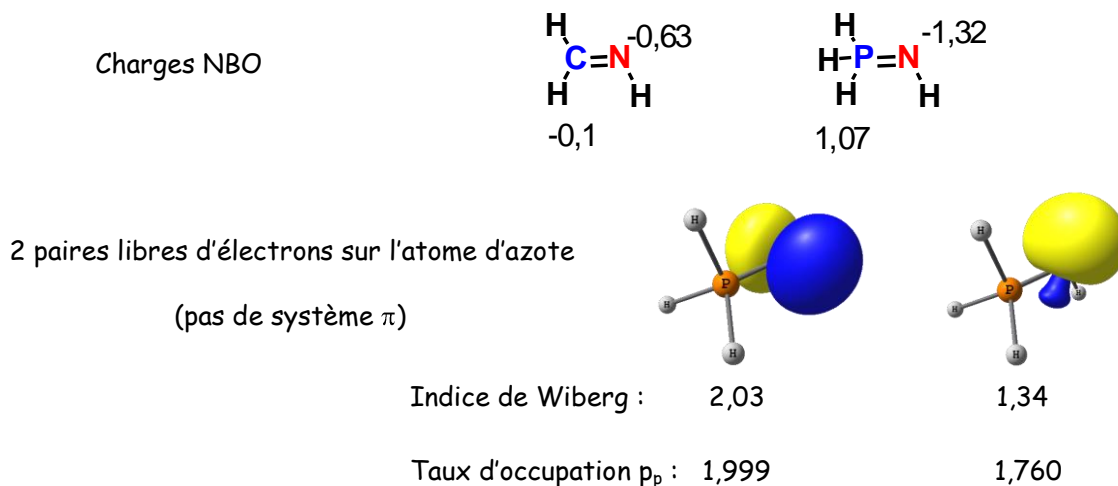


## Complément à l'article « Exemples de catalyseurs à ligands iminophosphoranes », Audrey Auffrant (*L'Act. Chim.*, 2012, 359, p. 13)

### Annexe 1 - Résultats de l'analyse NBO effectuée sur les géométries optimisées par DFT (rb3pw91/6-31+G\*) sur les composés modèles



### Annexe 2 - La méthode CDA

La méthode CDA (pour « charge decomposition analysis ») développée par Frenking et son groupe [1] permet de quantifier les échanges électroniques entre le ligand étudié et un fragment métallique selon le modèle de Chatt Dewar et Duncanson, et donc ensuite de comparer les ligands entre eux. Dans ce modèle, les orbitales moléculaires du complexe sont exprimées comme des combinaisons des orbitales moléculaires de deux fragments judicieusement choisis (dans l'exemple L et Ni(CO)<sub>3</sub>). Les complexes modèles Ni(CO)<sub>3</sub>L ont été optimisés au niveau DFT en utilisant B3PW91 pour fonctionnelle et les bases 6-31G\* sur tous les atomes, sauf le nickel pour lequel la base et le potentiel associés LANL2TZ+f ont été utilisés. Les orbitales moléculaires (OM) des complexes ont été décomposées en combinaisons linéaires des OM du ligand et du fragment métallique. Enfin, le ligand et le fragment métallique ont été calculés dans la géométrie figée du complexe optimisé.

Par la suite, seules les OM occupées ont été considérées et les contributions orbitales ont été divisées en plusieurs termes :

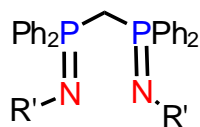
- La réorganisation de charge électronique due au recouvrement entre les OM pleines du ligand et les OM vacantes du fragment métallique. Ce terme, noté d, représente la donation du ligand vers le fragment métallique.
- La réorganisation de charge électronique due au recouvrement entre les OM vacantes du ligand et les OM occupées du fragment métallique. Ce terme, noté b, représente la rétrodonation du fragment métallique vers le ligand.
- La réorganisation de charge électronique due au recouvrement entre les OM occupées du ligand et les OM occupées du fragment métallique. Ce terme, noté r, représente la répulsion entre le fragment métallique et le ligand.

Le terme résiduel  $\Delta$  résulte de la réorganisation de charge électronique due au recouvrement entre les orbitales vacantes du ligand et du fragment métallique. Sa valeur indique si le système étudié peut être modélisé ou non comme une interaction donneur/accepteur de type Dewar Chatt Duncanson. Une déviation importante par rapport à  $\Delta = 0$  signifie que le modèle n'est pas valable pour décrire la liaison.

[1] Frenking G., Frolich N., *Chem. Rev.*, 2000, 100, p. 717.

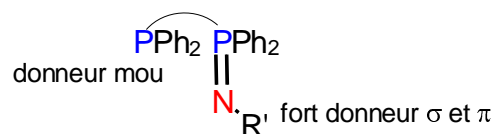
## Annexe 3 - Les différents types de ligands

### Ligands bis(iminophosphoranes)



Adapté à la coordination des métaux électro-déficients (lanthanide et métaux de transition précoce)

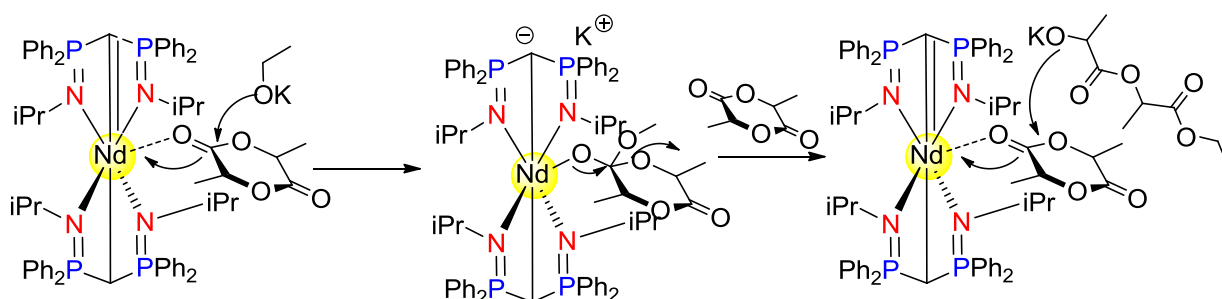
### Ligands mixtes P, PN



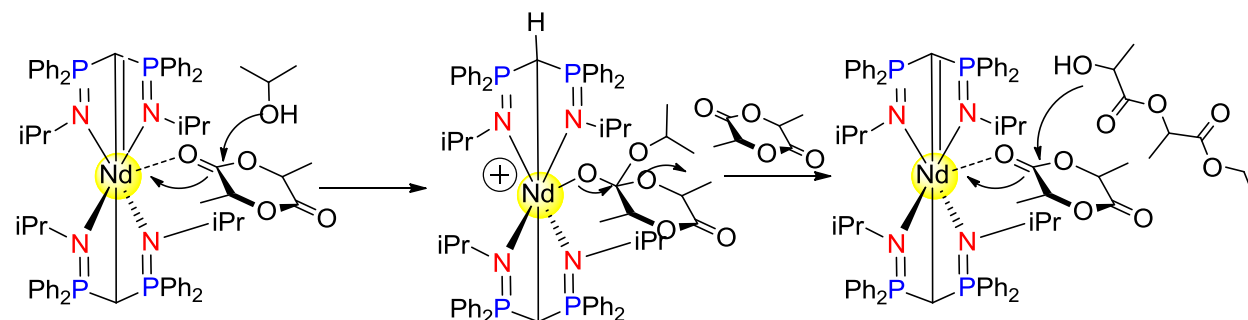
Capable de coordonner une plus large gamme de métaux

## Annexe 4 - Proposition de mécanisme pour la catalyse par le complexe alkyl-carbène de néodyme ; mécanisme de type monomère activé [2]

Propagation nucléophile après activation du monomère, croissance d'un alcoolate :



Propagation nucléophile après activation du monomère, croissance d'un alcool :



[2] Nomura N., Taika A., Tomioka T., Okada M., *Macromolecules*, **2000**, 33, p. 1497.