a 16.2254(9)Å b 11.3658(6)Å c 12.6999(8)Å, α 90° β 100.318(3)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 847710 ou bien VELCOG</p>	2.822 Å

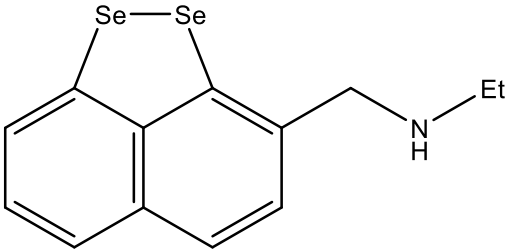
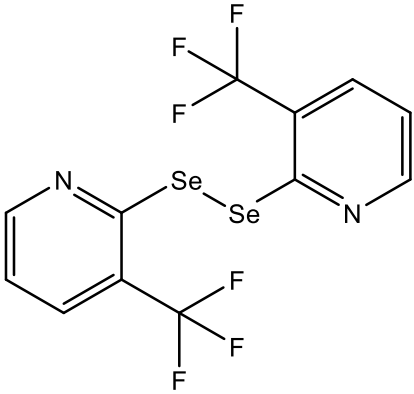
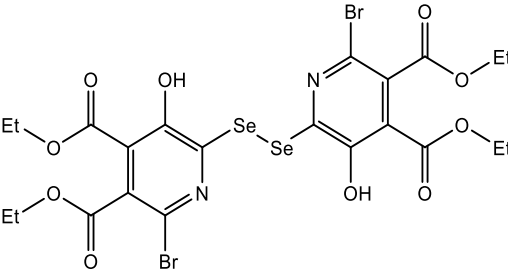
Chapitre 1 : Etude bibliographique

	<p>Nom UIPAC : 2,2'-Diselenobisnicotinic acid di-tert-butyl ester (23)</p> <p>Groupe d'espace: P 1 (2),</p> <p>Cellule: a 6.700(7)Å b 7.791(8)Å c 11.164(12)Å, α 92.206(18)° β 92.895(15)° γ 109.054(14)°</p> <p>Code CCDC : 729953 ou bien AHUWAC</p>	2.782 Å
	<p>Nom UIPAC : 2,2'-Diselane-1,2-diylbis(N-phenylnicotinamide) dimethyl sulfoxide solvate (24)</p> <p>Groupe d'espace: C 2/c (15),</p> <p>Cellule: a 21.690(7)Å b 8.761(4)Å c 13.834(7)Å, α 90° β 102.30(3)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 853554 ou bien DECYUH</p>	2.887 Å
	<p>Nom UIPAC : 2,2'-Diselenobisnicotinic acid dimethylsulfoxide solvate (25)</p> <p>Groupe d'espace: P 2₁/c (14),</p> <p>Cellule: a 9.732(5)Å b 13.435(6)Å c 8.402(4)Å, α 90° β 98.376(6)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 729952 ou bien AHUVUV</p>	2.874 Å

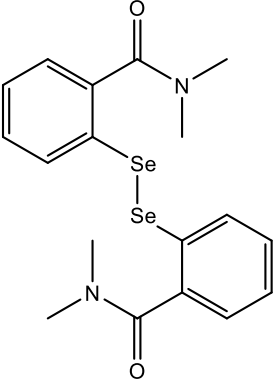
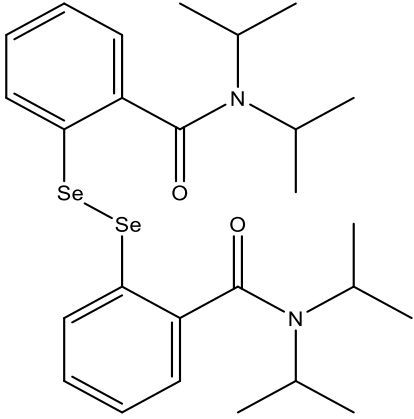
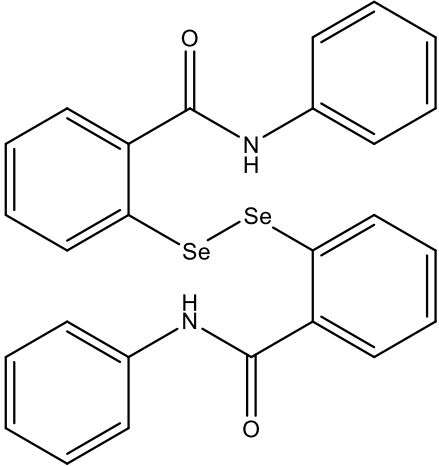
Chapitre 1 : Etude bibliographique

 <p>OHC—NMe₂</p>	<p>Nom UIPAC : 2,2'-(Diselane-1,2-diyl)dinicotinic acid N,N-dimethylformamide solvate (26)</p> <p>Groupe d'espace: P 2₁/c (14),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 7.3648(4)Å <i>b</i> 15.2480(7)Å <i>c</i> 9.9280(5)Å, α 90.00° β 101.311(3)° γ 90.00°</p> <p>Code CCDC : 1432575 ou bien MUTWOP</p>	2.898 Å
 <p>OHC—NMe₂</p>	<p>Nom UIPAC : 2,2'-(Diselane-1,2-diyl)dinicotinamide N,N'-dimethylformamide solvate (27)</p> <p>Groupe d'espace: P 1 (2),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 7.6101(17)Å <i>b</i> 12.318(3)Å <i>c</i> 13.420(3)Å, α 114.175(2)° β 91.017(3)° γ 95.833(3)°</p> <p>Code CCDC : 778086 ou bien NUQXUT</p>	2.866 Å
	<p>Nom UIPAC : 2,2'-(diselane-1,2-diyl)bis(N,N-dimethylpyridine-3-carboxamide) (28)</p> <p>Groupe d'espace: P 2₁/n (14),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 7.167(2)Å <i>b</i> 8.726(3)Å <i>c</i> 13.947(4)Å, α 90° β 96.375(4)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 1555913 ou bien PAWDEZ</p>	2.926 Å

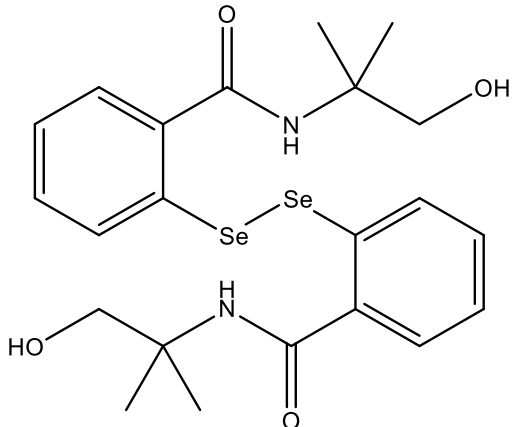
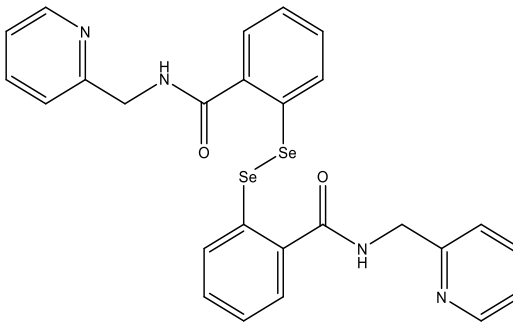
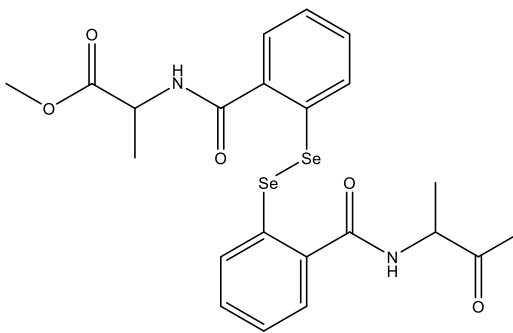
Chapitre 1 : Etude bibliographique

	<p>Nom UIPAC : N-(Naphtho[1,8-cd][1,2]diselenol-3-ylmethyl)ethanamine (29)</p>	2.560 Å
	<p>Groupe d'espace: P 1 (<u>2</u>),</p>	
	<p>Cellule: a 9.0033(15)Å b 10.0187(14)Å c 14.8110(19)Å, α 74.780(8)° β 82.647(9)° γ 89.84°</p>	
<p>Code CCDC : 878925 ou bien HATCEM</p>		
	<p>Nom UIPAC : 2,2'-Diselane-1,2-diylbis(3-(trifluoromethyl)pyridine) (30)</p>	2.814 Å
	<p>Groupe d'espace: P 2₁/c (<u>14</u>),</p>	
	<p>Cellule: a 11.893(4)Å b 7.969(3)Å c 7.597(3)Å, α 90° β 95.134(6)° γ 90°</p>	
<p>Code CCDC : 710176 ou bien GUPZOH</p>		
	<p>Nom UIPAC : Tetraethyl 6,6'-diselane-1,2-diylbis(2-bromo-5-hydroxypyridine-3,4-dicarboxylate) (31)</p>	2.888 Å ; 2.922 Å
	<p>Groupe d'espace: P c (<u>7</u>),</p>	
	<p>Cellule: a 20.0390(15)Å b 5.3151(4)Å c 25.268(2)Å, α 90° β 90.051(3)° γ 90°</p>	
<p>Code CCDC : 1032632 ou bien SUKZOP</p>		

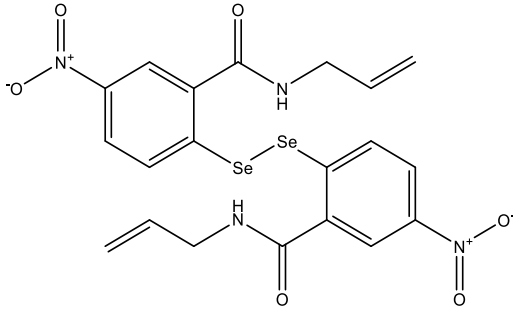
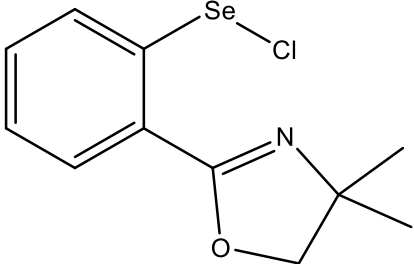
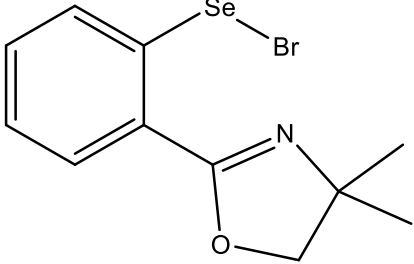
Chapitre 1 : Etude bibliographique

	<p>Nom UIPAC : 2,2'-(1,2-Diselanediyloxy)-bis(N,N-dimethylbenzamide) (32)</p>	4.149 Å ; 4.258 Å
	<p>Groupe d'espace: P 2₁/c (14),</p>	
	<p>Cellule: <i>a</i> 14.2524(15)Å <i>b</i> 12.1684(10)Å <i>c</i> 11.4595(9)Å, α 90° β 113.4450(10)° γ 90°</p>	
	<p>Code CCDC : 714684 ou bien RULROG</p>	
	<p>Nom UIPAC : 2,2'-(1,2-Diselanediyloxy)-bis(N,N-diisopropylbenzamide) (33)</p>	3.812 Å ; 3.995 Å
	<p>Groupe d'espace: P b c a (61),</p>	
	<p>Cellule: <i>a</i> 19.238(5)Å <i>b</i> 9.326(2)Å <i>c</i> 30.988(7)Å, α 90° β 90° γ 90°</p>	
	<p>Code CCDC : 616458 ou bien RULRAS</p>	
	<p>Nom UIPAC : 2,2'-(1,2-Diselanediyloxy)-bis(N-phenylbenzamide) (34)</p>	4.299 Å
	<p>Groupe d'espace: C 2/c (15),</p>	
	<p>Cellule: <i>a</i> 24.423(10)Å <i>b</i> 5.051(2)Å <i>c</i> 19.248(8)Å, α 90° β 109.618(6)° γ 90°</p>	
	<p>Code CCDC : 692509 ou bien TOMTUL</p>	

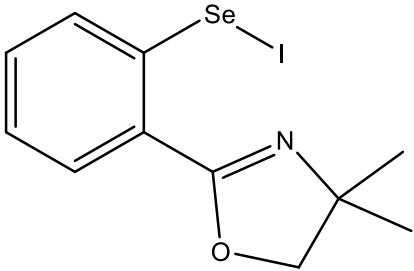
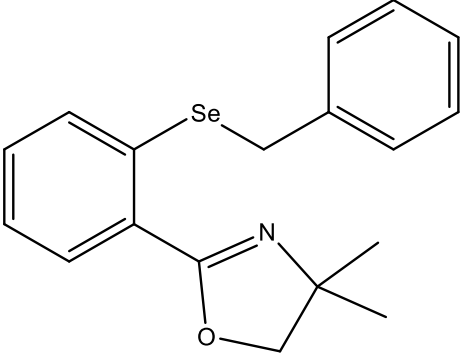
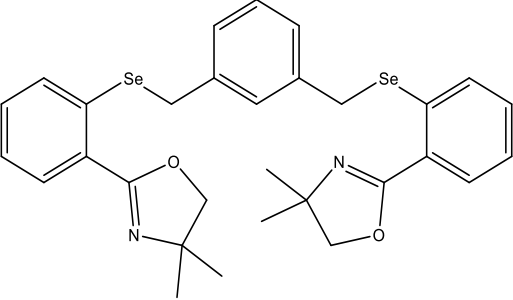
Chapitre 1 : Etude bibliographique

	<p>Nom UIPAC : 2,2'-(1,2-Diselanediy)bis(N-(1-hydroxy-2-methyl-2-propanyl)benzamide) (35)</p> <p>Groupe d'espace: P 2₁/n (14),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 8.409(5)Å <i>b</i> 15.344(5)Å <i>c</i> 18.100(5)Å, α 90° β 95.268(5)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 692511 ou bien TOMVEX</p>	4.286 Å ; 4.027 Å
	<p>Nom UIPAC : 2,2'-diselane-1,2-diylbis(N-(pyridin-2-ylmethyl)benzamide) (36)</p> <p>Groupe d'espace: P 2₁ (4),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 7.9347(5)Å <i>b</i> 19.3587(12)Å <i>c</i> 8.1377(5)Å, α 90° β 109.632(2)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 1061963 ou bien PUYP UW</p>	4.429 Å ; 4.377 Å
	<p>Nom UIPAC : Dimethyl 2,2'-(diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenecarbonylimino))dipropionate (37)</p> <p>Groupe d'espace: C 2 (5),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 12.9381(15)Å <i>b</i> 9.1446(8)Å <i>c</i> 11.0577(14)Å, α 90° β 118.667(16)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 816992 ou bien ICEVUJ</p>	4.352 Å

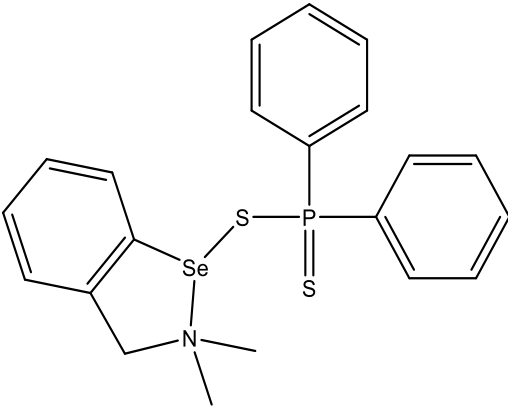
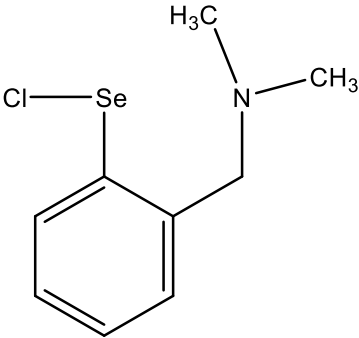
Chapitre 1 : Etude bibliographique

	<p>Nom UIPAC : N-Allyl-2-((2-(allylcarbamoyl)-4-nitrophenyl)diselanyl)-5-nitrobenzamide (38)</p> <p>Groupe d'espace: C 2/c (15),</p> <p>Cellule: a 22.461(3)Å b 4.8135(6)Å c 21.823(3)Å, α 90° β 115.883(3)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 1019634 ou bien KAHJIP</p>	4.317 Å
	<p>Nom UIPAC : (2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolinyloxy)phenyl)selenenyl chloride (39)</p> <p>Groupe d'espace: P 2₁/n (14),</p> <p>Cellule: a 11.195(2)Å b 9.3192(13)Å c 12.2776(15)Å, α 90° β 114.158(8)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 102795 ou bien HOCDIM</p>	2.052 Å
	<p>Nom UIPAC : (2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolinyloxy)phenyl)selenenyl bromide (40)</p> <p>Groupe d'espace: P 2₁/n (14),</p> <p>Cellule: a 11.412(2)Å b 9.436(2)Å c 12.312(2)Å, α 90° β 114.771(9)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 102796 ou bien HOCDOS</p>	2.063 Å

Chapitre 1 : Etude bibliographique

	<p>Nom UIPAC : (2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolinyloxy)phenyl)selanyl iodide (41)</p> <p>Groupe d'espace: P 2₁/n (14),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 11.7210(10)Å <i>b</i> 9.6820(10)Å <i>c</i> 12.5000(10)Å, α 90° β 115.160(10)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 102797 ou bien HOCDUY</p>	2.134 Å
	<p>Nom UIPAC : 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolinyloxy)phenyl benzyl selenide (42)</p> <p>Groupe d'espace: P 1 (2),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 8.0699(8)Å <i>b</i> 9.1119(9)Å <i>c</i> 12.2642(12)Å, α 79.942(5)° β 71.005(5)° γ 68.530(6)°</p> <p>Code CCDC : 102798 ou bien HOCFAG</p>	2.798 Å
	<p>Nom UIPAC : α, α'-bis(2-(4,4-Dimethyl-2-oxazolinyloxy)phenyl)selanyl-m-xylene (43)</p> <p>Groupe d'espace: P 2₁/n (14),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 15.190(2)Å <i>b</i> 11.397(2)Å <i>c</i> 16.614(2)Å, α 90° β 95.08(2)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 102799 ou bien HOCFEK</p>	2.772 Å ; 2.793 Å

Chapitre 1 : Etude bibliographique

	<p>Nom UIPAC : 8,8-Dimethyl-7-(diphenyldithiophosphinato)-7,8-selenazabicyclo(4.3.0)nona-1(6),2,4-triene (44)</p> <p>Groupe d'espace: P 2₁/c (14),</p> <p>Cellule: <i>a</i> 11.838(2)Å <i>b</i> 9.3203(19)Å <i>c</i> 19.445(4)Å, α 90° β 104.66(3)° γ 90°</p> <p>Code CCDC : 182772 ou bien QADQOC</p>	<p>2.359 Å</p>
	<p>Nom UIPAC : 2-((diméthyleamino)méthyle)phényl hypochlorosénoite (45)</p>	<p>2.191 Å</p>

D'après les données dans le tableau 1.2, on remarque que la plus petite valeur de distance entre le sélénium et l'azote est de l'ordre de 2.052 Å pour le composé **39**. Cette dernière est plus petite que la somme des rayons de Van der Waals de Se et N ($r_{\text{vdW}}(\text{Se}) + r_{\text{vdW}}(\text{N}) = 1,90 + 1,55 = 3,45$ Å), ce qui de supposer la présence d'une forte interaction intramoléculaire non covalente entre ces atomes. Les composés **40**, **41**, **45**, **12** et **13** ont des valeurs de distances Se ... N inférieures à la sommes des rayons de Van der Waals de ces atomes, donc de probable fortes interactions intramoléculaires.

Contrairement aux composés **14**, **32**, **33**, **34**, **35** et **36** où les distances Se ... N sont supérieures à la somme des rayons de Van der Waals. Donc les interactions intramoléculaires non covalente entre le ces atomes dans ces composés sont faibles.

Il est à noter que ce travail statistique de recherche d'interactions intramoléculaire stabilisatrice entre un atome de sélénium et un atome d'azote n'est pas satisfaisant. En effet, il s'agit d'une fouille dans une masse très importante de données par des moyens archaïques. La procédure suivie est la suivante :

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1. Recherche d'articles rapportant des études sur des organoséléniums contenant des atomes d'azote.
2. A partir de la lecture des articles sélectionner les organoséléniums contenant des atomes d'azote et pouvant être le siège d'interactions stabilisatrices entre un atome d'azote et un atome de sélénium.
3. Relever les codes dans la base CCDC des composés sélectionnés.
4. Téléchargement des données RX des composés sélectionnés de la base CCDC.
5. Calcul des distances entre les atomes non liés d'azote et de sélénium.

Cette procédure représente un travail humain long et fastidieux qui ne permet pas d'atteindre toujours les composés d'intérêt. Cependant une requête simple permet de rechercher tous les composés contenant un atome de sélénium et un atome d'azote séparés par une distance supérieure à la somme de leurs rayons de valence et inférieure à la somme de leurs rayons de Van der Waals. Ce mode d'exploitation de la base CCDC n'est pas accessible gratuitement et nécessite un abonnement payant. Pour faciliter les future travaux de ce type on s'est proposer de commencer la mise au point d'une base de données propre au laboratoire de modélisation et de méthodes de calcul, contenant principalement les structures RX de composés chimiques. Après la conception et la mise au point de cette base de données, j'ai commencé par saisir les données des composés du tableau 1.2.

Conclusion :

Dans ce chapitre, j'ai donné dans un premier temps, un bref historique sur le sélénium ainsi que sa découverte. Ensuite j'ai présenté quelques propriétés du sélénium et leurs intérêts dans plusieurs domaines. J'ai présenté également les différentes activités biologiques des composés contenant le sélénium.

Dans un deuxième temps j'ai donné la définition des composés organoséléniums et des informations de structures de quelques-uns contenant l'azote. A la fin j'ai présenté une brève analyse des interactions intramoléculaires non covalentes entre le sélénium et l'azote des composés cités. Il a été mentionné des distances entre des atomes non liés de sélénium et d'azote inférieures à la somme de leurs rayons de Van der Waals, ce qui laisse supposer de fortes interactions entre ces deux atomes. Il est donc intéressant de rechercher les causes de ces interactions.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Références :

- [1] Back, T. G. (Ed.). (1999). *Organoselenium chemistry: a practical approach*. OUP Oxford.
- [2] Wohler, F., and Siemens, C., *Ann.Chem.* (1847), 61, 360.
- [3] Werner, E. A., *J. Chem. Soc.* (1890) 57, 283.
- [4] D. N. Jones, D. Mundy, R. D. Whitehouse, *J. Chem.Soc.*, Chem.Comm. (1970) 86–87.
- [5] 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.
- [6] Tanaka, Junji; Mori, Kazuhiko; Maru, Chikako. Seleno-organic compounds for the inhibition of histamine release. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* (2000), 6 pp
- [7] 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.
- [8] Mugesh, G., du Mont, W. W., & Sies, H. (2001). Chemistry of biologically important synthetic organoselenium compounds. *Chemical reviews*, 101(7), 2125-2180.
- [9] Belattar, N., Mechehoud, Y., Benayache, S., Benlabeled, 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.
- [10] 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.
- [11] Tanaka, J., and Daiichi, P., Physiological and pharmacological roles of selenocompounds, *Kikan Kagaku Sosetsu* (1995), 27, 120-31.
- [12] Chun, H., Pu, Z., Huiyuan, L., Zhizhong, J., & Baili, L. (2002). Advance in Organoselenium Compounds used as Pharmaceuticals. *CHEMISTRY-PEKING-*, (3), 162-162.
- [13] Mugesh, G., & Singh, H. B. (2000). Synthetic organoselenium compounds as antioxidants: glutathione peroxidase activity. *Chemical Society Reviews*, 29(5), 347-357.
- [14] a) Cotgreave, I. A., Moldéus, P., Brattsand, R., Hallberg, A., Andersson, C. M., & Engman, L. (1992). α -(Phenylselenenyl) acetophenone derivatives with glutathione

Chapitre 1 : Etude bibliographique

peroxidase-like activity: a comparison with ebselen. *Biochemical pharmacology*, 43(4), 793-802.

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.

[15] 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.

[16] Braga, A. L., Luedtke, D. S., Vargas, F., & Braga, R. C. (2006). Catalytic applications of chiral organoselenium compounds in asymmetric synthesis. *Synlett*, 2006(10), 1453-1466.

[17] Hatfield, D. L. (2001). Introduction to selenium. *Selenium: Its Molecular Biology and Role in Human Health*, 1-4.

[18] Pinsent, J. (1954). The need for selenite and molybdate in the formation of formic dehydrogenase by members of the coli-aerogenes group of bacteria. *Biochemical Journal*, 57(1), 10-16.

[19] Schwarz, K., & Foltz, C. M. (1957). Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. *Journal of the American Chemical Society*, 79(12), 3292-3293.

[20] 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.

[21] 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.

[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.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

- [24] Sies, H. (1989). Metabolism and disposition of ebselen. In *Selenium in biology and medicine* (pp. 153-162). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [25] 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.
- [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.
- [27] 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.
- [28] Furst, A. (1971). *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, Ed. 4, Louis S. Goodman, Alfred Gilman (Eds.), The Macmillan Company, Publishers, New York (1970), MDMD 1794 pp., \$25.00.
- [29] Combs Jr, G. F., & Clark, L. C. (1985). Can dietary selenium modify cancer risk?. *Nutrition reviews*, 43: 325-31.
- [30] Zhu, Z., & Jiang, W. (2008). Selenium in prevention of cancer: evidence and mechanism. *Biomedical research on trace elements*, 19(4), 282-289.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] Shanks, D. (2005). *Design, Synthesis and Evaluation of Catalytic Chalcogenide Antioxidants*. Acta Universitatis Upsaliensis.
- [35] Bernd E. Langner « sélénium et sélénium compose » en encyclopédie d'Ullmann de chimie industrielle, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [36] Reich, H. J., & Yelm, K. E. (1991). Asymmetric induction in the oxidation of [2.2] paracyclophane-substituted selenides. Application of chirality transfer in the selenoxide [2, 3] sigmatropic rearrangement. *The Journal of Organic Chemistry*, 56(19), 5672-5679.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

- [37] Selenium reagents and intermediates. *Organic Synthesis*. Pergamon, Oxford.
- [38] Nakanishi, W., Hayashi, S., Sakaue, A., Ono, G., & Kawada, Y. (1998). Attractive Interaction Caused by the Linear F $\odot\odot\odot$ Se– C Alignment in Naphthalene Peri Positions. *Journal of the American Chemical Society*, 120(15), 3635-3640.
- [39] Wirth, T., Fragale, G., & Spichty, M. (1998). Mechanistic course of the asymmetric methoxyselenenylation reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 120(14), 3376-3381.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 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), 1887-1890.
- [44] Gao, Yu; Wang, Jun; Zhang, Chao-Feng; Xu, Xiang-Hong; Zhang, Mian; Kong, Ling-Yi; (2014). CCDC 940012: Experimental Crystal Structure Determination; Cambridge Crystallographic Data Centre. <http://dx.doi.org/10.5517/CC10K4ZP>.

1. 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 .

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 . 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.

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 :

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

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 :

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

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

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

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 [1].

En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, seule la contribution électronique $\epsilon(R)$ 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 :

$$\psi(r,R) = \psi_R(r) \cdot \Phi(R) \quad (5)$$

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

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

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

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

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

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

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

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

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

qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions 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) :

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

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 biélectronique alors

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

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 [2], 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 polyélectronique 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 [3]. 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 :

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

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 [4] ; 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 chimie quantique

Le 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").

$$F_i(\mathbf{1})\Phi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{1}) \quad (17)$$

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

$$F_i = h(\mathbf{1}) + \sum [j_j(\mathbf{1}) - K_j(\mathbf{1})] \quad (18)$$

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

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

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.

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

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

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

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.

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

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

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-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 $F_i(\mathbf{1})$ 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 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 [5] 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 intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [6]. 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 comportant $2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

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

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 normation 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 variationnel : on minimise l'énergie totale ε par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations :

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

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

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

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

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

Et

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

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

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

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

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 nième degré (où n est le nombre de fonctions de base); ces équations, après transformation orthogonale, deviennent alors :

$$F' C' = C' E' \quad (36)$$

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.

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.

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

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 où 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 composées 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) incluent des orbitales de polarisation par définition. On peut donc ajouter 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 Functionnal 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) [7]. 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 :

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} .

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

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

III.2. Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kahn et Lu Sham [8] 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 $(\mathbf{K.S})V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})]$:

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

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

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 définit par :

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

$T_0[\rho]$ 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 :

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

Par un problème plus simple :

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

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- La résolution 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 [9]. 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 [10,11]. 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.

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 type de fonctionnelles non locales: la fonctionnelle proposée par Becke en 1988 (B88) [12], la fonctionnelle d'échange- corrélation de Perdew et Wang [13] et la fonctionnelle de corrélation LYP [14] de Lee, Yang et Parr.

III.3.3. 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 [15], employée dans nos calculs, et définie de la façon suivante :

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

Le 3 se rapportent aux trois paramètres empiriques a , 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 coeur (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 monoélectroniques [16].

Inspiré par cette approche, Weinhold [17] 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 atomiques naturelles NAO). La seconde étape du processus NBO consiste à orthogonaliser les orbitales NAO. La dernière étape est une recherche d'orbitales naturelles 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 coeur ou de valences (paires libres et liaisons). Les autres orbitales sont ensuite orthogonalisées par blocs bicentriques.

Une analyse perturbative des interactions "donneur-accepteur", appelée "analyse perturbative 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 :

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

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

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 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 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

Chapitre II : Méthodes de chimie quantique

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.

REFERENCES DES :

- [1] Born D., Oppenheimer J.R. *Ann. Phys. Rev.* **1927**, 84, 457.
- [2] Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Philos.*; **1928** ; 24 ; 89 ;
Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Philos.*; **1928** ; 24; 426.
- [3] Pauli W. *Phys. Rev.* **1940**, 58, 719.
- [4] (a) Slater J.C. *Phys. Rev.* **1930**, 48, 35.
(b) Slater J.C. *Adv. Quantum Chem.* **1972**, 6, 1.
- [5] (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.
- [6] Roothaan C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* (1964), 136, B864.
- [8] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev, A*(1965),1133, 140.
- [9] D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* (1980). 45, 566.
- [10] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics* , (1989).61, 689 .
- [11] 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).
- [12] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour », *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098-3100.
- [13] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, « Development of the Colle-Savetti correlationenergy formula into a functional of the electron density », *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785-789.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865-3868.
- [15] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.
- [16] 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.
- [17] Weinhold F, Carpenter JE. In *The Structure of Small Molecules and Ions* ; R.Naaman and Z.Vager, Eds. ; Springer US, 1989: 227.

Chapitre 3

La base de données

3.1 Introduction

L'objectif du développement de notre base de données est mettre à la disposition des chercheurs de l'équipe de chimie du laboratoire de modélisation et de méthodes de calcul un outil permettant d'accéder de manière satisfaisante et rapidement à des informations structurales recherchées de composés chimiques. la construction de notre BDD se fait en plusieurs étapes : la conception, le passage au modèle logique de données et l'implémentation.

3.2 La conception de la BDD

Notre BDD permettra de rechercher des composés chimiques ayant des caractéristiques structurales bien déterminées, comme la recherche de composés organosélénium contenant des atomes d'azote et présentant des distance entre un atome d'azote et un atome de sélénium inférieur à la somme de leurs rayon de Vander Waals. Pour atteindre ces objectifs notre BDD sera, au fur et à mesure de son exploitation, complétée par des données tirées du site Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)¹.

La conception de Notre BDD est réalisée à travers l'extraction des entités et des associations du problème traité.

L'analyse du problème selon le modèle Entité/Association nous a données de deux entités et une association.

3.2.1 Les entités

On a deux entités :

Elément-chimique : représente les propriétés chimiques de chaque atome.

Composé-chimique : représente une substance chimique pure de composée d'au moins deux atomes d'un ou plusieurs éléments chimiques différents.

3.2.2 L'association

On a une seule association qui relie les deux entités précédente comme suit :

Se-combiner-en : représente la combinaison des atomes des différents éléments chimiques dans un composé chimique. Le sens correct de la lecture de cette association est indiqué par le symbole >. Qui indique que les éléments chimique se combinent en un composé chimique.

3.2.3 Les propriétés

Chaque entité c'est l'agrégation de plusieurs propriétés ou attributs. Dans notre cas, les propriétés caractérisent les entités ainsi que l'association comme suit :

1. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>

L'entité Elément chimique

les propriétés qui caractérisent cette entité sont comme suit :

Num-atomique : représente le numéro atomique de l'élément chimique (nombre d'électrons du noyau ou Z).

Symbole-chimique : le symbole de l'élément chimique.

Nom : représente le nom de chaque élément chimique.

Masse-atomique : la masse atomique relative ou celle de les isotope le plus stable

Groupe : groupe de l'élément chimique (IA, IIA, IIIA, IB, IIB, IIIB ...etc).

Période : la période de l'élément chimique (1, 2, 3, ..., 7).

Etat : l'état de l'élément dans les conditions normales (gaz, solide, liquide).

famille : la famille de l'élément chimique (alcalin, alcalino-terreux, halogène, ... etc).

L'entité Composé chimique

les propriétés qui caractérisent cette entité sont comme suit :

Code-ccdc : représente le code numérique international du site Cambridge Crystallographic Data Centre.

Formule-brute : représente la formule brute du composé chimique. La formule brute peut être la même pour plusieurs composés chimiques.

Nom : représente le nom UIPAC du composé chimique.

Code-alphabétique : c'est le code alphabétique internationale du composé chimique donné par le site Cambridge Crystallographic Data Centre.

L'association se-combiner-en

les propriétés qui caractérisent cette association sont comme suit :

Indice : représente l'indice des atomes qui composent le composé chimique. Il permet de distinguer les atomes de même élément chimique.

(X,Y,Z) : sont les coordonnées spatiales de chaque atome dans le composé chimique suivant les trois axes.

3.2.4 Le modèle conceptuel de données

Le diagramme du modèle conceptuel de données de notre BDD est donné par la Figure ??.

Il est à noter que le MCD nécessite des éclaircissements quand aux cardinalités, identifiants et le sens de lecture de l'association.

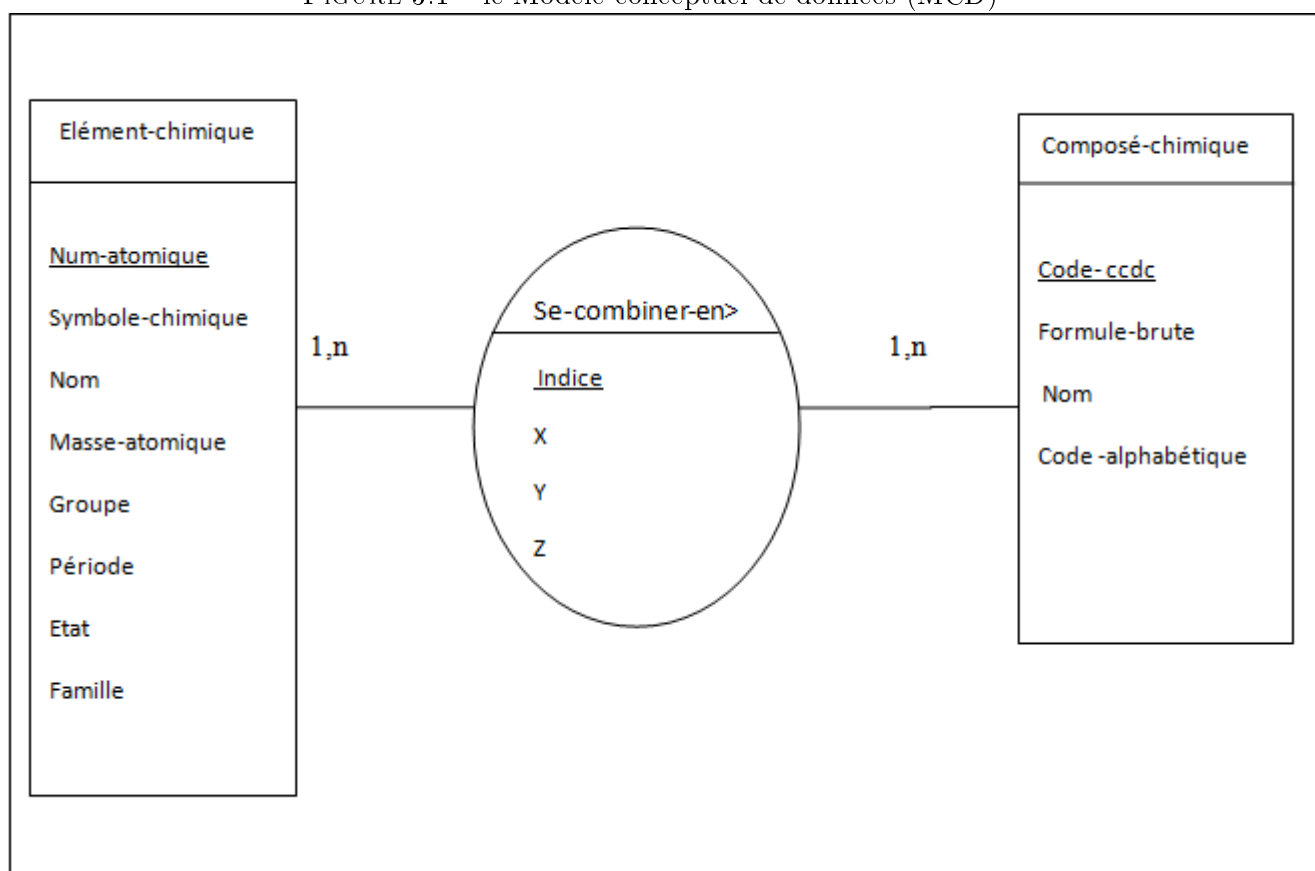
cardinalités

Les deux cardinalités de l'association se-combiner-en sont caractérisé par $1, n$. La lecture de ces cardinalités est donné comme suit :

Element-chimique —(se-combiner-en)— $1, n$ —[Composé-chimique] : signifie que tout élément chimique se combine dans au moins un ou plusieurs composés chimiques.

Element-chimique — $1, n$ —(se-combiner-en)—[Composé-chimique] : signifie que tout composé chimique combine au moins un ou plusieurs éléments chimiques.

FIGURE 3.1 – le Modèle conceptuel de données (MCD)



Identifiant

L'identifiant d'un type d'entité dans le modèle E/A doit distinguer entre les entités représentées. Il peut renfermer plusieurs ou tout les propriétés de l'entité. De préférence les propriétés condensées et facile à retenir par les utilisateurs sont les plus utilisées.

Pour les entités de notre BDD, on a opté pour les propriétés numériques. Pour l'entité Élément-chimique on a choisi la propriété Num-atomique. Alors que pour l'entité Composé-chimique on a opté pour la propriété Code-ccdc.

Pour l'association se-combiner-en l'identifiant se compose de : la propriété Indice concaténer au deux identifiants des entités en y participent (Num-atomique et Code-ccdc).

La lecture de l'association

Il est à noter aussi que l'association se-combiner-en se lit de gauche vers la droite de notre MCD.

Le sens inverse de la lecture de l'association donne lieu à un nouveau intitulé de l'association qui est : <se-composer-de.

3.3 Modèle logique de données

Le modèle logique de données (MLD) est extrait de l'application des règles de passages sur le MCD. Le MLD s'exprime dans un formalisme qui influe sur le choix du futur système de gestion de base de données(SGBD). Dans notre cas, le formalisme choisi est le modèle relationnel. Ce qui en découle, le schéma obtenu après transformations est un schéma relationnel.

Les règles de transformations utilisées sont comme suit :

- toute entité devient une relation,
- les propriétés de l'entité deviennent les attributs de la relation,
- l'identifiant de l'entité devient clé primaire de la relation,
- l'association plusieurs-plusieurs (1,n-1,n) devient une relation,
- les propriétés de l'association plusieurs-plusieurs deviennent les attributs de la relation,
- la clé primaire de la relation plusieurs-plusieurs est la combinaison des clés primaires de relation lui est en association.

Schéma relationnel

L'application des règles de transformations vers le MLD nous ont conduit au résultat suivant : on a un schéma relationnel de trois relations comme suit :

- Élément-chimique(Num – atomique, Symbole, Nom, Masse-atomique, Groupe, Période, Etat, Famille),
- Composé-chimique(Code – ccdc, Formule-brute, Nom, Code-alphabétique),
- Se-combiner-en(Num – atomique, Code – ccdc, Indice, X, Y, Z).

3.4 L'implémentation de la base de données

La saisie des données chimiques dans la base

Après la création de la BDD sous le SGBD MYSQL ainsi que les différent tables de notre modèle physique de données on procède à la saisie des données chimiques dans la BDD.

On a rempli les différent tables en procédant de la manière suivante :

- en sous qui concerne les deux tables Élément-chimique (12 tuples) et Compose-chimique (45 tuples), la saisie des données a été faite manuellement ligne par ligne
- en sous qui concerne la table se-combiner-en (2383 tuples), la saisie des données se faisait d'une façon semi automatique.

La méthode qui utilisent pour l'insertion des données c'est :

insert into nom-table values(valeur-col1, valeur-col2, valeur-col3,...)

Les autres méthodes qui en peuvent utiliser dans manipuler les données : update pour mise à jour ,alter pour modifie, drop pour supprimer ,select pour sélectionner les colonnes.

3.4.1 Les structures des tables

Nous avons trois relations et on peut d'écrire et afficher la structure de chaque table.

D'écrire la structure d'une table par la méthode : describe nom de la table.

On trouve les exemples de notre tables :

Table élément-chimique

```
mysql> describe element_chimique;
```

Field	Type	Null	Key	Default	Extra
Num_atomique	tinyint(3) unsigned	NO	PRI	0	
Nom	varchar(20)	YES		NULL	
Symbole_chimique	varchar(4)	YES		NULL	
Masse_molaire	float unsigned	YES		NULL	
Groupe	varchar(7)	YES		NULL	
Periode	tinyint(1) unsigned	YES		NULL	
Etat	varchar(10)	YES		NULL	
Metal_nonmetal	varchar(10)	YES		NULL	

8 rows in set (0.07 sec)

Table composé-chimique

```
mysql> describe compose_chimique;
```

Field	Type	Null	Key	Default	Extra
Nom	varchar(100)	YES		NULL	
Formule_brute	varchar(20)	YES		NULL	
Code_ccdc	mediumint(7) unsigned	NO	PRI	0	
Code_alphabétique	varchar(10)	YES		NULL	

4 rows in set (0.04 sec)

Table se-combine-en

```
mysql> describe se_combine_en;
```

Field	Type	Null	Key	Default	Extra
Num_atomique	tinyint(3) unsigned	NO	PRI	0	
Code_ccdc	mediumint(7) unsigned	NO	PRI	0	
Indice	tinyint(3) unsigned	NO	PRI	NULL	
X	float	YES		NULL	
Y	float	YES		NULL	
Z	float	YES		NULL	

6 rows in set (0.01 sec)

D'après la base CCDC les fichiers sont des fichiers RX(Crystallographic Information File), nous avons utilisé le logiciel Mercury pour transformer le fichier RX en fichier avec l'extension(.mol). En suite nous avons utilisé le Gausview pour obtenir un fichier inpute (.gjf).

Et on peut ouvrir avec le programme editplus ou Notepad++.

Exemple on a : le fichier out de le composé chimique de code alphabétique HOCDIM.

Avant le transformation le composé a une extension.chk, et après le transformation le fichier a de l'extension .sql

En va rechercher les symboles chimique par leurs numéro atomique par Ctrl+la bouton F ou H, en ajout les indices des atomes, et en oublies pas la méthode insert into se-combine-en valeurs avant le numéro-atomique de le composé comme l'exemple suivant :

```
insert into se-combine-en values( 34,102795,1,0.00000000, 0.00000000, 0.00000000);
```



```

insert into se-combine-en values( 17,102795,2,0.00000000, 0.00000000, 2.48211390);
insert into se-combine-en values( 8,102795,3, 1.61562243, 0.00000000,-3.74980574);
insert into se-combine-en values( 7,102795,4, 0.17693177, 0.00762047,-2.04443793);
insert into se-combine-en values( 6,102795,5, 1.91783247,-0.01142103,-0.12400348);
insert into se-combine-en values( 6,102795,6, 2.81103233,-0.02148671, 0.94536340);
insert into se-combine-en values( 1,102795,7, 2.48047860,-0.07546820, 1.82288652);
insert into se-combine-en values( 6,102795,8, 4.17715071,-0.01478857, 0.68650207);
insert into se-combine-en values( 1,102795,9, 4.83154996,-0.02723532, 1.41997115);
insert into se-combine-en values( 6,102795,10, 4.67183806, 0.01566650,-0.61573983);
insert into se-combine-en values( 1,102795,11, 5.52470684, 0.04044713,-0.77740959);
insert into se-combine-en values( 6,102795,12, 3.80153382, 0.01699754,-1.67941226);
insert into se-combine-en values( 1,102795,13, 4.11681131,-0.04943688,-2.50519734);
insert into se-combine-en values( 6,102795,14, 2.42778351, 0.00561927,-1.43641757);
insert into se-combine-en values( 6,102795,15, 1.39797339,-0.00186440,-2.43673124);
insert into se-combine-en values( 6,102795,16, 0.28718995,-0.06885043,-4.36746950);
insert into se-combine-en values( 1,102795,17, 0.15757813,-1.16311756,-4.94356981);
insert into se-combine-en values( 1,102795,18, 0.25691335, 0.59825930,-4.90091330);
insert into se-combine-en values( 6,102795,19,-0.74301927, 0.03858691,-3.21850597);
insert into se-combine-en values( 6,102795,20,-1.51941860, 1.35761451,-3.20195524);
insert into se-combine-en values( 1,102795,21,-2.09711913, 1.37221056,-2.35250525);
insert into se-combine-en values( 1,102795,22,-2.07012079, 1.35193030,-3.99447419);
insert into se-combine-en values( 1,102795,23,-0.86046631, 2.08071142,-3.47662454);
insert into se-combine-en values( 6,102795,24,-1.67719204,-1.14453722,-3.18714236);
insert into se-combine-en values( 1,102795,25,-2.31688603,-1.01424619,-2.38802866);
insert into se-combine-en values( 1,102795,26,-1.13703617,-2.01751464,-3.15428370);
insert into se-combine-en values( 1,102795,27,-2.22264228,-1.16440223,-3.91651210);
on y retourne à le MYSQL et saisie le programme par :source "le nom de fichier" comme suit :
source d :/hocdim.sql

```

3.4.2 Des exemples des structures

Pour afficher le contenu de chaque table en trouve la méthode de sélectionner toutes les colonnes de chaque table comme suit : `select* from "nom-de-table"`

Table élément-chimique

```

mysql> select* from element_chimique;
+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
| Num_atomique | Nom          | Symbole_chimique | Masse_molaire | Groupe | Periode | Etat  |
+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
| 1            | hydrogen    | H                | 1.00797       | IA     | 0       | gaz   |
| 6            | carbone     | C                | 12.0106       | IUB    | 1       | soli  |
| 7            | azote       | N                | 14.0069       | UB     | 1       | gaz   |
| 8            | oxygene     | O                | 15.9994       | UIB    | 1       | gaz   |
| 9            | fluor       | F                | 35.4515       | UIIB   | 1       | soli  |
| 15           | phosphore   | P                | 30.9737       | UB     | 1       | soli  |
| 16           | soufre      | S                | 32.0675       | UIB    | 1       | soli  |
| 17           | chlore      | Cl               | 45.15         | UIIB   | 1       | soli  |
| 34           | sélénium    | Se               | 78.971        | UIB    | 1       | soli  |
| 35           | brome       | Br               | 79.904        | UIIB   | 1       | soli  |
| 53           | iode        | I                | 126.904       | UIIB   | 1       | soli  |
+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
11 rows in set (0.10 sec)

```

Table composé-chimique

```
mysql> select* from compose_chimique;
+-----+
| Nom
```

```
| <2-(4,4-dimethyl-2-oxazoliny)phenyl>selanyl chloride
| <2-(4,4-dimethyl-2-oxazoliny)phenyl>selanyl bromide
| <2-(4,4-dimethyl-2-oxazoliny)phenyl>selanyl iodide
| 2-(4,4-dimethyl-2-oxazoliny)phenyl benzyl selenide
| a,a-bis(2-(4,4-dimethyl-2-oxazoliny)phenylselanyl)-m-xylene
| 1,2-bis(2-(4,4-dimethyloxazolin-2-yl)phenyl)diselenide
| 1,2-bis(8-(dimethylamino)naphthyl)-di-selenium
| 8,8-dimethyl-7-(diphenyldithiophosphinato)-7,8-selenazabicyclo(4.3.0)nona-1(6),2,4-tr
| bis(3-(4,5-dihydro-4,4-dimethyl-1,3-oxazol-2-yl)-4-(3,5-dimethylphenyl)naphth-2-yl) d
| bis(2-(2-oxazoliny)phenyl)diselenide
| (s)-chloro-(2-(4-morpholinyl)phenyl)selenide
| (r)-iodo-(2-(4-methylpiperazinyl)phenyl)selenide
| (rn1,sn3)-bis(2-(4-methylpiperazinyl)phenyl)diselenide
| 2,2-(1,2-diselanediy)l)-bis(n,n-diisopropylbenzamide)
| (rn1,sn2)-bis(2-(4-morpholinyl)phenyl)diselenide
| 2,2-(1,2-diselanediy)l)-bis(n-phenylbenzamide)
| 2,2-(1,2-diselanediy)l)-bis(n-(1-hydroxy-2-methyl-2-propanyl)benzamide)
| 2,2-diselane-1,2-diylbis(3-(trifluoromethyl)pyridine)
| 2,2-(1,2-diselanediy)l)-bis(n,n-dimethylbenzamide)
| 2,2-diselenobisnicotinic acid dimethylsulfoxide solvate
| 2,2-diselenobisnicotinic acid di-t-butyl ester
| 2,2-(diselane-1,2-diyl)dinicotinamide n,n-dimethylformamide solvate
| n,n-(diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenemethylene))bis(n-ethylethanamine
| n,n-(diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenemethylylidene))bis(1-phenylmethanamine)
| dimethyl 2,2-(diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenecarbonylimino))dipropanoate
| dimethyl 2,2-(diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenecarbonylimino))dipropanoate
| bis(2-aminophenyl) diselenide
| 1,1-(diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenemethylene))dipiperidine
| 8,8-diselane-1,2-diylbis(2-phenylquinoline)
| 2,2-diselane-1,2-diylbis(n-phenylnicotinamide) dimethyl sulfoxide solvate
| n,n-(diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenemethylylidene))dianiline
| n,n-(diselane-1,2-diylbis(2,1-phenylenemethylylidene))bis(4-bromoaniline
| n-(naphtho[1,8-cd][1,2]diselenol-3-ylmethyl)ethanamine
| bis(2-(triphenylmethylamino)phenyl)diselane acetonitrile solvate
| n-allyl-2-((2-(allylcarbamoyl)-4-nitrophenyl)diselanyl)-5-nitrobenzamide
| tetraethyl 6,6-diselane-1,2-diylbis(2-bromo-5-hydroxypyridine-3,4-dicarboxylate)
| 2-((2-(di-isopropylcarbamoyl)phenyl)diselanyl)-n,n-diisopropylbenzamide
| 2-((2-(dimethylcarbamoyl)phenyl)diselanyl)-n,n-dimethylbenzamide
| 2,2-diselane-1,2-diylbis(n-(pyridin-2-ylmethyl)benzamide)
| bis(2-amino-5-benzoylphenyl)diselenide
| bis(p-tolueneazo-p-tol-3-yl)-diselenide
| bis(2-(dimethylaminomethyl)phenyl) diselinede
| 2,2-diselane-1,2-diyl)dinicotinic acid n,n-dimethylformamide solvate
| 2,2-(diselane-1,2-diyl)bis(n,n-dimethylpyridine-3-carboxamide)
| 2,2-(diselane-1,2-diyl)dianilinium dichloride
```

```
45 rows in set (0.08 sec)
```

Table se-combine-en

```
mysql> select* from se_combine_en;
```

Num_atomique	Code_ccdc	Indice	X	Y	Z
34	229425	1	0	0	0
34	229425	2	0	0	2.34299
8	229425	3	1.7396	0	-4.14286
8	229425	4	-0.475648	-2.08574	6.3246
7	229425	5	0.015116	0.14039	-2.71163
7	229425	6	-0.500839	-0.251817	5.04627
6	229425	7	1.88098	0.0619963	-0.452171
6	229425	8	2.85432	0.0914931	0.542769
1	229425	9	2.60263	0.079363	1.43872
6	229425	10	4.19067	0.139826	0.204216
1	229425	11	4.83855	0.151196	0.87066
6	229425	12	4.56826	0.170658	-1.12324
1	229425	13	5.46969	0.217989	-1.34657
6	229425	14	3.61821	0.132023	-2.11918
1	229425	15	3.87919	0.136879	-3.01188
6	229425	16	2.26464	0.0863223	-1.79072
6	229425	17	1.26873	0.0935667	-2.8431
6	229425	18	0.50203	0.0256103	-4.98482
1	229425	19	0.493673	0.808483	-5.55842
1	229425	20	0.448606	-0.768267	-5.54063
6	229425	21	-0.607627	0.0689811	-4.04097
1	229425	22	-1.15557	-0.727542	-4.12022
1	229425	23	-1.16352	0.847161	-4.20196
6	229425	24	0.405062	-1.8514	2.72598
6	229425	25	0.838622	-2.72526	1.75651
1	229425	25	0.930163	-2.41435	0.886475
6	229425	27	1.14497	-4.04875	2.02344
1	229425	28	1.46348	-4.60957	1.35234
6	229425	29	0.96118	-4.52616	3.34403
1	229425	30	1.13256	-5.41775	3.54411
6	229425	31	0.53542	-3.6867	4.31513
1	229425	32	0.450638	-4.00973	5.18334
1	182772	33	1.77003	1.30331	7.04040
1	182772	35	-0.158696	2.60982	8.0138
1	182772	36	-1.37734	3.17113	6.12597
1	182772	37	-0.62087	2.50631	4.04427
1	182772	38	-0.130238	2.7965	1.54389
1	182772	39	0.19367	4.83582	0.460747
1	182772	40	2.3338	5.80968	0.340879
1	182772	41	4.09777	4.78753	1.4119
1	182772	42	3.85023	2.68724	2.48395
1	182772	43	-1.08061	-2.12573	-2.11377
1	182772	44	-1.39447	-1.41086	-3.53664
1	182772	45	-2.08552	-0.880973	-2.2057
1	182772	46	-0.552444	0.896557	-3.98622
1	182772	47	0.275356	1.67623	-2.76728
1	182772	48	-1.32099	1.43021	-2.6554

2383 rows in set (0.08 sec)

3.4.3 Des exemples a partir de la BDD

dans cette section nous presentons des exemples simples sur notre BDD.

Premier exemple

Quels sont les composés chimiques contenant au moins un atome de sélénium ou atome d'azote ?

La requête en algèbre relationnel Les opérations de l'algèbre relationnelle qui réalisent cette requête sont données comme suit :

1. $R1 = \text{Elément-chimique} \bowtie_{\text{Num_atomique}=\text{Num_atomique}} \text{Se-combine-en} \bowtie_{\text{Code_ccdc}=\text{Code_ccdc}} \text{Compose-chimique}$,
2. $R2 = \sigma_{\text{element_chimique.Nom} = \text{"sélénium"} \text{ ou } \text{element_chimique.Nom} = \text{"azote"}} (R1)$,
3. $R3 = \prod \text{Formule_brute, compose_chimique.Nom} (R2)$.

La requête en SQL Le code source de la requete est donné comme suit :

```
select distinct cc.Formule_brute from((((se_combine_en as a1 join se_combine_en as a2 on
a1.Code_ccdc=a2.Code_ccdc )join compose_chimique as cc on cc.Code_ccdc=a1.Code_ccdc)join
element_chimique as ec1 on ec1.Num_atomique=a1.Num_atomique) join element_chimique as ec2
on ec2.Num_atomique=a2.Num_atomique) where ec1.Nom='sélénium' and ec2.Nom='azote';
```

Résultat de la requête Le résultat de la requête est donné par la figure suivante :

```

+-----+
| Formule_brute |
+-----+
| C18H16N2O2Se2 |
| C28H24N2Se2   |
| C26H20N2Se2   |
| C26H28N2Br2Se2 |
| C28H26N4Se2   |
| C18H21N2Se2   |
| C22H32N2Se2   |
| C24H23N2Se2   |
| C22H28N2O2Se2 |
| C24H34N4Se2   |
| C11H14NOClSe  |
| C12H17N2SeI   |
| C46H44N2O2Se2 |
| C24H24N4Se4   |
| C30H20N2Se2   |
| C26H20N2O2Se2 |
| C50H40N2Se2   |
| C22H24N2O6Se2 |
| C12H14N2ClSe2 |
| C22H24N2O2Se2 |
| C24H32N2Se2   |
| C20H24N2O4Se2 |
| C25H17N4O2S2Se2 |
| C14H14N2S05Se2 |
| C15H16N2O5Se2 |
| C30H34N9O6Se4 |
| C16H18N4O2Se2 |
| C26H26N2Se4   |
| C12H6N2P6Se2  |
| C50H44N2O10Se2Br2 |
| C18H20N2O2Se2 |
| C26H36N2O2Se2 |
| C22H24N2O5Se2 |
| C26H22N4O2Se2 |
| C20H18O6N4Se2 |
| C11H12NOClSe  |
| C11H12NOSeBr  |
| C11H12NOSeI   |
| C18H19NOSe    |
| C30H32N2O2Se2 |
| C21H22NPS2Se  |
+-----+
41 rows in set (1.32 sec)
```

Deuxième exemple

Quels sont les composés chimiques contenant au moins un atome de sélénium et un atome d'azote avec une distance entre les deux moins de 3Å ?

Requête en algèbre relationnel Les opérations de l'algèbre relationnelle qui réalisent cette requête sont données comme suit :

1. $R1 = \text{Elément-chimique} \bowtie_{\text{Num-atomique}=\text{Num-atomique}} \text{Se-combine-en} \bowtie_{\text{Code-ccdc}=\text{Code-ccdc}} \text{Se-combine-en} \bowtie_{\text{Num-atomique}=\text{Num-atomique}} \text{Elément-chimique} \bowtie_{\text{Code-ccdc}=\text{Code-ccdc}} \text{Compose-chimique}$,
2. $R2 = \sigma_{\text{Elment-chimique.Nom1}=\text{"slnium"} \text{ et Elment-chimique.Nom2}=\text{"Azote"} \text{ et } \text{sqrt}(\text{power}(X2-X1,2)+\text{power}(Y2-Y1,2)+\text{power}(Z2-Z1,2)) < 3} (R1)$,
3. $R3 = \Pi \text{Compose-chimique.Formule-brute, Compose-chimique.Nom} (R2)$.

La requête en SQL le code source de la requête est donné comme suit :

```
select cc.Formule_brute, sqrt(power((s2.X)-(s1.X),2) + power((s2.Y)-(s1.Y),2) + power((s2.Z)-(s1.Z),2)) as distance_selenium_azote from ((( element_chimique as e1 join se_combine_en as s1 on e1.Num_atomique = s1.Num_atomique)join se_combine_en as s2 on s1.Code_ccdc = s2.Code_ccdc)join element_chimique as e2 on s2.Num_atomique = e2.Num_atomique)join compose_chimique as cc on s2.Code_ccdc = cc.Code_ccdc ) where (e1.Nom='selenium') and (e2.Nom='azote') and sqrt(power((s2.X)-(s1.X),2) + power((s2.Y)-(s1.Y),2) + power((s2.Z)-(s1.Z),2))<3 ;
```

Résultat de la requête Une partie du résultat de la requête est donné par la figure suivante :

```
mysql> source d:\distance2.sql
```

Formule_brute	distance_selenium_azote
C18H16N2O2Se2	2.715303974772468
C18H16N2O2Se2	2.7607922296019918
C28H24N2Se2	2.794701364041348
C28H24N2Se2	2.650296422672849
C26H20N2Se2	2.7198888964427153
C26H20N2Se2	2.733626146413214
C26H28N2Br2Se2	2.686771462801753
C26H28N2Br2Se2	2.7170841913862405
C28H26N4Se2	2.6048068179290254
C28H26N4Se2	2.6795485905975074
C18H21N2Se2	2.856374458118387
C22H32N2Se2	2.7129439694926707
C24H23N2Se2	2.652166262277661
C24H23N2Se2	2.6296290761690218
C22H28N2O2Se2	2.812647440487921
C22H28N2O2Se2	2.824933086218206
C24H34N4Se2	2.7387736283878756
C11H14NOC1Se	2.2041682774193543
C12H17N2SeI	2.2818873461547473
C46H44N2O2Se2	2.9758268908998557
C30H20N2Se2	2.863640069961548
C30H20N2Se2	2.8635534429392013
C22H24N2O2Se2	2.8198881695308615
C22H24N2O2Se2	2.705017030275205
C24H32N2Se2	2.8220601081848145
C24H32N2Se2	2.8220175698896504
C20H24N2O4Se2	2.7823400497436523
C20H24N2O4Se2	2.860700216136566
C20H24N2O4Se2	2.860736958722114
C20H24N2O4Se2	2.782319964665342
C25H17N4O2S2Se2	2.7701848863173484
C25H17N4O2S2Se2	2.88741039811504
C25H17N4O2S2Se2	2.8873507865715253
C25H17N4O2S2Se2	2.7701253897083498
C14H14N2S05Se2	2.7853000164031982
C14H14N2S05Se2	2.8744324156273553
C14H14N2S05Se2	2.8744298420717302
C14H14N2S05Se2	2.7852960228919983

3.5 Conclusion

La base de données créée dans notre travail n'est pas achevée ainsi que la structure et le contenu. Elle n'est pas complète structurellement complète parce qu'elle ne contient pas toutes les propriétés de l'information chimique. ainsi qu'elle n'est pas complète en contenu parce qu'elle contient un sous ensemble des données chimiques. La BDD actuelle se veut comme un embryon à développer dans les futurs sujets de mémoires de Master.

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramolécumaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivées R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

I- Introduction :

Les composés organosélénium ayant des interactions Se ... N attirent actuellement un intérêt significatif car ces interactions 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 l'interaction Se ... N ainsi que des facteurs affectant ces interactions est d'une grande importance pour comprendre le processus biochimique et catalytique.

Pour comprendre comment divers substituants d'azote modulent la force des interactions non liées Se ... N, nous avons réalisé des études théoriques sur des composés organosélénium ayant trois types différents de substituants (Figure 4.1):

- 1) un groupe amino tertiaire ayant un azote hybridé sp^3 (**45**)
- 2) un groupe oxazoline ayant un atome d'azote hybridé sp^2 (**39**, **40** et **42**)
- 3) un groupe morpholine ayant un azote hybridé sp^3 (**12**)

Dans le composé **45**, le groupe N, N-diméthylamino flexible permet à l'atome d'azote d'interagir avec le sélénium pour former un cycle à cinq chaînons. Le cycle oxazoline rigide des composés (**39**, **40** et **42**) facilite une interaction efficace entre les atomes d'azote et le sélénium. La double liaison C = N et l'atome d'oxygène du cycle peuvent également contribuer à l'interaction Se ... N.

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.

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramoléculaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivées R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

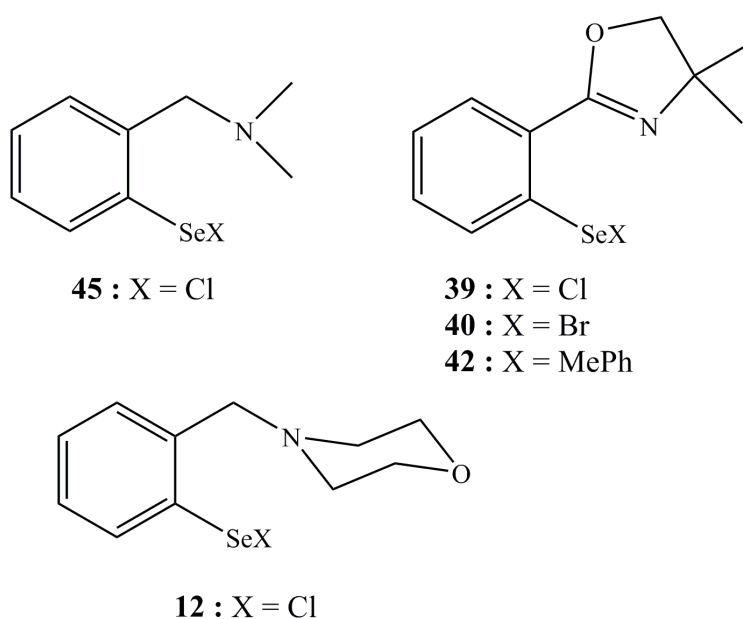


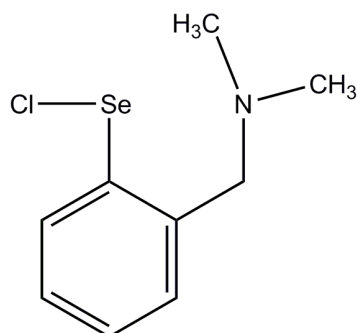
Figure 4.1 : Modèles des composés organosélénium ayant différents substituant azotés.

**II- Interaction Se...N dans la molécule 2-
((diméthylamino)méthyle)phényle hypochlorosénoite (45) :**

Dans les composés **45**, le groupe N, N-diméthylamino flexible permet à l'atome d'azote d'interagir avec le sélénium pour former un cycle à cinq chaînons. Afin d'estimer la force d'interaction N....Se-Cl et de comprendre la nature de ces interactions non liées ainsi que d'étudier la structure électronique autour du sélénium, nous avons effectué des optimisations des géométries libre sur la molécule **45**. Ces calculs d'optimisations ont été effectués en utilisant des méthode quanto-chimiques : HF, MP2 et DFT/B3LYP avec les bases 6-31G, 6-31G(d,p) et 6-31++G(d,p). Nous avons également utilisé des bases augmentées (cc-pvdz, cc-pvtz, aug-cc-pvdz et aug-cc-pvtz) pour les méthodes MP2 et DFT/B3LYP. Pour voir l'effet de la distance (position) entre l'azote et le sélénium sur la stabilité de la molécule, nous avons réalisé un scan (optimisation de géométrie non libre) par rapport à un angle dièdre. Il s'agit de l'angle de rotation de la liaison C-N autour de la liaison C-C. Il représente l'angle dièdre $D(N_{16}-C_{13}-C_5-C_4)$ (voir la Figure 4.2). Nous avons fait varier cet angle par un pas de 10° à partir de 180° jusqu'à 0° . Pour chaque point du scan une optimisation de géométrie libre en maintenant l'angle dièdre constant est effectuée en

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramoléculaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivés R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

utilisant le niveau HF/6-31G. Une comparaison entre quelques paramètres géométriques de la structure optimisée de cette molécule déterminés théoriquement et ceux obtenus par diffraction des rayons X à été également effectué. Les calculs ont été effectués à l'aide du programme Gaussian09. Les modèles moléculaires ont été construits et visualisés en utilisant l'interface graphique Gaussview.



2-((diméthylamino)méthyle)phényle hypochlorosénoite

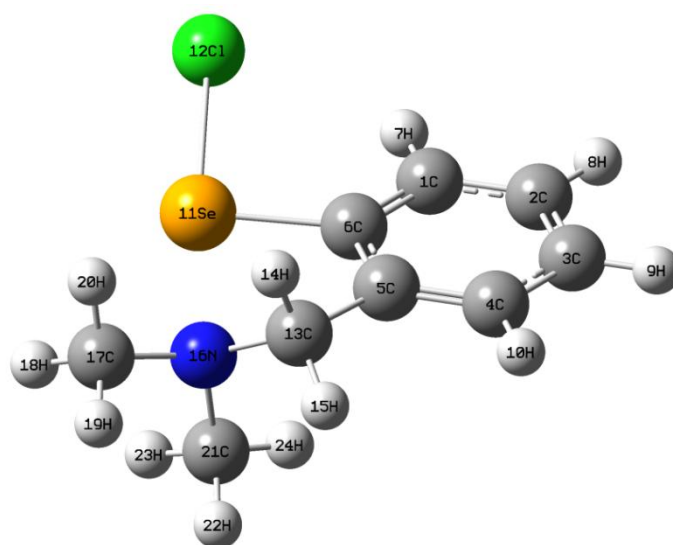


Figure 4.2 : Géométrie optimisé de la molécule 2-((diméthylamino)méthyle)phényle hypochlorosénoite (**45**)

II-1- Géométrie optimale :

Les énergies des conformations les plus stables, obtenues par des optimisations libres de géométrie à différents niveaux de calcul, de la molécule 2-((diméthylamino)méthyle)phényle hypochlorosénoite sont illustrés dans le Tableau 4.1.

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramoléculaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivés R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

Ce tableau regroupe également quelques paramètres structuraux de ces conformations à côté de ceux obtenus par diffraction des rayons X³.

Tableau 4.1 : Quelques paramètres géométriques et énergie optimale de la molécule 2-((diméthylamino)méthyle)phényle hypochloroselenoite (**45**) issus des calculs de chimie quantique à différents niveaux :

Méthode		Energies(Hartree)	D(Se-Cl) Å	D(N-Se) Å	D(Cl-Se-N) °
RX¹		/	2.432	2.191	178.4
HF	6-31G	-3258.926587	2.519	2.215	175.3
	6-31G(d,p)	-3259.325285	2.249	2.473	174.2
	6-31++G(d,p)	-3259.370198	2.243	2.495	174.4
MP2	6-31G	-3259.943107	2.548	2.223	174.2
	6-31G(d,p)	-3260.978019	2.294	2.303	174.1
	6-31++G(d,p)	-3261.043516	2.305	2.283	173.9
	cc-pvdz	-3263.245391	2.299	2.349	173.8
	cc-pvtz	-3263.883953	2.276	2.303	173.8
	aug-cc-pvdz	-3263.357247	2.340	2.269	173.4
	aug-cc-pvtz	-3263.935141	2.294	2.261	173.6
B3LYP	6-31G	-3264.200850	2.524	2.268	175.5
	6-31G(d,p)	-3264.544950	2.326	2.369	176.3
	6-31++G(d,p)	-3264.594227	2.334	2.357	176.4
	cc-pvdz	-3266.735933	2.323	2.441	175.7
	aug-cc-pvdz	-3266.766641	2.330	2.418	175.9
	cc-pvtz	-3266.95372	2.303	2.445	175.9
	aug-cc-pvtz	-3266.95557	2.307	2.436	175.8

Il apparait que la structure de la molécule étudiée n'est pas plane (les angles dièdres $D(X-Se-C-C_{Ar}) = 162^\circ$ et $D(N-C-C-C_{Se}) = -35^\circ$).

³ Iwaoka, M., & Tomoda, S. (1995). Structural Characterization of areneselenenyl chloride stabilized by the stereoelectronic Effect of an intramolecular nitrogen atom. *The Journal of Organic Chemistry*, 60(16), 5299-5302.

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramolécumaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivées R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

Nous avons réalisé une comparaison entre les paramètres géométriques obtenus théoriquement et ceux obtenus par diffraction des rayons X. Il apparaît de façon significative que les valeurs des distances Se–Cl et Se...N ainsi que l'angle de valence (Cl-Se-N) obtenues théoriquement sont en parfait accord avec les données expérimentales. Cependant la méthode HF avec la base 6-31G nous a donné des valeurs de distance les plus proches par rapport à celles de RX. On observe également que la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31++G(d,p) estime l'angle de valence assez bien, puisque la valeur théorique est très proches par rapport à celle de l'expérience. Les valeurs des paramètres géométriques obtenues par les méthodes HF, B3LYP et MP2 sont très proches.

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

D'après les résultats des paramètres géométriques (Se–Cl, Se–N et Cl-Se-N) présentés dans le tableau 4.1, on constate que les valeurs obtenues par la méthode HF sont inférieures à celles obtenues par les méthodes MP2 et DFT. Alors que la méthode DFT suggère que les valeurs de ces paramètres sont les plus élevées.

Au niveau de la méthode HF, l'ajout des orbitales de polarisations d et p ainsi que les orbitales diffuses fait diminuer la valeur de la distance Se–Cl. Cependant les valeurs de la distance Se–N augmentent avec l'ajout de ces derniers. Pour l'angle Cl-Se-N, si on ajoute les orbitales de polarisations, on remarque une diminution de la valeur de cet angle. Contrairement aux orbitales diffuses qui font augmenter la valeur de ce dernier.

Concernant la méthode MP2, les valeurs de la distance Se–Cl diminuent suivant l'ordre des bases : $\text{Se-Cl}_{6-31G} > \text{Se-Cl}_{\text{aug-cc-pvdz}} > \text{Se-Cl}_{6-31++G(d,p)} > \text{Se-Cl}_{\text{cc-pvdz}} > \text{Se-Cl}_{\text{aug-cc-pvtz}} > \text{Se-Cl}_{6-31G(d,p)} > \text{Se-Cl}_{\text{cc-pvtz}}$. Cependant les valeurs de la distance Se–N augmente par l'effet de la base suivant le classement : $\text{Se-N}_{6-31G} < \text{Se-N}_{\text{aug-cc-pvtz}} < \text{Se-N}_{\text{aug-cc-pvdz}} < \text{Se-N}_{6-31++G(d,p)} < \text{Se-N}_{\text{cc-pvtz}} < \text{Se-N}_{6-31G(d,p)} < \text{Se-N}_{\text{cc-pvdz}}$. Alors que pour l'angle de liaison Cl–Se–N, l'ajout des orbitales de polarisation et diffuses ainsi que l'utilisation des bases de corrélation augmentées fait diminuer la valeur de cet angle.

Cependant le niveau DFT, les valeurs de la distance Se–Cl augmentent suivant l'ordre d'utilisation des bases : $\text{Se-Cl}_{\text{cc-pvtz}} < \text{Se-Cl}_{\text{aug-cc-pvtz}} < \text{Se-Cl}_{\text{cc-pvdz}} < \text{Se-Cl}_{6-31G(d,p)} < \text{Se-Cl}_{\text{aug-cc-pvdz}} < \text{Se-Cl}_{6-31++G(d,p)} < \text{Se-Cl}_{6-31G}$. Alors que pour la distance Se–N, l'utilisation des bases suivant le classement : $\text{Se-N}_{\text{cc-pvtz}} > \text{Se-N}_{\text{cc-pvdz}} > \text{Se-N}_{\text{aug-cc-pvtz}} > \text{Se-N}_{\text{aug-cc-pvdz}} > \text{Se-N}_{6-31G(d,p)} > \text{Se-N}_{6-31++G(d,p)} > \text{Se-N}_{6-31G}$ fait diminuer la valeur

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramoléculaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivées R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

de cette distance. Finalement l'angle de liaison, si on intègre des orbitales de polarisations (d pour les atomes lourds et p pour l'hydrogène) et de diffuse, la valeur de cet angle augmente. On remarque également que c'est aussi le cas pour bases augmentées aug-cc-pvdz et cc-pvtz. L'utilisation de la base cc-pvdz fait diminuer la valeur de cet angle.

La distance interatomique entre les atomes Se et N ($r_{\text{Se}\dots\text{N}}$) est plus longue que la liaison simple Se-N (sp^3) (1,84 Å) pour une différence de 0,357 Å (au niveau HF/6-31G) et les environs de 1,235 Å plus courte que la somme de leurs rayons de van der Waals [$r_{\text{vdW}}(\text{Se}) + r_{\text{vdW}}(\text{N}) = 1,90 + 1,55 = 3,45 \text{ \AA}$].

II-2- Effet de la variation de l'angle dièdre sur la stabilité et les paramètres géométriques de la molécule 45

Après avoir optimisé la géométrie de la molécule, nous avons effectué un scan relaxé faisant varier l'angle dièdre $\text{D}(\text{N}_{16}\text{-C}_{13}\text{-C}_5\text{-C}_4)$ en utilisant le niveau de calcul HF/6-31G afin d'étudier la variation des paramètres géométriques cités plus haut ainsi que l'énergie en fonction de ce dernier. Les résultats obtenus sont représentés dans les Figures : 4.3 et 4.4 :

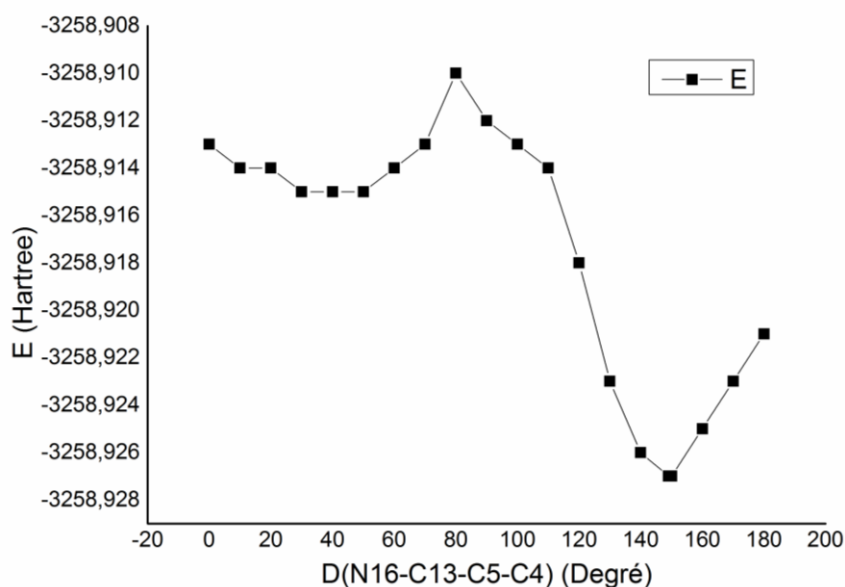


Figure 4.3 : Variation de l'énergie en fonction de l'angle dièdre $\text{D}(\text{N}_{16}\text{-C}_{13}\text{-C}_5\text{-C}_4)$

Le graphe présenté dans la figure 4.3 permet d'étudier la variation de l'énergie lors du scan relaxé suivant l'angle dièdre $\text{D}(\text{N}_{16}\text{-C}_{13}\text{-C}_5\text{-C}_4)$. Il comporte 4 zones :

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramoléculaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivés R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

- La première zone représente une diminution de l'énergie en fonction de l'angle dièdre dans l'intervalle 0° – 50° .
- La deuxième zone entre 50° à 90° montre une augmentation de l'énergie pour atteindre le seul maximum de cette courbe.
- La troisième zone de 90° jusqu'à 150° , l'énergie diminue de nouveau pour atteindre la plus basse valeur de l'énergie. On assiste à une diminution très rapide de l'énergie qui ne peut pas être le résultat de la seule variation de l'angle dièdre par pas de 10° . Il y aurait des variations d'autres paramètres géométriques favorisant cette importante variation. Pour mieux comprendre on examinera, la variation de la distance Se-N.
- La quatrième zone qui est dans l'intervalle 150° – 180° présente une augmentation de la valeur de l'énergie.

Les résultats présentés dans la figure 4.3 montrent que la plus basse énergie (la géométrie la plus stable) est correspond à une valeur de l'angle dièdre qui vaut 150° . Cependant la géométrie la moins stable avec la plus grande valeur d'énergie correspond à une valeur de 90° .

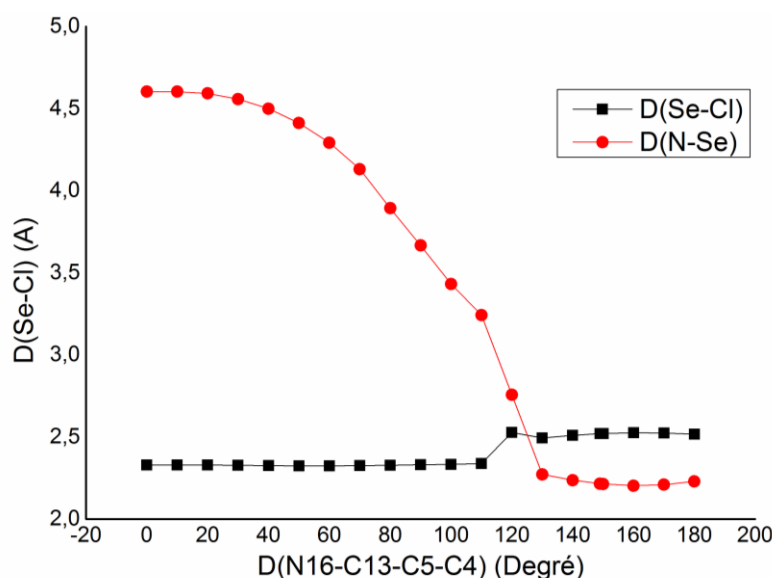


Figure 4.4 : Variation des distances D(Se-Cl) et D(N-Se) en fonction de l'angle dièdre $D(N_{16}-C_{13}-C_5-C_4)$

L'analyse des résultats par la figure 4.4 montrent que la distance Se-Cl reste pratiquement constante lors de la variation de l'angle dièdre $D(N_{16}-C_{13}-C_5-C_4)$. La valeur de cette distance est comprise dans la fourchette 2,3–2,5 Å car c'est une liaison covalente. Elle subit une variation appréciable dans la région du minimum énergétique : angle

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramolécumaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivées R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

dièdre $D(N_{16}-C_{13}-C_5-C_4)=150^\circ$. Dans la conformation la plus stable cette liaison a la distance la plus longue. On peut conclure que la stabilisation au niveau HF s'accompagne d'une augmentation de la distance de la liaison covalente Se-Cl. La distance de la liaison non covalente Se ... N varie d'une façon remarquable, elle est comprise entre 2,2 Å et 4,6 Å. On note qu'elle diminue très rapidement quand l'énergie diminue rapidement dans l'intervalle $[90^\circ, 150^\circ]$ de l'angle dièdre $D(N_{16}-C_{13}-C_5-C_4)$. On peut supposer que le rapprochement entre les atomes de sélénium et d'azote favorise une forte interaction intramolécumaire qui stabilise la conformation. La géométrie la plus stable correspond aux valeurs des distances Se-Cl et Se-N qui vau^x 2,519 et 2,213 Å respectivement. Ce résultat est en bon accord avec celui de l'optimisation de géométrie libre. L'angle NSeCl est presque égale à 180° , ce qui indique que la forte interaction entre azote et sélénium nécessite la linéarité entre les trois atomes, et indique implication de l'atome de chlore dans l'interaction.

III- Interaction Se...N dans la molécule R-ortho-Phenyl-Se-X (R= oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph) :

Les molécules objet de l'étude de l'interaction Se...N sont présentées dans la Figure 4.5. Le radical R contient l'atome d'azote et sa variation permet d'identifier les effets de l'environnement de cet atome sur son interaction avec l'atome du sélénium. La principale différence entre les deux radicaux R de cette étude est que les angles de valences et dièdres autour de l'atome d'azote sont plus au moins rigide dans 4,4-diméthyl oxazoliny^l (composés **39** **40** et **42**) et plus flexible dans morpholiny^l (composé **12**). Cette différence peut avoir un effet sur la disponibilité du doublet libre de l'atome d'azote pour interagir avec l'atome du sélénium. La variation du groupement X (X = Cl, Br ou Me-Ph) permet d'étudier l'effet de l'électronégativité de l'atome lié directement au sélénium sur cette interaction.

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramoléculaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivées R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

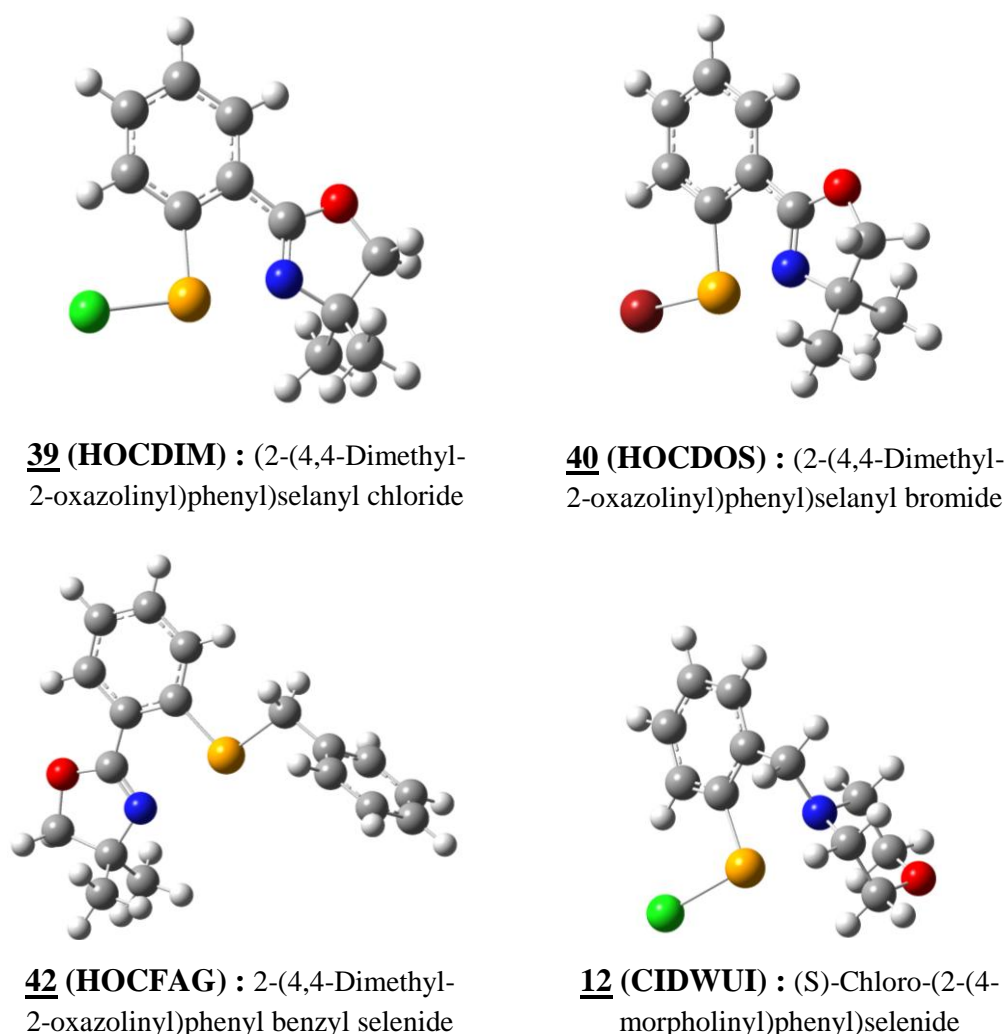


Figure 4.5 : Structure optimisé des molécules : **39**, **40**, **42** et **12**

Les optimisations de géométrie des molécules : **39** (HOCDIM : (2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenyl)selanyl chloride), **40** (HOCDOS : (2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenyl)selanyl bromide) et **12** (CIDWUI : (S)-Chloro-(2-(4-morpholiny)phenyl)selenide) ont été effectuées en utilisant la méthode MP2 avec la base 6-361G(d,p). Cependant, l'optimisation de la géométrie de la molécule **42** (HOCFAG : 2-(4,4-Dimethyl-2-oxazoliny)phenyl benzyl selenide) a été effectuée au niveau en utilisant la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-31G(d,p) et 6-31++G(d,p). Le choix de ces méthodes a été fait après l'analyse comparative présentée au paragraphe précédent, et est justifié par le temps de calculs, et la taille de la molécule étudiée. Les résultats des optimisations de géométries concernant l'interaction Se...N sont regroupés dans le tableau 4.2 :

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramolécumaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivées R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

Tableau 4.2 : Paramètres géométriques des molécules **40**, **39**, **12**, **42** et **45** (distances en Å et angles en degré) obtenus théoriquement et expérimentaux (RX):

Composés	Méthode	N-Se Å	Se-X Å	N-Se-X °	W _{Ph-Se} °	W _{Ph-C} °
40 HOCDOS (X = Br)	RX ⁴	2.063	2.632	176.1	179.3	1.9
	MP2/6-31G(d,p)	2.248	2.447	175.6	-176.3	-4.5
39 HOCDIM (X = Cl)	RX	2.052	2.482	175.1	-179.1	1.5
	MP2/6-31G(d,p)	2.246	2.296	174.5	-176.3	-4.3
12 CIDWUI (X = Cl)	RX	2.204	2.427	175.9	161.0	30.7
	MP2/6-31G(d,p)	2.322	2.291	173.3	157.6	39.0
42 HO CFAG (X = MePH)	RX	2.798	1.965	175.5	-178.1	-13.0
	B3LYP/6-31++G(d,p)	2.785	2.010	175.6	-180.0	-0.0
	B3LYP/6-31G(d,p)	2.754	2.004	175.4	-179.3	-0.4
45 (X = Cl)	RX	2.191	2.432	178.4	/	/
	MP2/6-31G(d,p)	2.303	2.294	174.1	160.0	37.1
	B3LYP/6-31G(d,p)	2.369	2.326	176.3	162.2	35.8

D_{Ph-Se} : L'angle dièdre X-Se-C-C_{Ph} ; D_{Ph-C} : L'angle dièdre N-C-C-C_{Se}

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) montrent que les atomes d'azote dans ces composés sont presque dans le plan du cycle phényle.

En général, un bon accord a été observé entre les résultats des calculs théoriques et les données expérimentales (RX).

La distance entre l'azote et le sélénium dans le composé **42** est plus grande par rapport à celles des deux autres composés qui ont le même radical R (R=oxazolinyll, **39** et **40**). On peut justifier cet éloignement entre l'azote et le sélénium dans ce composé par le fait que le radical X = Me-Ph est moins électronégatif que les halogènes. La densité électronique autour de l'atome de sélénium est plus importante que dans le cas où X est un halogène. Il est à noter qu'une densité électronique élevée autour du sélénium n'est pas en faveur de courtes distances entre ce dernier et un

⁴ Base de données CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre)

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramoléculaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivées R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

atome d'azote lorsque ce dernier interagit par son doublet libre. En conséquence la distance Se-Cl dans ce composé est la plus courte par rapport aux autres composés. Les valeurs des paramètres géométrique obtenue par la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31++G(d,p) sont très proche par rapport à celles du RX.

Au niveau MP2/6-31G(d,p), les distances Se...N dans les composés ayant le même groupement X (X=Cl) sont classées comme suit : $r_{\text{Se...N}}$ (**12**) > $r_{\text{Se...N}}$ (**45**) > $r_{\text{Se...N}}$ (**39**). On constate également, d'après les donnée RX, que la distance N.....Se dans le composé **39** 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 interatomique $r_{\text{Se.....N}}$ dans tous les composés 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 composés.

Concernant l'angle de valence (N ... Se-X), les valeurs obtenus sont très proches dans tous les composés et proche de 180° . Ce qui montre la nécessité de la linéarité des trois atomes pour une interaction forte entre Se et N. Ces résultats sont aussi interprétés comme une hypervalence 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 et 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 les molécules **45**, **39**, **40**, **42** et **12**.

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 3.1⁵ [**12**] implémenté dans le programme Gaussian 09 au niveau de calcul B3LYP/6-31G(d, p)

⁵ Glendening ED, Reed AE, Carpenter JE, Weinhold F. NBO 3.1 Program Manual, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI.

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramoléculaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivées R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.3. Dans ce tableau, nous avons choisi les interactions intramoléculaires entre l'azote et le sélénium

Tableau 4.3 : Résultats de l'analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO des molécules **45**, **39**, **40**, **42** et **12** optimisée au niveau de calcul B3LYP/6-31G(d,p) :

Composés	Type	Donneur (i)	Occupation	Accepteur (j)	Occupation	E ⁽²⁾ (kcal/mol)	E(j)-E(i) (u.a)	F(i,j) (u.a)
45	n→σ*	N16	1.738	Se11-Cl12	0.190	29.87	0.31	0.087
39	n→σ*	N4	1.728	Se1-Cl2	0.218	49.37	0.40	0.128
40	n→σ*	N4	1.727	Se1-Br2	0.222	49.76	0.39	0.126
42	n→σ*	N3	1.873	Se1-C27	0.061	6.84	0.47	0.051
12	n→σ*	N27	1.724	Cl26-Se29	0.214	38.77	0.34	0.104

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).

A partir des énergies de stabilisation E⁽²⁾, il est clair que l'interaction orbitale 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 ... N. L'énergie de stabilisation E⁽²⁾ de cette interaction dans le composé **39** est légèrement inférieure à celle du composé **40**. Cette constatation peut être interprétée comme un faible effet de la différence d'électronégativité ou l'annulation de ce dernier par d'autres effets comme celui du recouvrement entre les orbitales en interaction. La variation du radical R lorsque X=Cl, cas des composés **39**, **12** et **45**, à un effet notable sur l'énergie de stabilisation E⁽²⁾. Dans l'ordre croissant de cette énergie ces composés sont classé dans l'ordre **45**, **12**, **39**.

Lorsqu'on compare les énergies de stabilisation avec les distances N... Se, on note que cette dernière augmente avec la diminution de la distance Se ... N (c-à-d r_{Se-N(39)} < r_{Se-N(12)} < r_{Se-N(45)}) quelle que soit la nature de l'environnement de l'atome donneur N. Par conséquent, la différence de la force des interactions Se ... N entre ces composé peut être dues à des différences dans les capacités donneuses des atomes d'azote, les propriétés d'accepteur de charge du sélénium et le recouvrement entre les

Chapitre 4 : Etude théorique de l'interaction intramoléculaire non covalente entre Sélénium et Azote : cas de dérivées R-ortho-Phenyl-Se-X (R=Ndiméthyle, oxazoline, morpholine, X= Cl, Br, Me-Ph)

orbitales en interactions. Il à noter que ce dernier est directement lié à la distances Se \cdots N ($r_{\text{Se-N}}$)., 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.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Certains composés organoséléniums contenant des atomes d'azote présentent des distances entre ces derniers et les atomes de sélénium inférieures à la somme de leurs rayons de Van der Waals. Ces courtes distances proches, parfois, des distances de liaisons covalentes laissent supposer de fortes interactions intramoléculaires entre le sélénium et l'azote. Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif de recenser des composés organosélénium présentant ce type d'interactions et d'identifier, au moyen de calculs quantiques, les causes de ces courtes distances et leurs relations avec la stabilité énergétique de ces s composés.

Dans un premier temps nous avons fait une recherche bibliographique des données cristallographiques de quelques composés organoséléniums. La procédure suivie pour recenser les composés cibles étant archaïque n'a permis de rassembler que 44 composés. Pour faciliter les travaux futurs de ce type, au laboratoire de modélisation et de méthodes de calcul, une base de données, qui contient principalement les structures RX de composés chimiques, a été mise au point. La conception et l'implémentation de cette base de données étant finalisées nous y avons saisi les données des structures RX des composés organoséléniums recensés dans le cadre des travaux de ce mémoire de fin d'études. La saisie des données devrait être poursuivie et prendra certainement beaucoup de temps. L'exploitation de cette base de données pourra se faire en même temps que la saisie.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué des études théoriques sur les composés organoséléniums (12, 39, 40, 42 et 45) afin d'étudier l'effet de radical R et le 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.

D'après les résultats des optimisations de géométrie effectuées en utilisant différents niveau de calcul, nous avons trouvé que les paramètres de structure des composés étudiés obtenus théoriquement sont comparables à ceux obtenus expérimentalement. Dans tous les composés étudiés, les distances interatomiques entre les atomes Se et N 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 augmente lorsque la distance entre le sélénium et l'azote diminue.

Conclusion générale

Sur la base de l'analyse NBO, la force des interactions Se ... N décroissent dans l'ordre **39** > **12** > **45** pour X = Cl. L'énergie d'interaction augmente avec la diminution de la distance Se ... N quelle que soit la nature de l'atome donneur N. Donc la force d'interaction dépend fortement de la distance entre les atomes Se et N. La force des interactions Se ... N dans les composés organoséléniums augmente avec l'augmentation de l'électrophilicité du sélénium. Les interactions Se ... N sont fortes que lorsque X = Br, Cl et faible pour X = MePh. Les résultats de l'analyse NBO montrent également que les composés étudiés contiennent des interactions orbitales 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 $E^{(2)}$.

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 (atoms in molecules (AIM) analyses). Nous pensons également à utiliser l'Analyse de surface de Hirshfeld.