
Analyse des interactions donneur-accepteur entre carbènes et acides de Lewis : un nouvel éclairage

Elixabete Rezabal*^{†1} and Gilles Frison^{‡1}

¹Laboratoire de Chimie Moléculaire – Ecole Polytechnique de Palaiseau – Palaiseau Cedex, France

Résumé

Les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) ont été utilisés avec succès dans diverses applications, en tant qu'organocatalyseurs, du fait de leur nucléophilie, ou comme ligands de complexes organométalliques, puisqu'ils sont de bons donneurs. Depuis ces dernières années, leurs propriétés sont également exploitées, notamment pour la formation de complexes avec des métaux de transition (TM). La basicité ou l'acidité des NHCs est fonction de la structure électronique du métal, et peut faire varier ses propriétés catalytiques. La nature et l'évolution de ces propriétés en fonction de la nature du NHC restent cependant largement inexplorées.

Grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des outils récents d'analyse des énergies de liaison (EDA, ETS-NOCV), les interactions peuvent être isolées de l'interaction totale entre le NHC et le site de coordination. Il a été observé que les complexes de TM montrent à la fois de la donation et de la rétrodonation, dont les proportions changent avec le nombre d'électrons d du centre métallique (J. C. Bernhammer, G. Frison, H. V. Huynh, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 12892). Poursuivant une compréhension plus détaillée de l'interaction, nous avons sélectionné des sites de coordination du NHC permettant de séparer les différentes contributions.

Au cours de cette présentation, nous montrerons que celles-ci incluent non seulement la donation et la rétrodonation nette entre le NHC et le site de coordination, mais aussi la polarisation des fragments, cette dernière étant non négligeable. Nous montrerons également comment l'intensité de ces interactions change en fonction de la nature du NHC et du site de coordination.

Ces résultats sont ainsi non seulement une contribution visant à l'amélioration des propriétés catalytiques des complexes TM-NHC, mais aussi un nouvel éclairage sur les techniques de modélisation utilisées pour étudier les interactions métal-ligand.

Mots-Clés: carbènes N hétérocycliques, DFT, EDA, ETS, NOCV, donation, rétrodonation

*Intervenant

[†]Auteur correspondant: elixabete.rezabal@dcmr.polytechnique.fr

[‡]Auteur correspondant: gilles.frison@polytechnique.edu