

Energies et Données Thermodynamiques

1. Précautions méthodologiques

Table 1 – Influence de la méthode sur la variation de l'enthalpie (ΔH°) le long du cycle catalytique pour le système : $\text{HCu}(\text{PH}_3)_2/\text{H}_2\text{CO}/\text{SiH}_4$.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-5,9	-3,4	-27,9	-35,0	-35,7	-37,3	-35,2
B3LYP/TZVP/6-31++G(d,p)	-4,7	-3,4	-27,2	-34,3	-32,1	-34,3	-33,6
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	-5,3	-2,4	-26,7	-33,2	-33,6	-35,3	-33,2
B3LYP/LANL2DZ/6-31++G(d,p)	-4,5	-2,8	-28,0	-32,9	-33,6	-35,1	-33,6
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	-5,1	-2,8	-27,4	-35,7	-33,6	-36,3	-35,3
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-8,1	-6,0	-27,2	-34,3	-34,7	-34,0	-32,4

Table 2 – Influence de la méthode sur la variation de l'entropie (ΔS°) le long du cycle catalytique pour le système : $\text{HCu}(\text{PH}_3)_2/\text{H}_2\text{CO}/\text{SiH}_4$.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-34,9	-40,8	-31,9	-70,9	-74,6	-65,7	-34,2
B3LYP/TZVP/6-31++G(d,p)	-35,9	-39,0	-32,9	-69,4	-74,8	-64,9	-34,0
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	-34,8	-41,2	-34,0	-71,7	-75,4	-66,9	-34,2
B3LYP/LANL2DZ/6-31++G(d,p)	-32,0	-38,4	-30,9	-70,3	-74,1	-63,1	-34,0
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	-33,3	-38,1	-33,0	-66,8	-73,0	-61,1	-34,2
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-36,8	-37,5	-35,7	-72,3	-76,0	-69,7	-34,4

Table 3 – Influence de la méthode sur la variation de l'énergie (ΔE) le long du cycle catalytique pour le système : $\text{HCu}(\text{PH}_3)_3/\text{H}_2\text{CO}/\text{SiH}_4$.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-6,3	-3,3	-31,2	-36,6	-36,2	-41,5	-40,1
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	-6,3	-2,9	-30,7	-35,2	-35,0	-39,6	-38,0
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	-5,6	-2,3	-30,5	-34,4	-34,4	-41,5	-40,9
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-5,3	-4,7	-29,0	-33,0	-32,8	-37,6	-37,2
MP2/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-9,9	-8,0	-39,4	-44,3	-42,6	-49,5	-42,4
MP2//B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-8,9	-4,0	-39,2	-42,3	-41,4	-43,7	-42,6

Table 4 – Influence de la méthode sur la variation de l'énergie libre (ΔG°) le long du cycle catalytique pour le système : $\text{HCu}(\text{PH}_3)_3/\text{H}_2\text{CO}/\text{SiH}_4$.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	5,1	10,8	-16,1	-11,9	-11,2	-18,1	-25,1
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	5,1	11,1	-15,7	-12,4	-9,7	-16,6	-23,0
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	5,4	11,1	-15,4	-13,3	-12,5	-18,5	-25,1
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	6,0	8,5	-13,7	-12,4	-8,8	-15,1	-22,1

Table 5 – Influence de la méthode sur la variation de l'enthalpie (ΔH°) le long du cycle catalytique pour le système : $\text{HCu}(\text{PH}_3)_3/\text{H}_2\text{CO}/\text{SiH}_4$.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-4,8	-2,2	-26,3	-32,3	-34,1	-35,5	-35,2
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	-4,8	-1,9	-25,7	-30,4	-30,7	-33,7	-33,2
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	-4,3	-1,4	-26,2	-29,0	-29,7	-35,5	-35,3
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-3,8	-3,8	-24,2	-28,2	-29,2	-32,2	-32,4

Table 6 – Influence de la méthode sur la variation de l'entropie (ΔS°) le long du cycle catalytique pour le système : $\text{HCu}(\text{PH}_3)_3/\text{H}_2\text{CO}/\text{SiH}_4$.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-33,4	-44,0	-33,9	-68,0	-76,6	58,4	-34,2
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	-33,1	-43,5	-33,4	-60,6	-70,7	-57,1	-34,2
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	-33,2	-42,1	-36,2	-52,8	-57,7	-57,0	-34,2
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-33,2	-41,3	-35,2	-53,0	-58,6	-57,7	-34,4

Table 7 – Influence de la méthode sur la variation de l'énergie (ΔE) le long du cycle catalytique pour le système : HCu[BiEt-H]/H₂CO/SiH₄.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-6,7	-3,2	-32,8	-41,0	-40,9	-43,8	-40,1
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	-6,3	-2,1	-30,8	-36,5	-36,0	-42,2	-38,0
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	-6,5	-3,5	-32,7	-36,1	-35,5	-43,4	-40,1
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-8,7	-5,8	-33,0	-37,8	-38,3	-38,9	-37,2
MP2//B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-10,0	-6,5	-40,5	-50,7	-46,2	-47,6	-42,6

Table 8 – Influence de la méthode sur la variation de l'énergie libre (ΔG°) le long du cycle catalytique pour le système : HCu[BiEt-H]/H₂CO/SiH₄.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	5,1	10,5	-15,9	-13,0	-12,5	-17,6	-25,0
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	2,9	9,1	-16,7	-10,6	-9,3	-19,5	-23,0
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	5,3	9,5	-17,1	-8,2	-7,3	-18,8	-25,1
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	3,2	6,2	-17,1	-9,8	-9,2	-13,7	-22,1

Table 9 – Influence de la méthode sur la variation de l'enthalpie (ΔH°) le long du cycle catalytique pour le système : $\text{HCu[BiEt-H]/H}_2\text{CO/SiH}_4$.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-5,4	-2,3	-27,7	-35,4	-34,7	-37,6	-35,2
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	-4,3	-0,6	-25,2	-29,3	-29,7	-35,3	-33,2
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	-5,1	-2,4	-27,7	-30,0	-30,0	-37,3	-35,3
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)							

Table 10 – Influence de la méthode sur la variation de l'entropie (ΔS°) le long du cycle catalytique pour le système : $\text{HCu[BiEt-H]/H}_2\text{CO/SiH}_4$.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-35,2	-42,8	-39,9	-75,4	-74,8	-67,0	-34,2
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	-24,4	-32,3	-28,7	-62,9	-68,2	-53,0	-34,2
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	-35,0	-40,0	-35,6	-72,8	-75,8	-62,0	-34,2
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-35,4	-37,3	-37,0	-72,9	-75,1	-66,0	-34,4

Table 11 – Influence de la méthode sur la variation de l'énergie (ΔE) le long du cycle catalytique pour le système : $\text{H}[\text{Cu}(\text{BiEt})_3]\cdot\text{PH}_3/\text{H}_2\text{CO}/\text{SiH}_4$.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-6,2	-4,3	-32,1	-39,1	-36,4	-41,8	-40,1
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	-7,1	-4,2	-30,9	-37,5	-34,7	-39,9	-38,0
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	-5,5	-3,0	-32,2	-36,3	-33,3	-41,6	-40,1
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-5,1	-4,7	-30,2	-35,7	-32,5	-37,6	-32,2
MP2//B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-8,7	-6,5	-38,4	-52,5	-45,1	-47,0	-42,6

Table 12 – Influence de la méthode sur la variation de l'énergie libre (ΔG°) le long du cycle catalytique pour le système : $\text{H}[\text{Cu}(\text{BiEt})_3]\cdot\text{PH}_3/\text{H}_2\text{CO}/\text{SiH}_4$.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	5,7	8,8	-16,8	-11,0	-9,8	-18,1	-25,1
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	4,0	9,0	-15,5	-9,9	-8,4	-15,9	-23,0
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	4,2	9,5	-16,0	-9,3	-7,0	-17,9	-25,1
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	6,7	7,3	-16,7	-7,6	-5,7	-15,7	-22,1

Table 13 – Influence de la méthode sur la variation de l'enthalpie (ΔH°) le long du cycle catalytique pour le système : $\text{HCu[BiEt-H]}_2\text{PH}_3/\text{H}_2\text{CO/SiH}_4$.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-5,2	-3,7	-27,2	-32,5	-30,5	-35,8	-35,3
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	-5,6	-3,0	-26,0	-30,9	-28,7	-33,9	-33,2
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	-4,2	-2,0	-26,4	-29,7	-27,5	-35,6	-35,3
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-4,3	-3,8	-25,6	-29,2	-26,7	-31,6	-32,4

Table 14 – Influence de la méthode sur la variation de l'entropie (ΔS°) le long du cycle catalytique pour le système : $\text{HCu[BiEt-H]}_2\text{PH}_3/\text{H}_2\text{CO/SiH}_4$.

méthode	VDW	TS1	Int	VDW	TS2	VDW	Produits
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-36,6	-41,9	-38,4	-52,5	-45,1	-47,0	-42,6
B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d,p)	-32,3	-40,4	-35,2	-70,2	-68,1	-60,5	-34,2
B3LYP/MDF/6-31G(d,p)	-28,1	-38,6	-35,0	-68,8	-68,9	-59,6	-34,2
BPW91/LANL2DZ/6-31G(d,p)	-36,8	-37,0	-29,7	-72,5	-70,5	-53,4	-34,4

2. Complexation $\text{XCu}[\text{diphosphine}]$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$)

Table 15 – Enthalpies de complexation (ΔH°) pour les complexes XCu -Diphosphine ($\text{X} = \text{H}, \text{F}$).

F-Cu		PH_2	PMe_2	PPh_2	H-Cu		PH_2	PMe_2	PPh_2
BiEt	S	-40,6	-48,6	-47,1	BiEt	S	-23,7	-30,1	-25,4
	A	-40,6	-50,5	-44,7		A	-23,3	-28,9	-21,9
BiPh	S	-40,2	-48,2	-51,3	BiPh	S	-23,9	-30,0	-28,4
	A	-41,2	-51,7	-50,7		A	-23,2	-29,8	-28,2
BiNa	S	-39,6	-45,6	-50,0	BiNa	S	-28,3	-28,0	-27,0
	A	-41,3	-50,3	-49,3		A	-23,2	-27,9	-26,7
F-Cu.PH₃		PH_2	PMe_2	PPh_2	H-Cu.PH₃		PH_2	PMe_2	PPh_2
BiEt	S	-44,4	-52,3	-54,3	BiEt	S	-26,8	-32,4	-27,0
	A	-44,5	-53,2	-47,4		A	-25,1	-29,6	-22,1
BiPh	S	-44,3	-54,0	-58,3	BiPh	S	-26,9	-32,5	-30,8
	A	-45,4	-54,1	-53,8		A	-24,9	-30,9	-28,9

Table 16 – Entropies de complexation (ΔS°) pour les complexes XCu -Diphosphine ($\text{X} = \text{H}, \text{F}$).

F-Cu		PH_2	PMe_2	PPh_2	H-Cu		PH_2	PMe_2	PPh_2
BiEt	S	-37,1	-36,8	-43,8	BiEt	S	-32,3	-32,6	-37,3
	A	-32,5	-38,4	-40,4		A	-30,3	-31,8	-35,6
BiPh	S	-40,7	-41,6	-43,4	BiPh	S	-34,4	-35,8	-39,4
	A	-36,4	-41,3	-46,3		A	-34,1	-36,9	-42,8
BiNa	S	-39,2	-35,8	-40,7	BiNa	S	-33,1	-33,3	-35,7
	A	-34,8	-38,0	-43,7		A	-33,1	-38,3	-48,4
F-Cu.PH₃		PH_2	PMe_2	PPh_2	H-Cu.PH₃		PH_2	PMe_2	PPh_2
BiEt	S	-68,1	-70,6	-79,6	BiEt	S	-65,8	-66,9	-76,2
	A	-65,7	-64,5	-69,4		A	-63,9	-55,5	-55,8
BiPh	S	-70,1	-77,1	-83,7	BiPh	S	-69,6	-71,6	-79,7
	A	-70,3	-66,4	-69,3		A	-56,4	-61,5	-63,0

3. Formation du catalyseur

Table 17 – Variation de l'enthalpie (ΔH°) lors de l'étape d'activation du catalyseur par SiH_4 .

Ligand	VDW	TS	VDW	Produits	Ligand.PH ₃	VDW	TS	VDW	Produits	
BiEt-H	S	-5,5	-4,4	-10,7	-7,1	S	-6,6	-2,7	-9,8	-6,4
	A	-3,6	-1,1	-9,5	-6,7	A	-5,1	-2,9	-8,7	-6,0
BiEt-Me	S	-6,9	-5,8	-9,7	-5,5	S	-7,2	-3,5	-7,4	-4,1
	A	-3,3	1,4	-6,1	-2,5	A	-2,6	3,0	-3,9	-0,5
BiEt-Ph	S	-6,7	-4,8	-6,6	-2,3	S	-4,5	1,9	0,3	3,2
	A	-3,3	2,4	-3,6	-1,2	A	-2,4	4,5	-1,6	1,3
BiPh-H	S	-6,4	-5,2	-11,1	-7,1	S	-6,5	-2,9	-10,1	-6,7
	A	-3,8	0,1	-10,2	-6,8	A	-5,7	0,0	-6,2	-3,5
BiPh-Me	S	-7,7	-6,8	-8,6	-5,8	S	-6,4	-2,2	-4,9	-2,6
	A	-3,4	1,6	-6,2	-2,2	A	-2,7	2,9	-2,0	-0,8
BiPh-Ph	S	-7,2	-5,0	-6,8	-1,7	S	-3,3	2,2	1,2	3,5
	A	-3,2	3,2	-4,3	-0,9	A	-2,6	5,5	-1,7	0,8
BiNa-H	S	-6,5	-5,3	-11,0	-7,7	S	-	-	-	-
	A	-3,8	0,3	-9,4	-6,6	A	-	-	-	-
BiNa-Me	S	-7,8	-6,8	-9,9	-6,4	S	-	-	-	-
	A	-3,4	1,6	-5,8	-1,8	A	-	-	-	-
BiNa-Ph	S	-6,4	-4,2	-6,3	-1,5	S	-	-	-	-
	A	-3,6	3,1	-4,3	-1,2	A	-	-	-	-

Table 18 – Variation de l'entropie (ΔS°) lors de l'étape d'activation du catalyseur par SiH_4 .

Ligand	VDW	TS	VDW	Produits	Ligand. PH_3	VDW	TS	VDW	Produits
BIEt-H S A	-31,6 -22,3	-33,6 -36,8	-22,2 -22,2	3,4 0,8	BIEt-H S A	-32,2 -44,5	-29,7 -44,3	-25,7 -33,8	0,9 -10,3
BIEt-Me S A	-30,8 -21,9	-37,0 -30,8	-27,8 -20,7	2,7 5,2	BIEt-Me S A	-35,7 -21,8	-28,4 -29,9	-24,7 -20,7	2,3 7,5
BIEt-Ph S A	-36,8 -24,8	-38,4 -33,9	-30,0 -23,8	5,1 3,4	BIEt-Ph S A	-33,0 -21,4	-26,3 -30,7	-25,9 -19,0	2,0 12,2
BiPh-H S A	-32,3 -22,4	-33,4 -34,8	-25,3 -29,6	5,2 0,6	BiPh-H S A	-30,8 -29,6	-32,6 -30,7	-29,0 -10,1	-0,9 12,5
BiPh-Me S A	-32,8 -24,8	-36,5 -33,1	-31,7 -24,0	4,4 3,0	BiPh-Me S A	-30,0 -25,5	-24,9 -35,5	-14,0 -17,4	4,1 3,5
BiPh-Ph S A	-37,4 -24,0	-39,0 -34,7	-30,8 -22,5	2,1 2,6	BiPh-Ph S A	-25,5 -25,3	-24,7 -34,8	-23,1 -23,3	2,6 4,9
BiNa-H S A	-32,2 -23,9	-34,1 -35,2	-24,4 -21,5	-2,3 0,2	BiNa-H S A	-	-	-	-
BiNa-Me S A	-32,0 -23,2	-37,6 -31,9	-27,0 -23,3	-3,9 3,3	BiNa-Me S A	-	-	-	-
BiNa-H S A	-38,1 -31,1	-38,4 -32,0	-32,0 -23,7	-6,2 3,6	BiNa-Ph S A	-	-	-	-

Table 19 – Variation de l'énergie DFT (ΔE) lors de l'étape d'activation du catalyseur par SiH_4 pour les ligands PH_3 , 1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$ et 2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$.

Ligand	VDW	TS	VDW	Produits	Ligand. PH_3	VDW	TS	VDW	Produits
2 PH_3	-6,5	-4,6	-10,8	-7,9	2 PH_3	-6,3	-4,1	-9,4	-7,7
1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-5,9	-5,2	-11,8	-6,4	1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-9,4	-4,8	-10,2	-5,8
2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-6,0	-5,4	-11,3	-6,4	2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-8,3	-5,1	-10,6	-5,9

Table 20 – Variation de l'énergie MP2//DFT (ΔE) lors de l'étape d'activation du catalyseur par SiH_4 pour les ligands PH_3 , 1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$ et 2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$.

Ligand	VDW	TS	VDW	Produits	Ligand. PH_3	VDW	TS	VDW	Produits
2 PH_3	-8,2	-4,6	-8,5	-3,3	2 PH_3	-8,5	-7,0	-8,5	-4,6
1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-7,6	-6,4	-11,0	-2,6	1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-14,8	-9,4	-10,8	-4,7
2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-7,8	-6,6	-10,8	-2,8	2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-12,6	-10,0	-12,1	-4,6

Table 21 – Variation de l'énergie libre (ΔG°) lors de l'étape d'activation du catalyseur par SiH_4 pour les ligands PH_3 , 1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$ et 2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$.

Ligand	VDW	TS	VDW	Produits	Ligand. PH_3	VDW	TS	VDW	Produits
2 PH_3	2,7	4,9	-5,1	-10,7	2 PH_3	4,8	8,9	-0,4	-7,8
1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	2,4	5,5	-3,5	-8,1	1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	1,7	6,1	-1,4	-6,8
2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	2,4	5,4	-3,7	-8,0	2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	2,6	7,3	-1,8	-6,6

Table 22 – Variation de l'enthalpie (ΔH°) lors de l'étape d'activation du catalyseur par SiH_4 pour les ligands PH_3 , 1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$ et 2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$.

Ligand	VDW	TS	VDW	Produits	Ligand. PH_3	VDW	TS	VDW	Produits
2 PH_3	-4,2	-3,6	-8,2	-8,1	2 PH_3	-4,4	-3,2	-8,2	-8,4
1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-4,6	-4,9	-11,2	-7,0	1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-8,0	-4,3	-9,6	-6,5
2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-4,7	-5,1	-10,7	-7,0	2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-7,0	-4,5	-10,0	-6,7

Table 23 – Variation de l'enthalpie (ΔS°) lors de l'étape d'activation du catalyseur par SiH_4 pour les ligands PH_3 , 1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$ et 2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$.

Ligand	VDW	TS	VDW	Produits	Ligand. PH_3	VDW	TS	VDW	Produits
2 PH_3	-23,1	-28,5	-13,7	8,7	2 PH_3	-30,9	-40,6	-26,3	1,0
1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-23,3	-35,0	-25,8	3,7	1,4- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-32,5	-34,8	-27,5	1,0
2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-23,5	-35,2	-23,6	3,1	2,3- $\text{Me}_2\text{BiEt-H}$	-32,1	-39,6	-27,7	-0,3

Table 24 – Influence de la nature de l'agent hydrosilylant sur la variation d'enthalpie (ΔH°) lors de l'étape d'activation du catalyseur en conformation symétrique.

HSiH ₃	VDW	TS	VDW	Produits
[BiEt-H]CuF	-5,5	-4,4	-10,7	-7,1
[BiEt-Me]CuF	-6,9	-5,8	-9,7	-5,5
[BiEt-Ph]CuF	-6,7	-4,8	-6,6	-2,3
HSiMe ₃	VDW	TS	VDW	Produits
[BiEt-H]CuF	-6,4	-1,8	-21,2	-17,6
[BiEt-Me]CuF	-6,5	-2,5	-19,4	-16,0
[BiEt-Ph]CuF	-7,4	-1,4	-16,0	-12,8
HSi(OMe) ₃	VDW	TS	VDW	Produits
[BiEt-H]CuF	-11,1	-11,2	-22,7	-18,3
[BiEt-Me]CuF	-16,5	-13,5	-21,3	-16,7
[BiEt-Ph]CuF	-15,0	-12,8	-17,5	-13,5

Table 25 – Influence de la nature de l'agent hydrosilylant sur la variation d'entropie (ΔS°) lors de l'étape d'activation du catalyseur en conformation symétrique.

HSiH ₃	VDW	TS	VDW	Produits
[BiEt-H]CuF	-31,6	-33,6	-22,2	3,4
[BiEt-Me]CuF	-30,8	-37,0	-27,8	2,7
[BiEt-Ph]CuF	-36,8	-38,4	-30,0	5,1
HSiMe ₃	VDW	TS	VDW	Produits
[BiEt-H]CuF	-28,2	-37,5	-24,2	2,9
[BiEt-Me]CuF	-23,0	-41,5	-27,6	2,2
[BiEt-Ph]CuF	-33,6	-43,9	-31,1	4,6
HSi(OMe) ₃	VDW	TS	VDW	Produits
[BiEt-H]CuF	-37,7	-47,3	-36,0	2,4
[BiEt-Me]CuF	-50,3	-50,2	-33,1	1,8
[BiEt-Ph]CuF	-48,9	-52,4	-36,7	4,2

Table 26 – Influence de la nature de l'atome d'halogène sur la variation d'enthalpie (ΔH°) lors de l'étape d'activation du catalyseur par SiH_4 .

Pré-catalyseur	VDW	TS	VDW	Produits
[BiEt-H]CuF	-5,5	-4,4	-10,7	-7,1
[BiEt-H]CuCl	-0,2	24,3	21,4	23,0
[BiEt-H]CuI	0,7	36,5	34,6	36,6
[BiEt-Me]CuF	-6,9	-5,8	-9,7	-5,5
[BiEt-Me]CuCl	0,0	25,3	23,3	25,4
[BiEt-Me]CuI	0,7	38,7	37,9	39,8

Table 27 – Influence de la nature de l'atome d'halogène sur la variation d'entropie (ΔS°) lors de l'étape d'activation du catalyseur par SiH_4 .

Pré-catalyseur	VDW	TS	VDW	Produits
[BiEt-H]CuF	-31,6	-33,6	-22,2	3,4
[BiEt-H]CuCl	-25,1	-38,1	-25,1	0,7
[BiEt-H]CuI	-15,3	-36,0	-26,1	1,4
[BiEt-Me]CuF	-30,8	-37,0	-27,8	2,7
[BiEt-Me]CuCl	-22,7	-36,6	-34,1	0,1
[BiEt-Me]CuI	-12,2	-27,9	-20,0	9,3

4. Cycle catalytique

Table 28 – Variation de l'enthalpie (ΔH°) lors de la réaction d'hydrosilylation non catalysée de cétones par SiH_4 .

Cétone	TS	Produits
H_2CO	39,1	-35,3
MeHCO	41,1	-29,1
Me_2CO	42,6	-24,6
PhMeCO	44,3	-20,9

Table 29 – Variation de l'entropie (ΔS°) lors de la réaction d'hydrosilylation non catalysée de cétones par SiH_4 .

Cétone	TS	Produits
H_2CO	-36,8	-34,2
MeHCO	-41,0	-35,8
Me_2CO	-43,0	-39,0
PhMeCO	-38,2	-33,7

Table 30 – Variation de l'enthalpie (ΔH°) lors de la première et de la deuxième étape du cycle catalytique pour la réduction du H_2CO par SiH_4 .

Ligand	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
2 PH_3	-5,9	-3,4	-27,9	-7,1	-7,8	-9,5	-7,4
BiEt-H	-5,4	-2,3	-27,7	-7,7	-7,0	-9,8	-7,5
BiEt-Me	-6,2	-4,2	-28,8	-6,6	-6,6	-7,5	-6,4
BiEt-Ph	-6,8	-6,7	-30,8	-5,0	-4,4	-4,6	-4,4
BiPh-H	-6,0	-3,2	-27,8	-8,0	-7,4	-9,8	-7,4
BiPh-Me	-6,5	-5,1	-30,7	-5,0	-5,2	-6,3	-4,5
BiPh-Ph	-8,0	-7,6	-31,7	-4,5	-4,1	-4,9	-3,5

Table 31 – Variation de l'entropie (ΔS°) lors de la première et de la deuxième étape du cycle catalytique pour la réduction du H_2CO par SiH_4 .

Ligand	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
2 PH_3	-34,9	-40,8	-31,9	-39,0	-42,7	-33,8	-2,3
BiEt-H	-35,2	-42,8	-39,9	-35,5	-35,0	-27,1	5,7
BiEt-Me	-31,3	-41,5	-33,0	-36,5	-39,7	-30,4	-1,2
BiEt-Ph	-41,1	-46,5	-37,6	-42,0	-40,0	-34,3	3,4
BiPh-H	-35,2	-43,0	-35,5	-28,8	-36,7	-32,0	1,2
BiPh-Me	-34,3	-43,6	-37,4	-36,2	-38,7	-30,6	3,2
BiPh-Ph	-37,9	-43,9	-37,8	-39,2	-40,4	-30,7	3,6

Table 32 – Variation de l'enthalpie (ΔH°) lors de la première et de la deuxième étape du cycle catalytique pour la réduction du MeHCO par SiH_4 . Les valeurs pour l'approche axiale sont entre parenthèses.

Ligand	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
2 PH_3	-5,5	0,9	-22,4	-6,2	-6,8	-9,0	-6,7
BiEt-H	-4,7 (-5,1)	1,7 (1,7)	-22,3	-6,1	-6,8	-8,7	-6,8
BiEt-Me	-4,8 (-4,9)	0,0 (0,0)	-23,6	-5,7	-5,4	-6,1	-5,5
BiEt-Ph	-5,3 (-5,3)	-2,5 (-2,7)	-26,1	-1,7	-2,8	-2,6	-3,1
BiPh-H	-5,9 (-5,5)	1,0 (0,9)	-22,4	-7,1	-6,5	-8,2	-6,7
BiPh-Me	-5,2 (-5,6)	-0,6 (-0,8)	-25,2	-4,1	-4,1	-4,4	-3,9
BiPh-Ph	-6,5 (-6,4)	-3,4 (-3,6)	-23,1	-3,1	-2,3	-3,8	-3,0

Table 33 – Variation de l'entropie (ΔS°) lors de la première et de la deuxième étape du cycle catalytique pour la réduction du MeHCO par SiH₄. Les valeurs pour l'approche axiale sont entre parenthèses.

Ligand	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
2 PH ₃	-37,7	-43,2	-36,5	-37,7	-40,9	-38,1	0,7
BiEt-H	-32,0 (-32,4)	-43,7 (-44,4)	-40,0	-37,2	-39,2	-29,0	2,1
BiEt-Me	-33,3 (-32,1)	-44,3 (-44,2)	-38,0	-37,4	-39,2	-29,0	2,1
BiEt-Ph	-37,5 (-38,0)	-48,5 (-49,2)	-48,1	-32,5	-36,6	-29,4	12,3
BiPh-H	-32,7 (-38,7)	-44,4 (-39,2)	-38,2	-39,2	-38,7	-33,6	2,3
BiPh-Me	-32,6 (-32,8)	-46,7 (-44,7)	-41,3	-36,9	-37,0	-31,2	5,4
BiPh-Ph	-35,9 (-35,8)	-47,1 (-47,0)	-39,5	-40,8	-39,1	-26,5	3,6

Table 34 – Variation de l'enthalpie (ΔH°) lors de la première et de la deuxième étape du cycle catalytique pour la réduction du Me₂CO par SiH₄.

Ligand	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
2 PH ₃	-5,9	3,8	-19,1	-5,5	-6,2	-6,9	-5,5
BiEt-H	-5,8	4,4	-19,1	-5,3	-5,9	-7,8	-5,5
BiEt-Me	-6,8	2,8	-20,4	-2,5	-2,1	-1,5	-4,2
BiEt-Ph	-4,4	0,5	-22,3	-1,7	-0,2	-3,0	-2,3
BiPh-H	-6,6	3,7	-18,8	-6,8	-6,1	-7,1	-5,9
BiPh-Me	-6,4	2,4	-20,2	-2,4	-2,0	-4,3	-4,4
BiPh-Ph	-6,7	-0,2	-22,4	-2,2	-1,8	-3,0	-2,2

Table 35 – Variation de l'entropie (ΔS°) lors de la première et de la deuxième étape du cycle catalytique pour la réduction du Me_2CO par SiH_4 .

Ligand	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
2 PH_3	-40,3	-45,2	-39,5	-42,2	-44,0	-34,3	-0,5
BiEt-H	-36,6	-50,5	-46,7	-36,8	-39,5	-25,7	7,7
BiEt-Me	-38,3	-48,1	-42,4	-34,2	-40,8	-40,5	3,4
BiEt-Ph	-33,4	-55,5	-51,7	-37,7	-32,7	-18,6	12,7
BiPh-H	-38,7	-48,7	-45,5	-36,1	-36,4	-32,6	6,5
BiPh-Me	-39,2	-50,2	-43,3	-41,7	-42,2	-31,3	4,3
BiPh-Ph	-39,1	-52,8	-44,5	-40,4	-40,1	-27,5	5,5

Table 36 – Variation de l'enthalpie (ΔH°) lors de la première et de la deuxième étape du cycle catalytique pour la réduction du PhMeCO par SiH_4 .

Ligand		Etape 1			Etape 2			
		VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
BiEt-H	(R)	-3,9	6,1	-16,9	-4,2	-4,4	-4,0	-4,1
	(S)	-4,9	6,0	-16,8	-4,2	-4,9	-7,4	-4,1
BiEt-Me	(R)	-3,9	4,5	-19,0	-3,9	-2,0	-2,3	-2,0
	(S)	-5,2	4,3	-20,2	-1,8	-1,8	-3,6	-3,0
BiEt-Ph	(R)	-3,2	3,8	-20,5	2,9	2,5	-0,9	-0,5
	(S)	-4,1	2,7	-21,4	3,9	3,9	3,2	0,4
BiPh-H	(R)	-5,4	5,5	-18,6	-3,0	-2,9	-3,6	-2,3
	(S)	-5,3	5,4	-18,0	-3,4	-3,5	-3,5	-2,9
BiPh-Me	(R)	4,9	4,8	-19,7	-2,6	-1,5	-1,3	-1,2
	(S)	-5,2	3,6	-20,0	-2,2	-2,0	-3,4	-0,9
BiPh-Ph	(R)	-4,7	3,4	-22,2	4,3	3,8	0,8	1,2
	(S)	-5,0	2,3	-19,9	1,7	-1,6	-3,7	-1,1

Table 37 – Variation de l'entropie (ΔS°) lors de la première et de la deuxième étape du cycle catalytique pour la réduction du PhMeCO par SiH_4 .

Ligand		Etape 1			Etape 2			
		VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
BiEt-H	(R)	-32,9	-44,4	-40,9	-38,8	-41,9	-32,9	7,2
	(S)	-30,9	-42,3	-38,6	-41,6	-44,0	-33,8	4,8
BiEt-Me	(R)	-31,9	-40,6	-35,2	-31,9	-44,2	-33,0	1,5
	(S)	-32,4	-45,8	-41,5	-37,4	-38,1	-23,6	7,7
BiEt-Ph	(R)	-36,5	-49,1	-42,4	-42,2	-43,8	-21,5	8,8
	(S)	-31,0	-51,6	-44,5	-42,0	-42,9	-30,4	10,8
BiPh-H	(R)	-33,3	-43,8	-43,7	-37,2	-36,8	-23,6	10,1
	(S)	-33,8	-43,8	-40,8	-40,3	-40,8	-26,7	7,0
BiPh-Me	(R)	-31,7	-44,8	-42,8	-37,5	-38,5	-23,0	9,2
	(S)	-35,4	-46,3	-44,0	-38,5	-36,7	-29,3	10,3
BiPh-Ph	(R)	-36,3	-48,8	-40,3	-41,8	-42,2	-28,4	6,6
	(S)	-36,2	-49,5	-41,7	-39,4	-44,9	-37,1	7,9

Table 38 – Variation de l'enthalpie (ΔH°) pour les deux étapes du cycle catalytique lors de la réduction du H_2CO , $MeHCO$ et Me_2CO par SiH_4 catalysé par du $BiEt-H$ avec et sans PH_3 supplémentaire.

BiEt-H. PH_3	Etape 1				Etape 2			
	VDW	TS_{tetra}	TS_{irrig}	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H_2CO	-5,2	-3,2	0,2	-27,1	-4,9	-5,0	-8,6	-8,1
$MeHCO$ eq	-5,0	1,8	4,2	-21,2	-4,0	-4,6	-8,4	-8,0
$MeHCO$ ax	-5,0	1,5	4,2	-21,2	-4,0	-4,6	-8,4	-8,0
Me_2CO	-5,0	5,3	6,9	-18,1	-3,2	-3,8	-6,8	-6,6

Table 39 – Variation de l'entropie (ΔS°) pour les deux étapes du cycle catalytique lors de la réduction du H_2CO , $MeHCO$ et Me_2CO par SiH_4 catalysé par du $BiEt-H$ avec et sans PH_3 supplémentaire.

BiEt-H. PH_3	Etape 1				Etape 2			
	VDW	TS_{tetra}	TS_{irrig}	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H_2CO	-36,5	-40,1	-29,2	-34,8	-17,7	-24,0	-24,4	0,6
$MeHCO$ eq	-29,1	-43,1	-31,1	-35,4	-20,6	-23,8	-27,6	-0,4
$MeHCO$ ax	-28,0	-43,8	-30,2	-35,4	-20,6	-23,8	-27,6	-0,4
Me_2CO	-39,9	-49,5	-35,3	-42,1	-26,7	-29,0	-25,2	3,2

Table 40 – Variation de l'enthalpie (ΔH°) pour les deux étapes du cycle catalytique lors de la réduction du PhMeCO par SiH₄ en présence d'un PH₃ supplémentaire.

Ligand		Etape 1			Etape 2			
		VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
BiEt-H	(R)	-5,0	8,7	-16,4	-0,6	-1,8	-2,4	-4,5
	(S)	-4,8	8,4	-16,5	-1,4	-2,0	-4,3	-4,5
BiEt-Me	(R)	-4,0	6,7	-19,4	1,2	0,6	1,6	-1,6
	(S)	-5,2	6,4	-16,6	-2,5	-2,5	-7,1	-4,3
BiEt-Ph	(R)	-2,1	5,6	-20,5	5,3	4,9	2,4	-0,5
	(S)	-2,1	4,3	-22,3	7,1	6,9	4,8	1,3
BiPh-H	(R)	-3,1	6,7	-20,2	0,5	4,5	1,2	-0,7
	(S)	-6,5	6,4	-19,6	4,2	2,9	-0,1	-1,3
BiPh-Me	(R)	-4,9	6,9	-19,3	3,9	3,7	3,2	-1,7
	(S)	-4,6	5,8	-20,1	5,5	4,9	-0,3	-0,9
BiPh-Ph	(R)	-2,5	6,0	-20,5	5,8	5,4	1,2	-0,4
	(S)	-2,5	4,7	-20,6	5,3	5,6	0,2	-0,3

Table 41 – Variation de l'entropie (ΔS°) pour les deux étapes du cycle catalytique lors de la réduction du PhMeCO par SiH₄ en présence d'un PH₃ supplémentaire.

Ligand		Etape 1			Etape 2			
		VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
BiEt-H	(R)	-30,8	-32,6	-36,2	-21,3	-27,6	-23,0	2,5
	(S)	-31,3	-33,4	-35,6	-29,8	-31,0	-20,6	1,9
BiEt-Me	(R)	-32,8	-31,1	-39,1	-27,5	-31,1	-19,2	5,4
	(S)	-34,0	-34,8	-40,0	-13,3	-29,2	-27,9	6,4
BiEt-Ph	(R)	-23,1	-32,9	-40,7	-26,7	-34,7	-15,2	7,0
	(S)	-22,2	-34,8	-44,0	-20,7	-27,0	-10,1	10,3
BiPh-H	(R)	-32,9	-45,3	-54,9	-23,2	-22,1	-8,7	21,3
	(S)	-43,0	-47,0	-53,8	-22,3	-26,6	-21,8	20,1
BiPh-Me	(R)	-33,6	-35,1	-43,2	-26,9	-22,4	-29,2	9,5
	(S)	-33,1	-31,6	-44,3	-19,5	-23,9	-14,1	10,6
BiPh-Ph	(R)	-16,6	-35,2	-41,6	-22,7	-23,7	-9,5	7,9
	(S)	-22,5	-34,4	-40,0	-30,4	-25,2	-18,6	6,3

Table 42 – Variation de l'enthalpie (ΔH°) pour la seconde étape du cycle catalytique lors de la réduction du H_2CO et du Me_2CO en fonction de l'agent hydrosilylant.

$HSiH_3$	H_2CO				Me_2CO			
	VDW	TS	VDW	Produits	VDW	TS	VDW	Produits
BIEt-H	-7,7	-7,0	-9,8	-7,5	-5,3	-5,9	-7,8	-5,5
BIEt-Me	-6,6	-6,6	-7,5	-6,4	-2,5	-2,1	-1,5	-4,2
BIEt-Ph	-5,0	-4,4	-4,6	-4,4	-1,7	-0,2	-3,0	-2,3
$HSiMe_3$	H_2CO				Me_2CO			
	VDW	TS	VDW	Produits	VDW	TS	VDW	Produits
BIEt-H	-3,5	21,3	-15,4	-13,0	-3,2	23,4	-10,1	-10,7
BIEt-Me	-3,4	20,6	-14,1	-11,9	-2,5	23,1	-8,9	-9,4
BIEt-Ph	-1,6	24,3	-9,2	-10,0	-0,6	27,7	-4,2	-7,5
$HSi(OMe)_4$	H_2CO				Me_2CO			
	VDW	TS	VDW	Produits	VDW	TS	VDW	Produits
BIEt-H	-16,0	-15,1	-19,5	-17,7	-14,7	-13,6	-16,3	-16,3
BIEt-Me	-16,4	-14,0	-18,7	-16,6	-14,6	-11,7	-15,7	-15,0
BIEt-Ph	-14,4	-11,4	-12,9	-14,6	-11,3	-7,3	-11,9	-13,1

Table 44 – Variation de l'énergie (ΔE) pour les deux étapes du cycle catalytique lors de la réduction du H_2CO et du Me_2CO par SiH_4 en présence du catalyseur $HCu[1,4-Me_2BiEt-H]$ et $HCu[2,3-Me_2BiEt-H]$.

2,3- $Me_2BiEt-H$	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H_2CO	-7,4	-3,9	-32,9	-6,5	-5,8	-9,1	-7,2
Me_2CO	-7,4	3,2	-23,8	-4,0	-3,6	-5,8	-5,3
1,4- $Me_2BiEt-H$	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H_2CO	-7,7	-4,5	-32,8	-6,3	-5,6	-9,5	-7,3
Me_2CO	-7,6	3,2	-23,8	-3,8	-3,4	-8,6	-5,3
2,3- $Me_2BiEt-H.PH_3$	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H_2CO	-6,5	-3,7	-31,8	-7,6	-4,5	-9,8	-8,3
Me_2CO	-6,3	4,6	-22,3	-4,6	-2,7	-8,9	-6,8
1,4- $Me_2BiEt-H.PH_3$	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H_2CO	-7,0	-4,8	-31,8	-8,2	-4,8	-9,8	-8,2
Me_2CO	-6,3	3,8	-22,2	-4,1	-2,7	-8,2	-6,8

Table 45 – Variation de l'énergie libre (ΔG°) pour les deux étapes du cycle catalytique lors de la réduction du H_2CO et du Me_2CO par SiH_4 en présence du catalyseur $HCu[1,4-Me_2BiEt-H]$ et $HCu[2,3-Me_2BiEt-H]$.

2,3-Me ₂ BiEt-H	Etape 1			Etape 2		
	VDW	TS	Int	VDW	TS	Produits
H ₂ CO	4,1	9,0	-18,4	7,4	8,8	-0,2
Me ₂ CO	4,1	17,6	-6,4	7,7	8,9	3,0
						-6,6
1,4-Me ₂ BiEt-H	Etape 1			Etape 2		
	VDW	TS	Int	VDW	TS	Produits
H ₂ CO	3,6	9,5	-17,5	7,7	8,1	3,0
Me ₂ CO	4,5	17,8	-6,3	8,2	9,2	0,5
						-6,7
2,3-Me ₂ BiEt-H.PH ₃	Etape 1			Etape 2		
	VDW	TS	Int	VDW	TS	Produits
H ₂ CO	4,1	8,9	-16,2	4,9	6,5	-1,8
Me ₂ CO	-5,6	19,2	-5,6	8,3	8,5	1,2
						-7,5
1,4-Me ₂ BiEt-H.PH ₃	Etape 1			Etape 2		
	VDW	TS	Int	VDW	TS	Produits
H ₂ CO	4,0	8,8	-14,9	8,3	5,0	1,2
Me ₂ CO	5,4	19,2	-4,6	7,3	7,7	0,0
						-8,4

Table 46 – Variation de l'enthalpie (ΔH°) pour les deux étapes du cycle catalytique lors de la réduction du H_2CO et du Me_2CO par SiH_4 en présence du catalyseur $HCu[1,4-Me_2BiEt-H]$ et $HCu[2,3-Me_2BiEt-H]$.

2,3-Me ₂ BiEt-H	Etape 1			Etape 2				
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits	
H_2CO Me_2CO	-6,0	-2,9	-27,9	-5,1	-5,0	-8,0	-7,4	
	-6,1	3,8	-19,2	-2,6	-2,8	-5,2	-5,4	
1,4-Me ₂ BiEt-H	Etape 1			Etape 2				
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits	
H_2CO Me_2CO	-6,3	-3,4	-27,8	-2,6	-4,8	-5,2	-7,4	
	-6,3	3,8	-19,2	-2,4	-2,7	-7,4	-5,4	
2,3-Me ₂ BiEt-H.PH ₃	Etape 1			Etape 2				
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits	
H_2CO Me_2CO	-5,1	-2,6	-26,9	-5,8	-3,5	-8,6	-8,3	
	-17,7	5,6	-17,7	-2,9	-1,7	-8,3	-6,9	
1,4-Me ₂ BiEt-H.PH ₃	Etape 1			Etape 2				
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits	
H_2CO Me_2CO	-5,5	-3,6	-27,5	-2,9	-3,2	-8,3	-7,7	
	-4,9	4,7	-17,7	-2,3	-1,7	-7,0	-6,9	

Table 47 – Variation de l'enthalpie (ΔH°) pour les deux étapes du cycle catalytique lors de la réduction du H_2CO et du Me_2CO par SiH_4 en présence du catalyseur $HCu[1,4-Me_2BiEt-H]$ et $HCu[2,3-Me_2BiEt-H]$.

2,3- $Me_2BiEt-H$	Etape 1			Etape 2		
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW Produits
H_2CO	-33,8	-39,9	-31,8	-41,8	-46,1	-26,3
Me_2CO	-34,3	-46,3	-43,2	-34,7	-39,1	-27,3
						4,2
1,4- $Me_2BiEt-H$	Etape 1			Etape 2		
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW Produits
H_2CO	-33,3	-43,5	-34,5	-34,7	-43,2	-27,3
Me_2CO	-36,2	-46,7	-43,2	-35,8	-40,0	-26,7
						4,2
2,3- $Me_2BiEt-H.PH_3$	Etape 1			Etape 2		
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW Produits
H_2CO	-30,9	-38,8	-36,2	-35,7	-33,4	-22,9
Me_2CO	-40,8	-45,9	-40,8	-37,6	-34,1	-32,0
						1,8
1,4- $Me_2BiEt-H.PH_3$	Etape 1			Etape 2		
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW Produits
H_2CO	-32,0	-41,6	-42,3	-37,6	-27,4	-32,0
Me_2CO	-34,5	-48,5	-44,0	-32,3	-31,6	-23,5
						5,0

Table 48 – Variation de l'énergie MP2//B3LYP lors de la première et de la deuxième étape du cycle catalytique pour la réduction par SiH₄.

2 PH ₃	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H ₂ CO	-10,3	-8,1	-42,2	-6,6	-4,9	-6,6	-0,4
MeHCO	-10,3	-6,8	-39,1	-8,2	-7,8	-8,2	1,0
Me ₂ CO	-11,8	-6,7	-37,6	-8,1	-7,3	-4,4	2,6
3 PH ₃	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H ₂ CO	-8,9	-4,0	-39,2	-3,1	-2,2	-4,5	-3,4
MeHCO	-8,4	-4,7	-35,8	-2,3	-1,6	-6,1	-2,3
Me ₂ CO	-9,5	-0,5	-34,5	-2,2	-1,0	-4,2	-0,5
2,3-Me ₂ BiEt-H	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H ₂ CO	-10,4	-7,1	-40,4	-10,8	-9,0	-5,8	-2,1
Me ₂ CO	-11,7	-5,9	-36,8	-8,1	-7,0	-0,8	1,8
1,4-Me ₂ BiEt-H	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H ₂ CO	-1,1	-8,5	-40,5	-10,9	-9,0	-6,1	-2,1
Me ₂ CO	-6,6	3,0	-24,0	-8,3	-7,1	-6,3	1,8
BiEt-H	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H ₂ CO	-10,0	-6,5	-40,5	-10,1	-9,4	-7,1	-2,1
MeHCO	-9,9	-5,3	-37,9	-8,9	-8,1	-7,3	-0,2
Me ₂ CO	-10,5	-5,3	-37,9	-8,9	-8,1	-7,3	-0,2
Me ₂ CO	-11,5	-5,6	-36,9	-8,7	-8,0	-6,7	1,8
PhMeCO	-10,7	-5,9	-35,3	-11,6	-9,6	-9,1	3,2
PhMeCO	-11,0	-6,1	-35,6	-9,0	-8,6	-8,0	3,5
BiEt-Me	Etape 1			Etape 2			
	VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H ₂ CO	-10,4	-8,2	-40,7	-10,9	-9,2	-8,5	-1,9
MeHCO	-10,2	-6,9	-38,8	-9,3	-7,3	-6,4	0,7
MeHCO	-9,8	-6,8	-38,8	-9,3	-7,3	-6,4	0,7
Me ₂ CO	-12,2	-7,1	-37,8	-8,7	-3,9	-4,8	2,7

BiPh-H		Etape 1			Etape 2			
		VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H ₂ CO		-10,6	-8,2	-40,3	-10,9	-10,5	-12,4	-2,2
MeHCO	ax	-10,0	-6,7	-37,5	-10,0	-9,8	-11,0	-0,6
	eq	-10,4	-6,7	-37,5	-10,0	-9,8	-11,0	-0,6
Me ₂ CO		-12,0	-6,7	-35,7	-10,9	-10,0	-10,6	0,7
BiEt-H.PH ₃		Etape 1			Etape 2			
		VDW	TS	Int	VDW	TS	VDW	Produits
H ₂ CO		-8,6	-0,8	-38,4	-3,8	-2,8	-8,6	-4,2
MeHCO	ax	-9,6	0,3	-35,2	-3,2	-2,1	-7,9	-2,9
	eq	-9,6	0,4	-35,2	-3,2	-2,1	-7,9	-2,9
Me ₂ CO		-9,8	0,0	-35,3	-1,3	-0,4	-4,2	0,2
PhMeCO	R	-10,3	-0,5	-34,4	-1,5	-0,4	-3,5	2,3
	S	-10,3	-4,7	-34,4	-3,2	-2,4	-3,6	2,3