

2 M11.3324.9

Université de Montréal

**Étude de la réactivité catalytique de complexes indényl-nickel (II) porteurs de
ligands hémilabiles éther et vinyle**

Par

Daniel Gareau

Département de chimie
Faculté des Arts et des Sciences

11639115

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès Science (M. Sc.)
en chimie

Avril 2005

©, Daniel Gareau, 2005



QD

3

U54

2005

v.024

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des Arts et des Sciences

Ce mémoire intitulé :

Étude de la réactivité catalytique de complexes indényl-nickel (II) porteurs de ligands hémilabiles éther et vinyle

Présenté par :

Daniel Gareau

À été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Dr. André Beauchamp	Président-rapporteur
Dr. Davit Zargarian	Directeur de recherche
Dr. François Brisse	Co-directeur de recherche
Dr. Garry Hanan	Membre du jury

Sommaire

Les complexes indényl-nickel du type (1-R-indényl)Ni(PPh₃)Cl ont déjà démontré des propriétés catalytiques intéressantes pour la polymérisation et l'hydrosilylation de certaines oléfines comme le styrène et le norbornylène, lorsqu'ils sont activés par un sel comme NaBPh₄ ou AgBF₄. L'espèce active dans la catalyse est présumément le cation [(1-R-indényl)Ni(PPh₃)]⁺. Ce composé est très instable et, en l'absence de substrats, il se réorganise spontanément en composé bis-phosphine [(1-R-indényl)Ni(PPh₃)₂]⁺ relativement inerte en catalyse de polymérisation. L'utilisation d'un ligand hémilabile sur l'indényle permet la stabilisation du composé cationique et prévient sa conversion en composé bis-phosphine. Ces composés hémilabiles sont plus réactifs, probablement à cause de l'augmentation de la durée de vie de l'espèce active.

Au cours de cette étude, deux types de ligands hémilabiles ont été synthétisés et complexés au nickel pour obtenir des composés du type Ind[^]L(PR₃)NiX (Ind = indényl ; [^] = Si(Me)₂CH₂, (CH₂)₂ ; L = -CH=CH₂, -OMe ; R = Ph, Cy ; X = Cl, Me). L'influence de la disubstitution de l'indényle par deux ligands hémilabiles a aussi été brièvement étudiée à l'aide des complexes (1-(CH₂)₂OMe-3-Si(Me)₂CH₂CH=CH₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl et (1-(CH₂)₂OMe-3-Si(Me)₂CH₂CH=CH₂-Ind)Ni(PCy₃)Cl. Les composés obtenus ont été caractérisés par spectroscopie RMN et par diffraction des rayons X, et leurs réactivités ont été testées principalement sur l'hydrosilylation et la polymérisation du styrène.

L'abstraction du chlorure de ces composés mène à l'obtention de complexes cationiques stables, mais de natures différentes selon la labilité du groupement pendant L utilisé. Les complexes utilisant le ligand oléfine indényle $\text{CH}=\text{CH}_2$ forment des composés chélates de type $[(\eta^3:\eta^2\text{-Ind}^{\wedge}\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PR}_3)]^+$ (Ind = indényle ; $\wedge = \text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_2$; R = Ph, Cy). Ces composés sont de bons modèles de l'intermédiaire de réaction entre les oléfines et les complexes indényle-nickel. Leur réactivité a été étudiée dans l'espoir qu'elle pourrait renseigner sur le mécanisme des réactions d'hydrosilylation et de polymérisation. Par contre, la coordination du groupement éther n'est pas observée lors de l'abstraction du chlorure des complexes $(\eta^3:\eta^0\text{-IndCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{Cl}$ (R = Ph et Cy). Il y a plutôt réarrangement pour obtenir l'espèce bis-phosphine $[(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}^{\wedge}\text{OMe})\text{Ni}(\text{PR}_3)_2]^+$ (R = Ph, Cy). Le substituant éther est donc un ligand moins coordonnant et plus labile que le substituant oléfine.

Mots-clés : nickel, indényle, polymérisation, hydrosilylation, ligand hémilabile, RMN, diffraction des rayons X.

Summary

Indenyl nickel complexes of the type (1-R-indenyl)Ni(PPh₃)Cl have been shown to catalyze the polymerization and hydrosilylation of certain olefins like styrene and norbornylene when salts like NaBPh₄ or AgBF₄ are added to the reaction mixture to activate the nickel centre. The active species, in these reactions, is presumed to be the [(1-R-indenyl)Ni(PPh₃)]⁺ cation. This species is very unstable and, in the absence of substrates or added ligands, reorganises spontaneously to give the bis-phosphine complex [(1-R-indenyl)Ni(PPh₃)₂]⁺ that is relatively inert toward polymerization. The use of an hemilabile ligand on the indenyl allows the stabilisation of the cationic compound and prevents conversion to the bis-phosphine complex. Those hemilabile compounds are more reactive probably because of the increase of the life-time of the active species.

During the course of the present study, two kinds of hemilabile ligand have been synthesized and complexed to nickel to obtain compounds of the type Ind[^]L(PR₃)NiX (Ind = indenyl ; ^ = Si(Me)₂CH₂, (CH₂)₂; L = -CH=CH₂, -OMe; R = Ph, Cy; X = Cl, Me). The effect of disubstitution on the indenyl by two pendant hemilabile ligands has also been studied briefly with the complexes (1-(CH₂)₂OMe-3-Si(Me)₂CH₂CH=CH₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl and (1-(CH₂)₂OMe-3-Si(Me)₂CH₂CH=CH₂-Ind)Ni(PCy₃)Cl. Those compounds have been characterised by NMR spectroscopy and by X-ray diffraction studies and their reactivities have been tested in the hydrosilylation and polymerization of styrene.

The abstraction of the chloride from those complexes leads to the formation of stable cationic compounds whose structures depend on the lability of the pendant L moiety used.

The complexes using the olefin pendant ligand Indenyl[^]CH=CH₂ formed the chelate compounds $[\eta^3:\eta^2\text{-(Ind}^{\wedge}\text{CH=CH}_2\text{)Ni(PR}_3\text{)}]^+$ ([^] = Si(Me)₂CH₂, (CH₂)₂; R = Ph, Cy). This type of compound is a good model for the intermediate of the reaction between the olefin and the cationic indenyl nickel complexes. Its reactivity has been studied in the hope of improving our understanding of the mechanism of the hydrosilylation and polymerization reaction. On the other hand, complexes bearing a pendant ether moiety did not result in the formation of chelate complexes, but rather species $[(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}^{\wedge}\text{OMe)Ni(PR}_3\text{)}_2]^+$ (R = Ph et Cy), implying that the ether substituent is less coordinating and more labile than the olefin substituent.

Key-words : nickel, indenyl, polymerization, hydrosilylation, hemilabile ligand, NMR, X-ray diffraction.

Table des matières

Sommaire	iii
Summary	v
Table des matières	vii
Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xvi
Liste des abréviations	xvii
Liste des produits	xix
Remerciements	xxii
Chapitre 1 : Introduction	1
Chapitre 2 : Synthèse, caractérisation et réactivité des complexes indényl-nickel neutres avec substituants hémilabiles éther ou oléfine	12
2.1 Synthèse des ligands indényles	12
2.2 Synthèse générale des complexes neutres de type $(\text{Ind}^{\wedge}\text{L})\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{X}$ ($\wedge =$ $\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2$; $\text{L} = -\text{CH}_2=\text{CH}_2, -\text{OMe}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$)	14
2.2.1 Synthèse des complexes $(\text{Ind}^{\wedge}\text{L})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$	15
2.2.2 Substitution de phosphine	16
2.2.3 Substitution du ligand X.....	19
2.3 Étude structurale des composés neutres de type $(\text{Ind}^{\wedge}\text{L})\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{Cl}$ ($\text{Ind} =$ Indène ; $\wedge = \text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2$; $\text{L} = \text{CH}_2=\text{CH}_2, -\text{OMe}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$).....	22

2.4	Étude RMN des composés neutres de type $(\text{Ind}^{\wedge}\text{L})\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{X}$ ($\wedge = \text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2$; $\text{L} = \text{CH}_2=\text{CH}_2, -\text{OMe}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$).....	27
2.4.1	Étude RMN des complexes méthylés.....	29
2.4.2	Études RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à température variable.....	30
2.5	Préparation du complexe bis-indényle $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Ni}$	30
2.5.1	Étude structurale du $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Ni}$	32
2.5.2	Étude RMN du $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Ni}$	35
2.5.3	Réactivité du composé $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Ni}$	35
2.6	Préparation des composés disubstitués de type $(1\text{-Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{-3-}^{\wedge}\text{L-Ind})(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$ ($\wedge = \text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2$; $\text{L} = -\text{CH}_2=\text{CH}_2, -\text{OMe}$).....	38
2.6.1	Étude structurale du complexe disubstitué $(1\text{-(CH}_2)_2\text{OMe-3-Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$	39
2.6.2	Étude RMN de complexes disubstitués.....	41

Chapitre 3 : Synthèse, caractérisation et réactivité des complexes indényl-nickel

	cationiques avec substituants hémilabiles éther ou oléfine.....	43
3.1	Synthèse générale des composés cationiques.....	43
3.1.1	Synthèse des composés cationiques avec le substituant éther.....	44
3.1.2	Effet de la phosphine sur la coordination du substituant éther au nickel ..	45
3.1.3	Synthèse des complexes cationiques avec le substituant oléfine	46
3.1.4	Effet de la phosphine sur la coordination de l'oléfine au nickel	50
3.2	Étude structurale des composés cationiques	51
3.2.1	Étude structurale du composé chélate 2a et de $[\text{allylNi}(\text{PPh}_3)_2]^+$	52

3.2.2	Étude structurale des composés bis-phosphine	58
3.3	Étude spectroscopique des composés cationiques.....	60
3.3.1	Étude spectroscopique des composés cationiques bis-phosphine	60
3.3.2	Étude spectroscopique des composés cationiques chélates.....	61
3.3.3	Effet de la phosphine sur la coordination de l'oléfine.....	64
3.4	Réactivité des composés cationiques	66
3.4.1	Labilité du substituant oléfine	66
3.4.2	Substitution du ligand oléfine du composé 1a par des phosphines	68
3.4.3	Substitution du ligand oléfine du composé 1a par des ligands amines et nitriles.....	72
3.4.4	Substitution du ligand oléfine de 1a par des ligands anioniques.....	74
3.4.5	Essai de substitution du ligand oléfine de 1a par d'autres ligands.....	75
3.4.6	Conclusion sur la labilité des ligands	75
3.4.7	Formation de l'hydrure.....	76
3.4.8	Polymérisation du styrène à l'aide du composé 1a	76
3.4.9	Autres polymérisations.....	84
 Chapitre 4 : Hydrosilylation du styrène par différents silanes catalysée par les complexes indényl-nickel neutres et cationiques porteurs de substituants pendants hémilabiles		
4.1	Introduction	85
4.1.1.	Hydrosilylation du styrène par le phénylsilane catalysée par les composés indényl-nickel cationiques porteurs d'un ligand hémilabile	88

4.1.2 Hydrosilylation du styrène par le phénylsilane catalysée par les composés neutres	92
4.2.1 Étude cinétique des réactions d'hydrosilylation du styrène	96
4.2.2 Influence de la disubstitution sur la vitesse d'hydrosilylation du styrène.....	100
4.3 Conclusion sur l'hydrosilylation du styrène par le phénylsilane avec les catalyseurs cationiques et neutres.....	102
4.4. Études cinétiques de la réaction d'hydrosilylation du styrène avec différents silanes.	103
4.5 Préparation des composés hydrosilylés de type (IndSi(Me) ₂ (CH ₂) ₃ R)Ni(PPh ₃)X (R = SiPhH ₂ , SiPhMeH ; X = Cl, Me).....	108
4.5.1 Étude spectroscopique par RMN et IR des composés 1-SiPh et 1-SiMePh.....	109
4.5.2 Réactivité des composés 1-SiPh et 1-SiMePh.....	113
4.5.3 Influence de la méthylation sur les composés 1-SiPh et 1-SiMePh.....	114
4.5.4 Influence de la phosphine sur les composés de 1-SiPh et 1-SiMePh.....	115
4.6 Conclusions sur l'hydrosilylation du substituant oléfine du composé 1	117
Chapitre 5 : Conclusion	119

Partie expérimentale	125
Synthèse des ligands indényles disubstitués	128
Synthèse des complexes indényl-nickel neutres de type $(L^{\wedge}Ind)Ni(PPh_3)Cl$	129
Synthèse des complexes indényl-nickel neutres de type $(L^{\wedge}Ind)Ni(PPh_3)Me$	133
Synthèse des complexes indényl-nickel neutres de type $(L^{\wedge}Ind)Ni(PCy_3)Cl$	135
Synthèse des complexes indényl-nickel cationiques chélates de type $[(\eta^3:\eta^2-$ $L^{\wedge}Ind)Ni(PR_3)]^+$	136
Synthèse des complexes indényl-nickel cationiques bis-phosphine de type $[(\eta^3:\eta^0-$ $L^{\wedge}Ind)Ni(PR_3)_2]^+$	138
Synthèse d'autres complexes indényl-nickel	140
Annexe.....	148

Liste des figures

Figure 1-1. Différentes hapticités des ligands allyles, cyclopentadiényle et indényle.....	4
Figure 1-2. Substitution de ligands favorisée par l'effet indényle.....	5
Figure 1-3. Changement structural de l'indényle causé par la différence d'influence trans des ligands L	7
Figure 1-4. Formation des composés cationiques.....	8
Figure 1-5. Stabilisation d'un intermédiaire cationique à l'aide d'un substituant pendant hémilabile.....	9
Figure 1-6. Formation de composés cationiques avec les ligands hémilabiles éther et oléfine.....	10
Figure 2-1. Synthèse et numérotation des ligands.....	13
Figure 2-2. Formation des complexes neutres de type R-IndNi(PPh ₃)Cl.....	15
Figure 2-3. Substitution de phosphine.....	17
Figure 2-4. Synthèse du complexe PMe ₃	18
Figure 2-5. Formation du composé Ni-Me.....	20
Figure 2-6. Dessin ORTEP du composé (IndSi(Me) ₂ CH ₂ CH=CH ₂)Ni(PPh ₃)Me (1-Me).....	21
Figure 2-7. Dessin ORTEP du composé (IndSi(Me) ₂ CH ₂ CH=CH ₂)Ni(PPh ₃)Cl (1).....	23
Figure 2-8. Dessin ORTEP du composé (Ind(CH ₂) ₂ CH=CH ₂)Ni(PPh ₃)Cl (2).....	23
Figure 2-9. Dessin ORTEP du composé (Ind(CH ₂) ₂ OMe)Ni(PPh ₃)Cl (3).....	24

Figure 2-10. Dessin ORTEP du composé

(IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂)Ni(PCy₃)Cl (**1-PCy₃**)..... 24

Figure 2-11. Formation du complexe sans phosphine..... 31**Figure 2-12.** Différentes coordinations de l'indényle selon le métal..... 33**Figure 2-13.** Dessin ORTEP du composé (IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂)₂Ni (**5**)..... 34**Figure 2-14.** Réactivité du composé bis-indényle..... 36**Figure 2-15.** Dessin ORTEP du composé

(1-(Si(Me)₂CH₂CH=CH₂)-3-(CH₂)₂OMe-Ind)Ni(PPh₃)Cl(**4**)..... 41

Figure 2-16. Spectre RMN COSY du composé

(1-Si(Me)₂CH₂CH=CH₂-3-CH₂CH₂OMe-Ind)Ni(PPh₃)Cl..... 42

Figure 3-1. Synthèse des cations..... 43**Figure 3-2.** Détermination du mécanisme de formation

des composés bis-phosphine..... 48

Figure 3-3. Décomposition des cations chélates..... 50**Figure 3-4.** Dessin ORTEP du composé

$[(\eta^3:\eta^2\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ (**2a**)..... 52

Figure 3-5. Élongation de l'oléfine coordonnée dans divers composés..... 54**Figure 3-6.** Formation d'une charge partielle sur le carbone C10 de l'oléfine..... 55**Figure 3-7.** Dessin ORTEP du composé $[(\text{allyl})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ (**6**)..... 57**Figure 3-8.** Dessin ORTEP du composé

$[(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**2b**)..... 58

Figure 3-9. Dessin ORTEP du composé

$[(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**3b**)..... 59

Figure 3-10. Effet de la coordination de l'oléfine sur les spectres RMN ^1H	62
Figure 3-11. Effet de la coordination de l'oléfine sur les spectres $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	63
Figure 3-12. Effet de la phosphine sur la coordination du substituant oléfine.....	65
Figure 3-13. Détermination de la labilité du substituant oléfine par substitution avec divers ligands.....	67
Figure 3-14. Échange entre 1a et 1b déterminé par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à température variable.....	69
Figure 3-15. Échange entre 1a et 1b déterminé par RMN ^1H à température variable.....	70
Figure 3-16. Formation du complexe méthylé pas substitution de l'oléfine.....	74
Figure 3-17. GPC des polymères obtenus à l'aide du catalyseur 1a	80
Figure 3-18. GPC des polymères obtenus à l'aide du catalyseur 1	81
Figure 3-19. Mécanisme possible de polymérisation du styrène à l'aide des composés cationiques.....	83
Figure 4-1. Mécanisme de Chalk-Harrod pour hydrosilylation des oléfines.....	85
Figure 4-2. Mécanisme d'hydrosilylation proposé avec les catalyseurs indényle-nickel (II).....	87
Figure 4-3. Vitesse d'hydrosilylation du styrène par le phénylsilane avec les catalyseurs 1 et 1a	97

Figure 4-4. Différence de vitesse d'hydrosilylation du styrène selon le nombre de substitutions sur le ligand indényle.....	101
Figure 4-5. Vitesse de réaction d'hydrosilylation du styrène avec différents silanes.....	105
Figure 4-6. Détermination de la vitesse d'initiation du composé 1 avec différents silanes.....	106
Figure 4-7. Hydrosilylation de l'oléfine du complexe 1	108
Figure 4-8. Spectre IR des composés 1 et 1-SiPh	110
Figure 4-9. Comparaison entre le ligand hydrosilylé et le composé 1-SiMePh	112
Figure 4-10. Hydrosilylation du styrène à l'aide du silane du substituant de 1-SiPh	113
Figure 4-11. Influence de la phosphine sur la réactivité du silane.....	116
Figure 5-1. Formation d'un composé sans phosphine.....	124

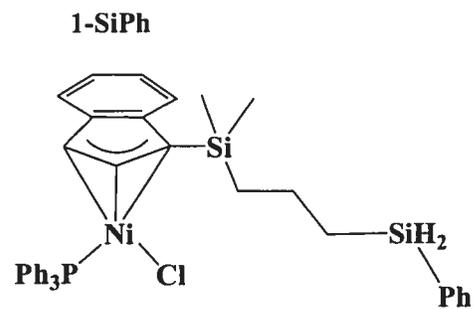
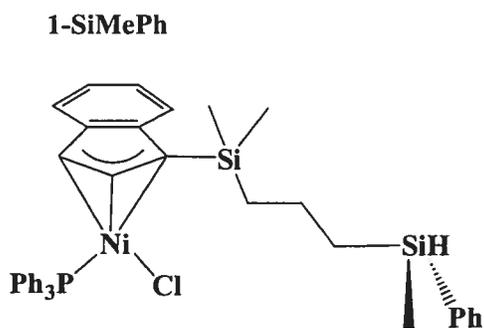
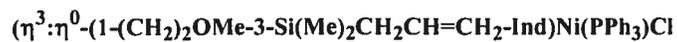
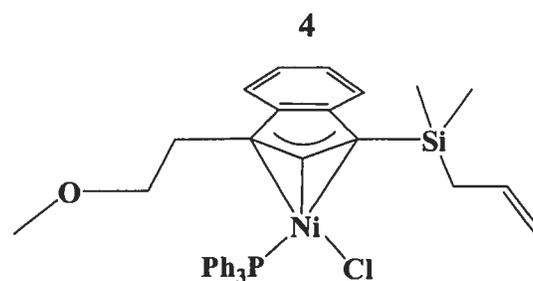
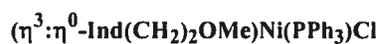
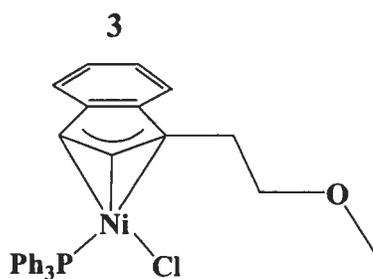
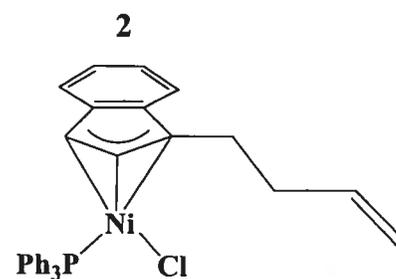
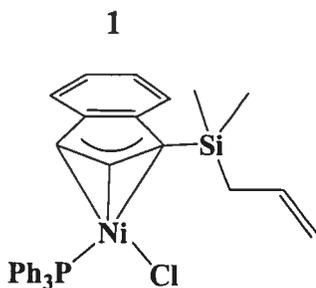
Liste des tableaux

Tableau 2-1. Données structurales importantes des composés indényl-nickel neutre monosubstitué.....	26
Tableau 2-2. Données structurales du composé (IndSi(Me) ₂ CH ₂ CH=CH ₂) ₂ Ni (5).....	34
Tableau 2-3. Données structurales importantes du complexe (1-(CH ₂) ₂ OMe-3-Si(Me) ₂ CH ₂ CH=CH ₂ -Ind)Ni(PPh ₃)Cl (4).....	40
Tableau 3-1. Données structurales importantes des composés 2 , 2a , 2b et 3b	53
Tableau 3-2. Substitutions du ligand oléfine de 1a déterminées par RMN ³¹ P{ ¹ H}.....	68
Tableau 3-3. Caractérisation des polymères obtenus à l'aide des catalyseurs 1 et 1a	78
Tableau 3-4. Rendement absolu de polymérisation.....	78
Tableau 3-5. Caractérisation de différents polymères.....	84
Tableau 4-1. Activité catalytique des composés cationiques sur l'hydrosilylation du styrène.....	89
Tableau 4-2. Activité catalytique des composés neutres sur l'hydrosilylation du styrène.....	93
Tableau 4-3. Détermination de l'efficacité des catalyseurs 1 et 1a	98
Tableau 4-4. Régiosélectivité de la réaction d'hydrosilylation du styrène catalysée par 1 selon le silane utilisé.....	104
Tableau 4-5. Hydrosilylation du 4-méthyle-styrène avec différents silanes.....	107

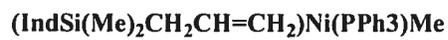
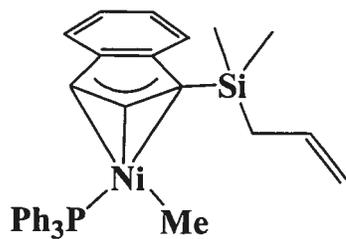
Liste des abréviations

Bu	butyle
<i>n</i> -Bu	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
°C	degré Celcius
C ₆ D ₆	benzène deutéré
CDCl ₃	chloroforme deutéré
CD ₂ Cl ₂	dichlorométhane deutéré
COSY	correlated spectroscopy
Cp	cyclopentadiényle (C ₅ H ₅) ⁻
Cy	cyclohexyle (C ₆ H ₁₂) ⁻
δ	déplacement chimique en RMN (ppm)
D	deutérium
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfert
éq.	équivalent
Et ₂ O	diéthyl éther (CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃)
FA	fold angle
GC	gas chromatography
GPC	gel permeation chromatography
HA	hinge angle
HMQC	heteronuclear multiple-quantum coherence
IR	infrarouge
Ind	indényle (C ₉ H ₇) ⁻

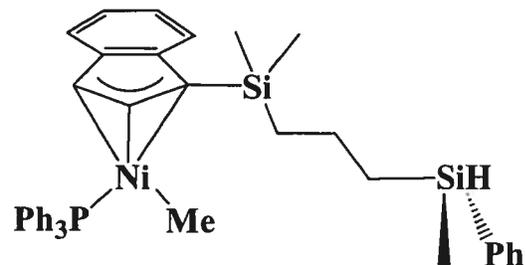
IP	indice de polydispersité
K	degré Kelvin
L	ligand
M	métal ou mol/L
M_w	poids moléculaire moyen en masse
M_n	poids moléculaire moyen en nombre
Me	méthyle (CH_3)
PCy_3	tricyclohexylphosphine
Ph	phényle
PMe_3	triméthylphosphine
PPh_3	triphénylphosphine
ppm	parties par million
R	groupement alkyle
RMN	résonance magnétique nucléaire
THF	tétrahydrofuran
TOF	turn over frequency
Tol.	toluène
TON	turn over number
X	halogène

Liste des produitsNeutres

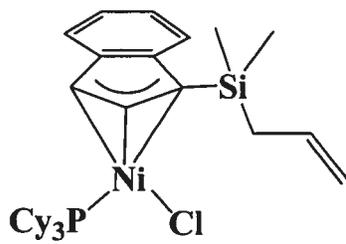
1-Me



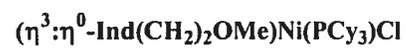
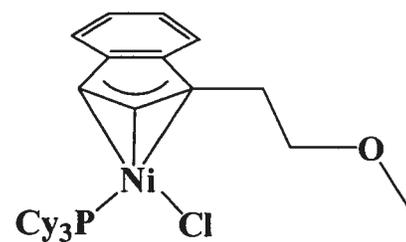
1-SiMePh-Me



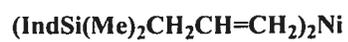
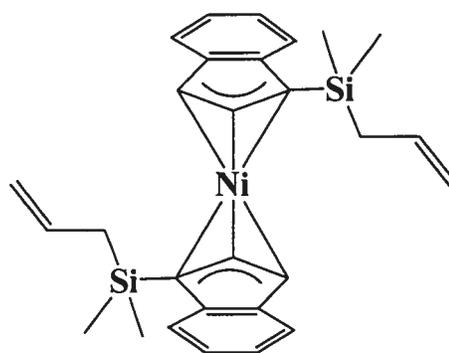
1-PCy3

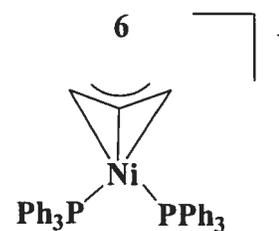
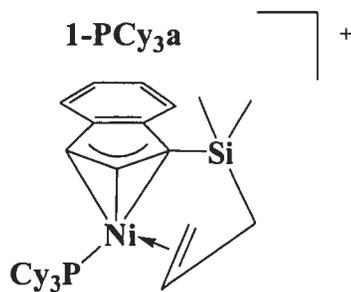
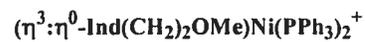
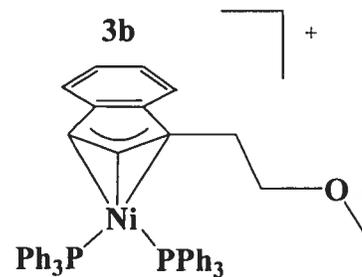
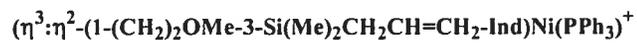
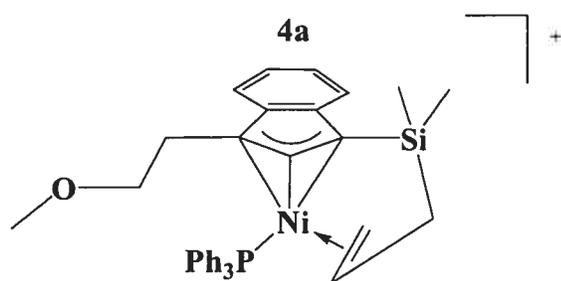
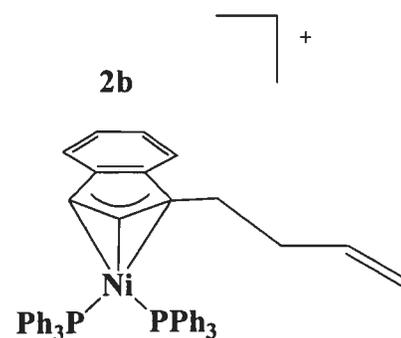
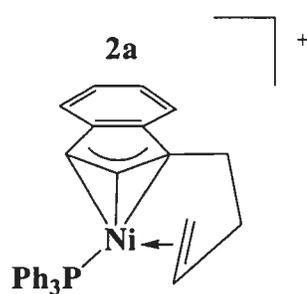
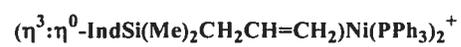
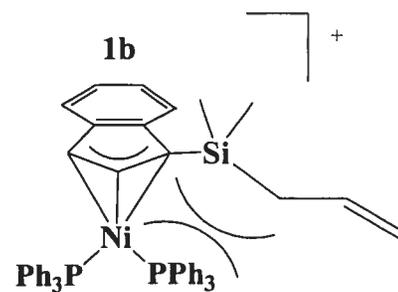
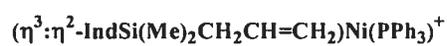
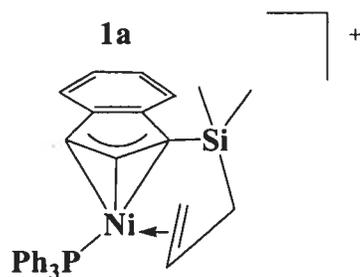


3-PCy3



5



Cationiques

Remerciements

En tout premier lieu j'aimerais remercier sincèrement mes directeurs de recherche, soit le Professeur François Brisse, et particulièrement le Professeur Davit Zargarian de m'avoir accepté dans son groupe. La passion de M. Zargarian pour son travail, sa bonne humeur, son respect d'autrui, sa rigueur et sa disponibilité m'ont permis de rester motivé tout au long de mes études; ceci constitua un facteur déterminant dans la réussite de ce mémoire.

De plus, je voudrais remercier tous mes collègues de l'aile A-6 qui m'ont beaucoup appris, m'ont aidé et motivé, mais surtout amusé aux cours des dernières années. Leur bonne humeur et la complicité qui s'est installée ont contribué grandement à rendre mes années d'études graduées beaucoup plus agréables et enrichissantes.

Merci également à Michel Simard et Francine Bélanger-Gariépy pour leur aide et leurs conseils en cristallographie, ainsi que pour la patience manifestée à répondre plusieurs fois à la même question. Merci aussi au personnel des services RMN, Sylvie Bilodeau, Minh Tan Phan Viet et Véronique Desjardins, sans oublier Julie Boivin, responsable au GPC du groupe Zhu, pour l'assistance apportée.

Finalement, merci à tous ceux et celles qui m'ont appuyé durant toutes ces années.

Chapitre 1 : Introduction

Les alcènes sont parmi les produits de départ les plus communément utilisés dans une multitude de réactions comme la polymérisation¹ ou la synthèse énantiosélective. La plupart des réactions sont catalysées par divers composés métalliques afin de les rendre économiques et accroître leurs régio- et stéréosélectivité. De nos jours, un domaine important d'étude est donc lié à la compréhension du mécanisme et au développement de voies catalytiques pour effectuer ces réactions.

La catalyse est le phénomène permettant l'augmentation de la vitesse d'une réaction non favorisée, afin d'obtenir le produit désiré (régio- ou énantiosélectivement) dans des temps moins longs. Deux caractéristiques sont importantes pour faire un catalyseur. Premièrement, celui-ci doit permettre la diminution de l'énergie d'activation de la réaction, pour faciliter la formation du produit désiré. Deuxièmement, le catalyseur doit se régénérer pour permettre plusieurs réactions.

Les réactions catalytiques sont souvent évaluées en fonction de la quantité du produit généré ainsi qu'en fonction du temps requis pour faire la réaction. Plus le catalyseur pourra faire de "tours" de cycle rapidement, plus il sera efficace. On pourra donc définir l'efficacité du catalyseur, entre autres, par le nombre de fois qu'une molécule de catalyseur fait la réaction désirée (*Turn Over Number*, TON), ou par le nombre de fois qu'une molécule de catalyseur fait la réaction désirée par unité de temps (*Turn Over Frequency*, TOF).

Il faut toutefois constater que les réactions catalytiques contiennent souvent plusieurs espèces ou intermédiaires différents. L'étude de ces intermédiaires permet de mieux comprendre le mécanisme de la réaction et, ainsi, de mieux contrôler le processus. On peut ainsi obtenir des produits ayant des caractéristiques chimiques et physiques plus spécifiques (dureté, élasticité, régio- ou stéréosélectivité, etc.).

Les composés des métaux de transition sont souvent utilisés comme catalyseurs dans diverses réactions, car ils permettent la coordination de substrats et augmentent la réactivité de ceux-ci. Le catalyseur de Wilkinson² pour l'hydrogénation des oléfines, les composés de fer,³ plusieurs complexes de Co(I)⁴ pour l'hydroformylation des oléfines ne sont que quelques exemples de catalyseurs bien connus qui ont été grandement étudiés. Les métaux du groupe 10 (Ni, Pd, Pt) sont aussi grandement utilisés dans plusieurs procédés catalytiques. Mentionnons, entre autres, le procédé Wacker⁵ ($(\text{PdCl}_4)^{2-}$) utilisé pour convertir l'éthylène en acétaldéhyde; le couplage de Suzuki et Heck,⁶ (Pd(0) et Pt(0)) pour coupler un substrat de type arène, alcène, etc. sur un groupement aryle; ainsi que les catalyseurs de Keim⁷ (procédé SHOP pour la polymérisation et l'oligomérisation des oléfines), Grubbs⁸ et Brookart⁹ (catalyseurs de Ni(II) permettant d'obtenir des polymères d' α -oléfines et de hautes masses moléculaires).

La plupart des composés métalliques impliqués dans la catalyse des réactions homogènes comportent des ligands organiques qui, selon leurs contributions électroniques et leurs encombrements stériques, peuvent faire varier les propriétés du métal.

Plusieurs études sur les réactions catalysées par divers composés organométalliques ont établi l'importance des ligands dans l'efficacité des procédés. Au fil des ans, certaines familles de ligands se sont montrées particulièrement utiles dans les réactions catalytiques. Notons, entre autres, le rôle important joué par les ligands phosphines et ceux de la famille du cyclopentadiényle (Cp) comme l'allyl et l'indène. Ces ligands ont été grandement utilisés avec plusieurs métaux et leur chimie est relativement bien connue de nos jours. L'avantage de cette dernière famille est que ses ligands peuvent changer d'haptacité (changer le nombre de liens métal-carbone, voir figure 1-1) et ainsi changer les caractéristiques du complexe au cours des différentes phases de la catalyse.

Il a déjà été démontré que les composés indényles sont plus rapides à faire les réactions de substitutions de ligands que leurs analogues cyclopentadiényles, ce qui permet une meilleure activité catalytique de ces complexes. Mentionnons par exemple les travaux de Mawby et Hart-Davis,¹⁰ qui ont démontré que la formation de (Cp/Ind)MoPR₃(CO)₃Me par insertion de PR₃ sur les composés (Cp/Ind)Mo(CO)₃Me est environ deux fois plus rapide avec l'analogue indényle, ou que la substitution du ligand CO par le PR₃ dans les composés (Cp/Ind)Mo(CO)₃X (X = Cl, Br, I) est trois à quatre fois plus rapide avec le composé indényle. Cette augmentation de la vitesse de réaction a été attribuée à la particularité de l'indényle à pouvoir passer d'un mode de coordination η^3 (donneur à 4 électrons) à η^5 (donneur à 6 électrons), et vice versa, beaucoup plus facilement que le ligand Cp, grâce à la formation de cycles aromatiques (à 5 ou à 6 carbones) (voir figure 1-1 et 1-2). Ceci permet au ligand

indényle d'ajuster sa contribution électronique selon les besoins électroniques du métal. Ce phénomène se nomme l'effet indényle.¹¹

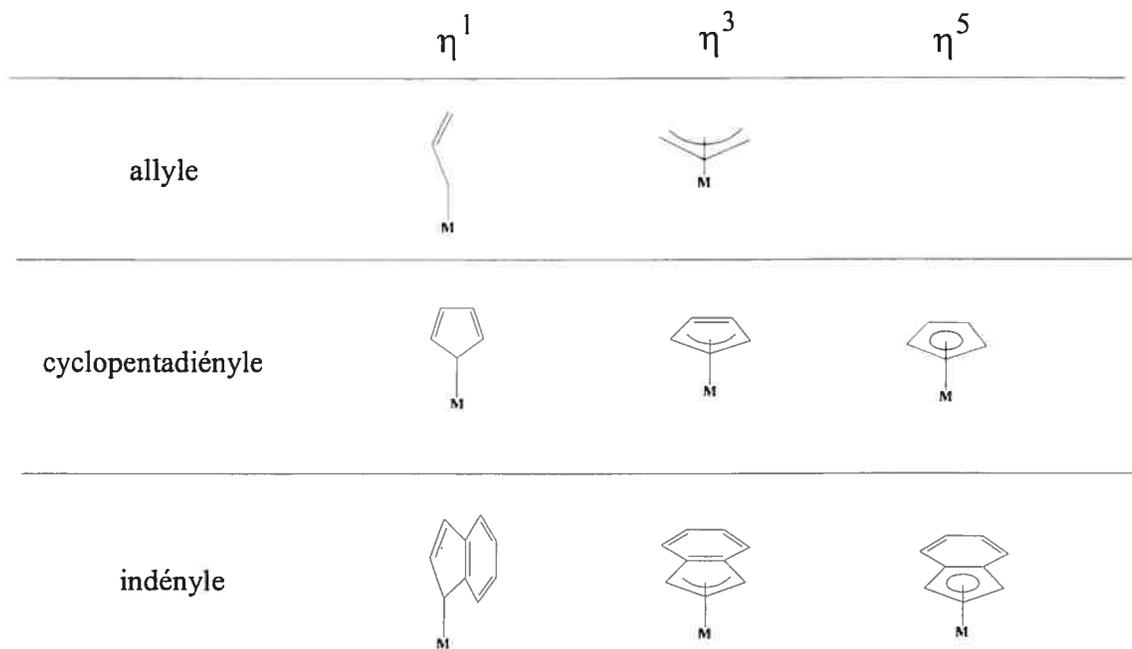


Figure 1-1. Différentes hapticités des ligands allyles, cyclopentadiényles et indényles

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer l'haptacité de l'indényle, soit en solution, soit à l'état solide. Il est possible, à l'aide de la structure à l'état solide, de déterminer le $\Delta M-C$ (Å) qui représente le déplacement du métal vers le carbone C2 de l'indène ($\Delta M-C = 0,5 (M-C(3a) + M-C(7a)) - 0,5 (M-C(1) + M-C(3))$) (voir figure 1-2 pour numérotation). Une valeur de zéro du $\Delta M-C$ correspond à une coordination de l'indène η^5 s'apparentant au cyclopentadiényle et à une contribution de six électrons de l'indène au métal. Plus la valeur de $\Delta M-C$ est élevée, plus la coordination tendra vers η^3 et à la forme allylique (donation de 4 électrons). Le $\Delta M-C$ varie généralement de presque 0 (η^5) (par exemple $\sim 0,03$ Å

pour les composés de fer de type bis-indényle¹²⁾ à environ 0,8 Å pour certains complexes de métaux de droite comme l'iridium¹³ (η^3). Les recherches menées conjointement par Köhler,¹⁴ Baker¹⁵ et Marder¹⁶ ont démontré qu'il est aussi possible de déterminer l'haptacité en solution de l'indène en utilisant la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) du $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et en comparant le déplacement chimique des carbones C3a et C7a à ceux du composé NaInd.

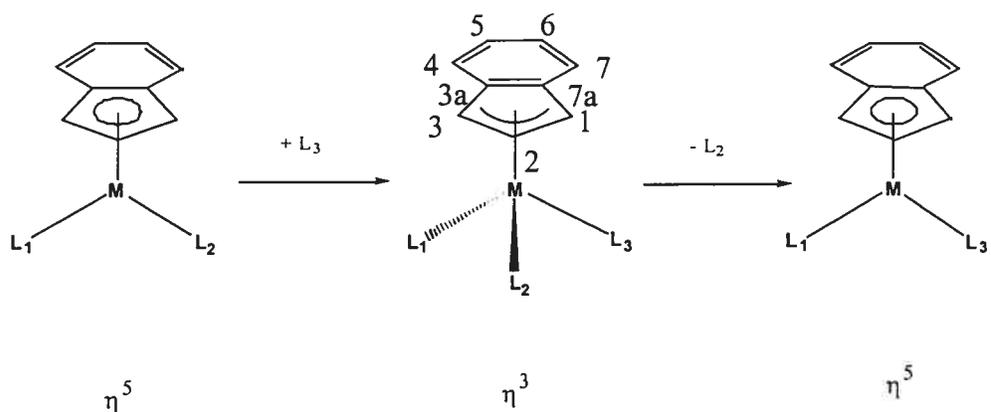


Figure 1-2. Substitution de ligands favorisée par l'effet indényle

Le nickel est un métal de la première rangée du tableau périodique ayant comme degrés d'oxydation les plus communs 0, I, II et IV. Ce sont toutefois les composés du Ni(II) (de configuration électronique d^8) qui sont, de loin, les plus souvent rencontrés. Ses composés plans-carrés sont diamagnétiques, alors que les composés tétraédriques sont paramagnétiques, ce qui limite la caractérisation spectroscopique de ces derniers par RMN.

Plusieurs composés indényles ont été étudiés mais, étonnamment, malgré la grande réactivité catalytique des éléments du groupe 10, peu de recherches ont été faites sur les composés indényles de ces métaux. Le nickel est le métal le moins

dispendieux du groupe 10; il offre donc des perspectives industrielles intéressantes dans le domaine de la catalyse. Depuis 1995, le groupe du Pr. Zargarian étudie les complexes indényles du groupe 10, de type IndMLX et IndMLL'⁺ (Ind = indényle substitué ou non; M = Ni, Pd, Pt; L= phosphine; X= ligand anionique halogène ou alkyle).¹⁷

Les recherches du Pr. Zargarian ont permis d'apprendre sur la structure et la réactivité de ces composés. Il a, entre autres, été démontré que la géométrie de ces complexes est pseudo plan-carré avec l'indényle occupant deux sites de coordination sur le nickel. De plus, la coordination de l'indényle au nickel¹⁸ a pu être déterminée comme étant entre η^5 et η^3 . Ces études ont aussi permis de démontrer que la différence d'influence trans entre les ligands opposés à l'indényle cause une déformation de ce dernier lors de la coordination au nickel (voir figure 1-3).¹⁹ Par exemple, la différence d'influence trans entre la phosphine et l'alkyle du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Me est faible; il n'y a alors aucune différence marquante de longueur entre les liens Ni-C1 (2,089(4) Å), Ni-C2 (2,072(4) Å) et Ni-C3 2,082(4) Å). Par contre, pour le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl la différence d'influence trans entre l'halogène et la phosphine est grande; les liens Ni-C1 (2,137(2) Å), Ni-C2 (2,072(2) Å) et Ni-C3 2,026(3) Å) sont alors très différents et nous parlons alors d'une coordination de l'indène de type $\eta^1, \eta^2 \leftrightarrow \eta^5$ (voir figure 1-3).

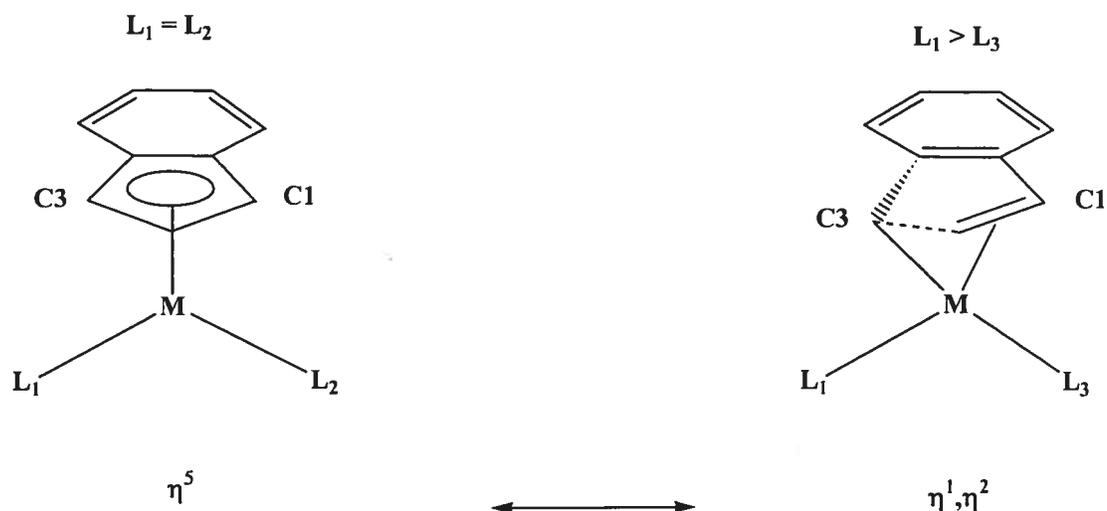


Figure 1-3. Changement structural de l'indényle causé par la différence d'influence trans des ligands L

L'étude de la réactivité des complexes indényl-nickel montre qu'en présence d'activateurs comme NaBPh_4 , AgBF_4 ou MAO, ces composés peuvent catalyser certaines réactions comme la dimérisation de l'éthylène en butène,²⁰ la polymérisation de certaines oléfines comme le styrène et le norbornylène,²¹ ainsi que des réactions d'addition comme l'hydrosilylation de certaines oléfines et cétones.²² L'intermédiaire actif supposé dans ces réactions est le cation à 16 électrons $(\text{R-Ind})\text{Ni}(\text{PR}'_3)^+$ (voir figure 1-4). Ce composé est toutefois très réactif et en l'absence d'autres ligands, il se réorganise pour former l'espèce bis-phosphine $(1\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2^+$, qui est très peu active en catalyse. Le mécanisme exact de cette réorganisation est toujours mal compris.

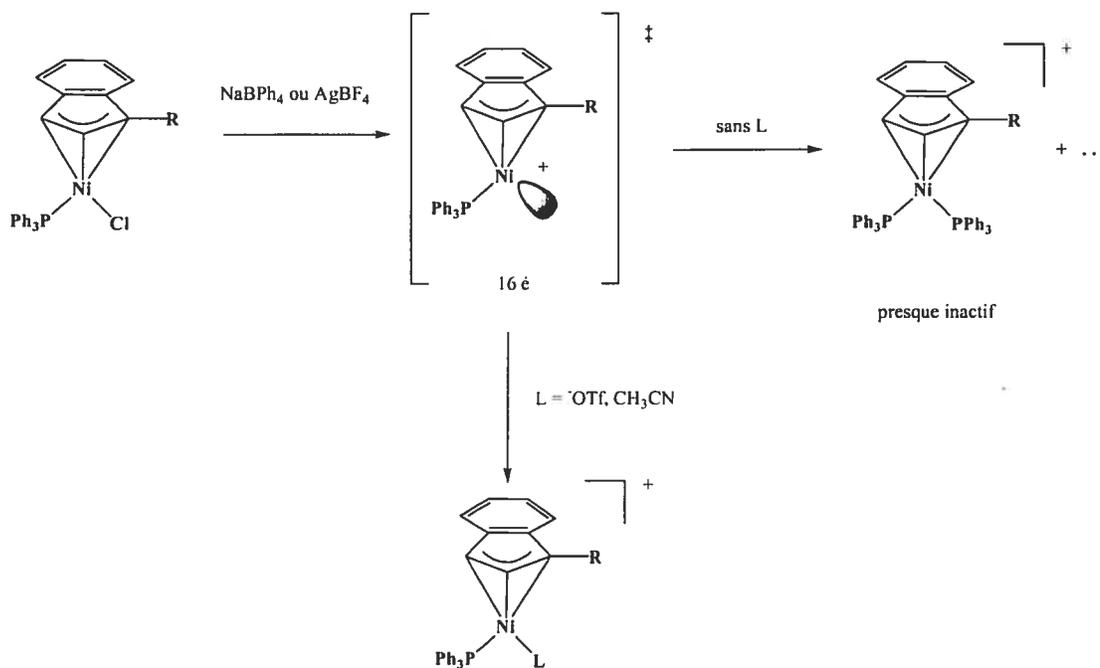


Figure 1-4. Formation des composés cationiques

Le site vacant formé par l'abstraction du chlorure est probablement le site réactionnel lors de la catalyse. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour préserver ce site contre l'entrée d'une seconde phosphine et, de ce fait, contrer la réorganisation en complexe bis-phosphine. Wang a montré qu'un contre ion comme le triflate (CF_3SO_3^- ; OTf)²³ ou qu'un composé neutre coordonnant comme l'acétonitrile (CH_3CN)²⁴ peuvent venir occuper le site vacant et prévenir la décomposition. De plus, ces ligands sont assez faibles pour être facilement déplacés par d'autres ligands, permettant ainsi l'entrée de substrats et la catalyse. Par ailleurs, Groux a démontré qu'il est possible de stabiliser l'espèce indényl-nickel cationique

en utilisant un ligand pendant hémilabile de type amino-indényle^{21,25} (voir figure 1-5).

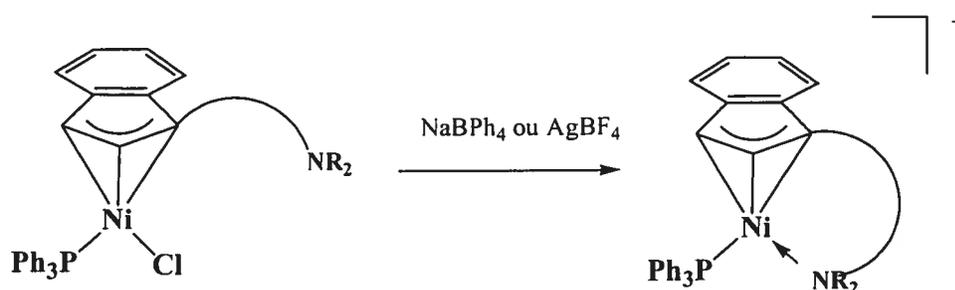


Figure 1-5. Stabilisation d'un intermédiaire cationique à l'aide d'un substituant pendant hémilabile

L'avantage du substituant pendant hémilabile est qu'il peut revenir occuper le site une fois le substrat parti. Le concept de ligand hémilabile a été introduit en chimie dans les années 70 par Rauchfuss,²⁶ pour définir les ligands multidentates possédant un atome donneur dur et un atome mou.²⁷ La partie dure du ligand, étant faiblement coordonnée au métal mou, peut facilement se dissocier et permettre l'ouverture d'un site de coordination sur le métal. Des études ont montré que les composés avec ligands pendants hémilabiles ont une grande activité catalytique dans plusieurs réactions.²⁸ Les recherches antérieures menées par Groux ont aussi démontré que les composés indényl-nickel avec substituant pendant hémilabile sont plus efficaces pour faire la polymérisation des oléfines que les simples complexes indényl-nickel. Le succès de cette approche nous a suggéré d'explorer la réactivité des composés analogues comportant de nouveaux ligands hémilabiles.

Le présent projet comporte donc plusieurs objectifs. Il s'agit principalement de prolonger l'étude débutée par Groux concernant l'influence de la labilité des

substituants sur la catalyse. Pour ce faire, plusieurs nouveaux ligands indényles comportant un substituant hémilabile éther ou oléfine furent synthétisés, puis complexés au nickel (voir figure 1-6).

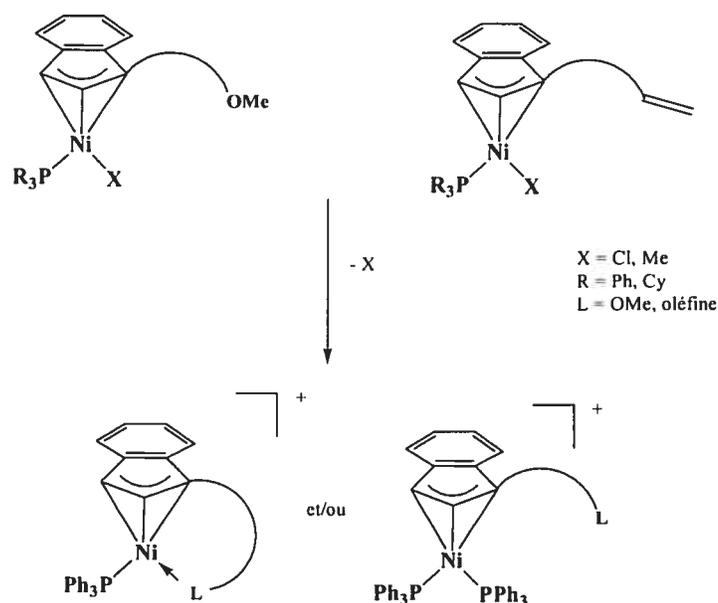


Figure 1-6. Formation de composés cationiques avec les ligands hémilabiles éther et oléfine

L'abstraction du ligand X permet l'obtention de composés indényl-nickel cationiques, dont la nature chélate ou bis-phosphine dépendra de la force de coordination du substituant hémilabile utilisé (voir figure 1-6). La réactivité de ces composés permettra, d'une part, de déterminer la labilité du substituant et, d'autre part, de voir si cette labilité joue un rôle important sur la catalyse de certaines réactions comme la polymérisation et l'hydrosilylation du styrène. De plus, la formation d'un lien Ni-oléfine, via la formation d'un cycle chélate, permettra d'étudier un bon modèle de l'un des intermédiaires dans la catalyse de la polymérisation des oléfines. Ce composé est le premier complexe indényl-nickel

avec une oléfine coordonnée au métal, mais les complexes analogues $(\eta^5:\eta^2-(C_5R_4)(CH_2)_3CH=CH_2)NiX$ ($R= H, Me; X= Br, I, Me, Et, I-Pr$) et $[(\eta^5:\eta^2-(C_5Me_4)(CH_2)_nCH=CH_2)Ni(PPh_3)]^+$ ($n= 2,3$) ont déjà été synthétisés.²⁹

Une étude cinétique de l'hydrosilylation du styrène a aussi été effectuée pour tenter de déterminer quelle est la différence dans les mécanismes de ces réactions, selon le type de catalyseur utilisé (cationique ou neutre). De plus, l'influence du type de silane utilisé (primaire ou secondaire) fut étudiée, en prolongement des travaux antérieurs menés par Fontaine.³⁰

Ce travail est divisé en trois chapitres principaux. Les chapitres 2 et 3 décrivent la synthèse des composés indényl-nickel neutres et cationiques respectivement ainsi que leurs réactivités, tandis que le chapitre 4 est réservé à l'étude de la réaction d'hydrosilylation d'oléfine à l'aide des catalyseurs présentés dans les chapitres 2 et 3.

Chapitre 2 : Synthèse, caractérisation et réactivité des complexes indényl-nickel neutres avec substituants hémilabiles éther ou oléfine

2.1 Synthèse des ligands indényles

La substitution de l'indène est possible en faisant réagir de l'indène déprotoné avec le chlorure du substituant R que l'on désire introduire sur l'indène (voir figure 2-1). La substitution se fait normalement en position 1, mais peut être dirigée en position 3 par ajout de base comme la triéthylamine. Les trois groupements R utilisés dans ce projet sont listés dans la figure 2-1. Ces substituants ont une extrémité coordonnante (éther ou oléfine) qui peut servir de ligand pendant hémilabile lorsque l'indényle est complexé au métal. Les complexes seront donc désignés comme étant de la famille oléfine ou éther, selon le substituant utilisé sur l'indène (voir la liste des produits aux pages xix-xxi). Les ligands oléfines³¹ $\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ et éther $\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ³² ont été synthétisés auparavant par des méthodes légèrement différentes.

La disubstitution de l'indène se fait aussi relativement aisément en déprotonant le ligand monosubstitué à l'aide de *n*-BuLi dans l'hexane, et en faisant réagir le lithien ainsi formé avec le chlorure du substituant à incorporer sur l'indène (voir figure 2-1).

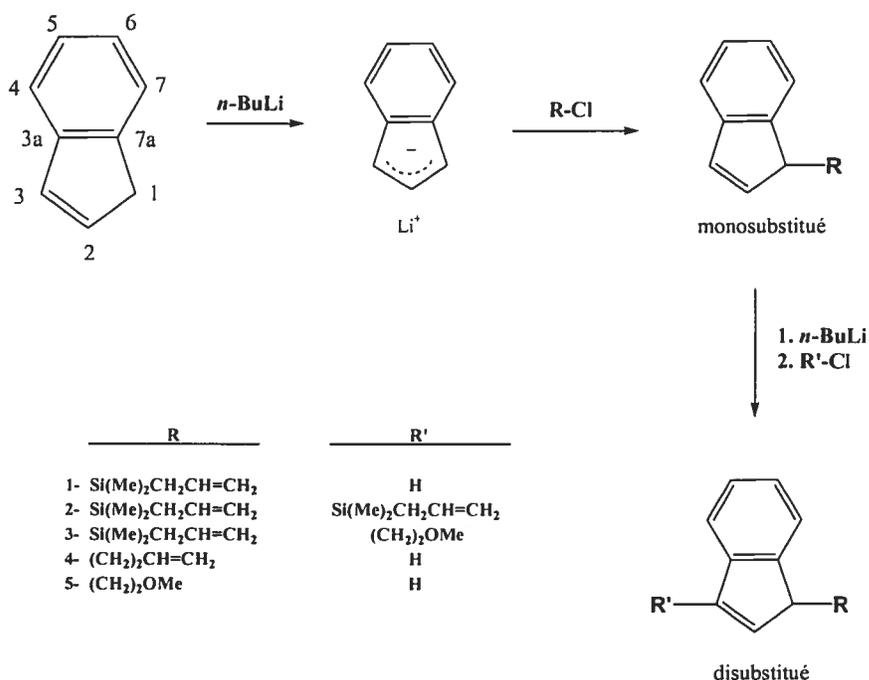


Figure 2-1. Synthèse et numérotation des ligands

Lorsque le groupement R' est encombrant, comme SiMe₂, la deuxième substitution se fait régiosélectivement en position 3. La régiosélectivité est probablement due à l'encombrement stérique des méthyles sur le silicium qui évite la formation du produit 1,1-R,R'-Ind non désiré. Le produit alors obtenu est souvent pur après une simple extraction. Par contre, plusieurs impuretés sont observées, dont le produit de départ et le composé 1,1-R,R'-Ind, lorsque la disubstitution se fait avec un groupement R' peu encombrant comme le méthyle. La purification devient alors plus difficile et les rendements sont inférieurs. L'ajout des substituants oléfinés à l'indène (ligands 1, 2, et 4 ; voir figure 2-1) rend les lithiens très solubles, même dans l'hexane. Leur isolation sous forme de poudre s'est donc avérée difficile, voire impossible. Par contre, l'oxygène des ligands éther rend ceux-ci plus polaires et permet la précipitation du lithien dans l'hexane sous forme de poudre beige avec des

rendements variant entre 70% et 85%. Les synthèses détaillées des ligands, ainsi que celles de chaque complexe (voir liste des produits), sont présentées dans la partie expérimentale.

2.2 Synthèse générale des complexes neutres de type $(\text{Ind}^{\wedge}\text{L})\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{X}$ ($\wedge = \text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2$; $\text{L} = -\text{CH}_2=\text{CH}_2, -\text{OMe}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$)

La synthèse des différents composés indényl-nickel neutres est détaillée dans les sections suivantes. La section 2.2.1 décrit la synthèse des composés précurseurs $(\text{Ind}^{\wedge}\text{L})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ qui seront utilisés comme produit de départ dans la synthèse de la plupart des autres complexes. La substitution de la triphénylphosphine est discutée dans la section 2.2.2, tandis que la substitution du ligand X est décrite dans la section 2.2.3. La réactivité catalytique des composés neutres sur la polymérisation (voir section 3.4.8) et l'hydrosilylation (voir section 4.1.2) du styrène sera brièvement abordée. De plus, l'oléfine des composés neutres (**1**, **2**, **4** et **1-PCy3**) peut elle-même se faire hydrosilyler pour former des complexes ayant un substituant silicié (voir section 4.5).

2.2.1 Synthèse des complexes (Ind^L)Ni(PPh₃)Cl

Les complexes (Ind^L)Ni(PPh₃)Cl ont été synthétisés selon la même méthode que celle développée précédemment par les anciens membres du groupe.^{30, 33} Les ligands indényles substitués sont préalablement déprotonés par du *n*-BuLi, puis additionnés à une suspension de 1,2 éq. de Ni(PPh₃)₂Cl₂ dans l'éther (voir figure 2-2). Les complexes oléfines sont très solubles, même dans l'hexane, ce qui rend leur précipitation et leur purification difficiles. Par contre, l'oxygène des ligands éther apporte une certaine polarité à la molécule, ce qui la rend beaucoup moins soluble dans l'hexane et facilite la précipitation de ces composés.

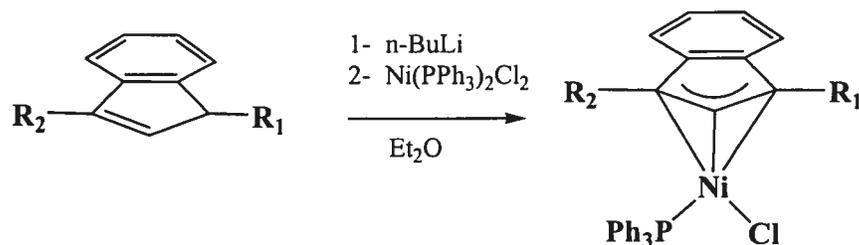


Figure 2-2. Formation des complexes neutres de type R-IndNi(PPh₃)Cl

Une grande dilution ainsi qu'un large excès de Ni(PPh₃)₂Cl₂ sont normalement nécessaires pour éviter la formation du produit secondaire paramagnétique Ni(PPh₃)₃Cl. Il a été proposé antérieurement³⁴ que cette réaction secondaire est initiée par le couplage de deux ligands indényles avec, pour résultat, la formation de (PPh₃)_nNi(0). Ce dernier réagirait avec le précurseur Ni(PPh₃)₂Cl₂ pour former le sous-produit Ni(PPh₃)₃Cl. Pour une raison encore mal comprise, cette forte dilution est uniquement nécessaire lors de la formation du complexe

(Ind(CH₂)₂CH=CH₂)Ni(PPh₃)Cl (**2**), qui forme le produit secondaire non désiré en grande quantité, en dépit du fort excès de Ni(PPh₃)₂Cl₂ utilisé (2 éq.). Un rendement très faible (21%) est d'ailleurs observé pour ce composé. Par contre, pour le complexe (IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂)Ni(PPh₃)Cl (**1**), il est préférable de concentrer la solution (5 x 10⁻³ M) et de travailler sur une grande échelle (1 g de ligand) pour obtenir le produit avec de bons rendements (70%) et une plus grande pureté. L'effet électronique ou stérique du substituant semble donc influencer la stabilité du complexe en solution. Il est cependant difficile d'expliquer la différence de réactivité entre les ligands 1-R-Ind qui mènent à la formation de Ni(PPh₃)₃Cl (e.g. R= H,³⁴ CH₂CH₂CH=CH₂) et ceux qui ne le font pas (e.g. R= Me,¹⁹ CH₂CH₂NMe₂,^{21, 25} Si(Me)₂CH₂CH=CH₂). Il est toutefois important de mentionner qu'une fois isolés, les deux composés oléfines **1** et **2** sont stables en solution et ce, pour plusieurs jours.

Des cristaux uniques, utilisables pour la détermination de la structure à l'état solide par diffraction des rayons X (voir section 2.3) ou pour l'analyse élémentaire, sont obtenus en réfrigérant une solution d'hexane saturée en complexe (pour **3**, **4**, **1-Me** et **1-PCy₃**) ou par diffusion lente d'hexane dans une solution d'éther saturée en complexe (pour **1** et **2**). (Voir liste des produits pour numérotation.)

2.2.2 Substitution de phosphine

Les phosphines sont des ligands très utilisés en chimie organométallique pour diverses raisons. Tout d'abord, le noyau de ³¹P a une abondance naturelle de 100% et peut être utilisé en spectroscopie RMN, ce qui facilite grandement la caractérisation

des produits. De plus, ce sont des ligands qui peuvent avoir une variété de propriétés électroniques et stériques selon leurs substituants. La réactivité des complexes varie donc grandement selon la phosphine utilisée. Plusieurs travaux ont déjà été décrits quant à l'influence de la phosphine sur la réactivité des complexes. Par exemple, il a été démontré que pour les catalyseurs de polymérisation à base de nickel(II), l'augmentation de l'encombrement du ligand phosphine³⁵ augmente la stéréorégularité des polymères formés. Mentionnons aussi que l'activation du catalyseur de Wilkinson ($\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$)³⁶ est causée par l'encombrement stérique de la triphénylphosphine, ce qui permet la dissociation de l'une de ces molécules. L'étude de la substitution de phosphine des composés indényl-nickel a déjà été faite³⁰ et ne sera discutée que brièvement ici.

L'ajout d'un équivalent de PCy_3 aux composés $(\text{R-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ dans l'éther permet la substitution de la phosphine et l'obtention des complexes $(\text{R-Ind})\text{Ni}(\text{PCy}_3)\text{Cl}$ avec des rendements d'environ 40% (composés **1-PCy₃** et **3-PCy₃**) (voir figure 2-3).

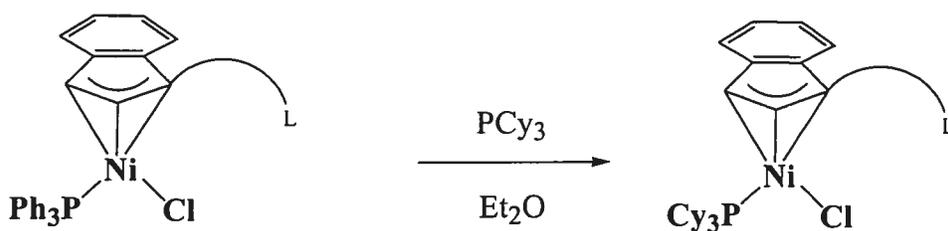


Figure 2-3. Substitution de phosphine

La purification du composé **1-PCy₃** est difficile en raison de sa grande solubilité dans l'hexane. Une précipitation sur plusieurs heures à $-30\text{ }^\circ\text{C}$ est

nécessaire, et une dégradation du produit est souvent observée dans ces conditions. Par contre, en raison de la présence d'un groupement éther, le composé **3-PCy₃** précipite facilement dans l'hexane et se purifie plus aisément. Il est possible d'obtenir des cristaux uniques de ces composés PCy₃ (**1-PCy₃** et **3-PCy₃**) dans les mêmes conditions que pour les complexes PPh₃, soit par diffusion lente d'hexane dans une solution d'éther saturée en complexe, ou par réfrigération d'une solution d'hexane saturée en complexe.

La synthèse des complexes (Ind^ΛL)Ni(PMe₃)Cl a été tentée par plusieurs voies différentes (voir figure 2-4). Même si la formation du produit est confirmée par spectroscopie RMN, les tentatives pour isoler ces produits sous forme de poudre se sont soldées par des échecs.

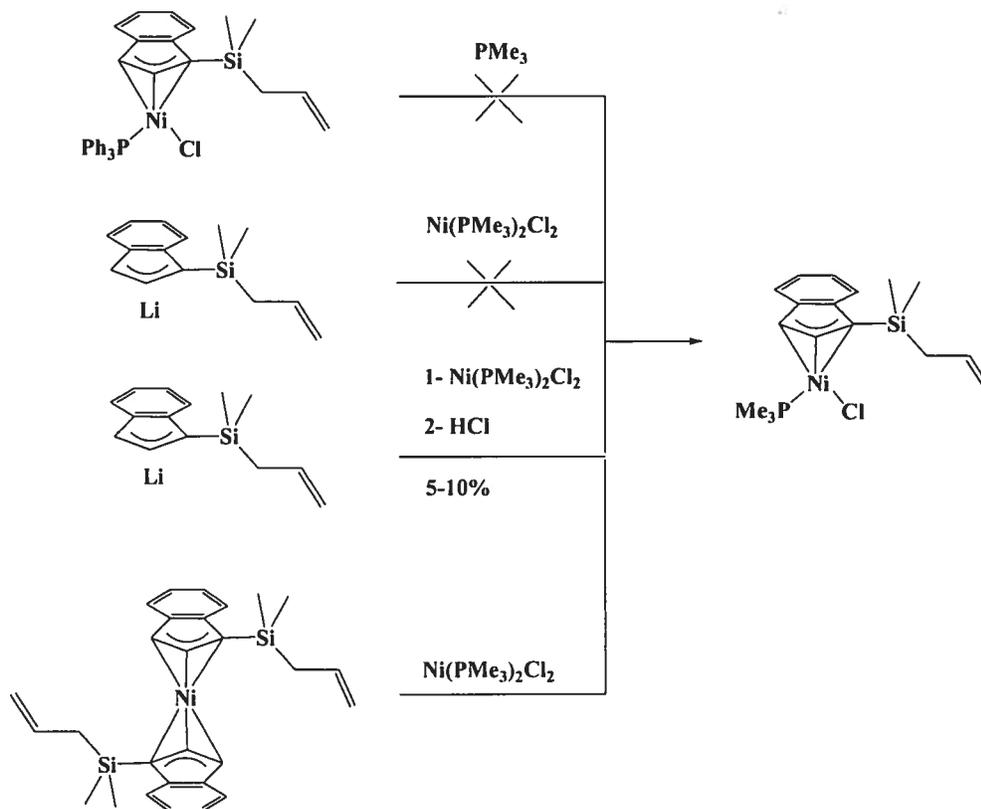


Figure 2-4. Synthèse du complexe de PMe₃

L'addition de PMe_3 directement sur les complexes PPh_3 , ainsi que l'addition du ligand indényle déprotoné sur le précurseur $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$, mènent à la formation d'une grande quantité de $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = -21,3$ ppm), qui est très réactif et difficilement séparable du complexe désiré. La méthode qui a donné les meilleurs résultats consiste à additionner les ligands déprotonés à une solution de $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{MeCl}$, pour obtenir le complexe $(\text{L}^{\wedge}\text{Ind})\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Me}$. L'ajout de HCl à ce produit permet ensuite l'obtention du complexe chloré $(\text{L}^{\wedge}\text{Ind})\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ en faible quantité (environ 5%). Mentionnons que des essais ont été tentés pour cristalliser le produit $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Me}$ dans l'hexane froid. L'étude cristallographique montre toutefois que les cristaux obtenus sont ceux du produit déjà connu $\text{IndNi}(\text{PMe}_3)\text{Me}$.³⁰ Il semble donc y avoir eu échange entre le substituant hémilabile et un proton par un mécanisme inconnu. Par ailleurs, la désilylation du cyclopentadiényle substitué par Si-R_3 a déjà été observée.³⁷ L'addition du complexe bis-indényle $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Ni}$ (**5**) (voir section 2.5) au précurseur $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ forme aussi le produit désiré, mais celui-ci n'a pu être isolé à cause de sa trop grande solubilité, même à -78 °C. Le produit obtenu est une huile rouge qu'il est impossible d'évaporer à sec.

2.2.3 Substitution du ligand X.

L'alkylation des complexes oléfines peut être intéressante, car elle pourrait permettre l'étude de l'insertion de l'oléfine dans le lien Ni-alkyl (voir figure 2-5), ce qui est une étape importante dans le mécanisme de polymérisation des oléfines. La méthylation des complexes chlorés peut être faite en leur additionnant un équivalent

du réactif de Grignard MeMgBr dans l'éther. Les rendements de ce composé sont faibles (15%), toujours en raison de la trop grande solubilité des complexes oléfines dans l'hexane, rendant l'isolation sous forme de poudre difficile. L'obtention du composé $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{NiPPh}_3\text{Me}$ (**1-Me**) montre toutefois qu'il n'y a pas d'insertion de l'oléfine du substituant dans le lien Ni-Me. Ce produit est stable même à 70°C , ce qui indique que l'insertion n'est pas favorisée.

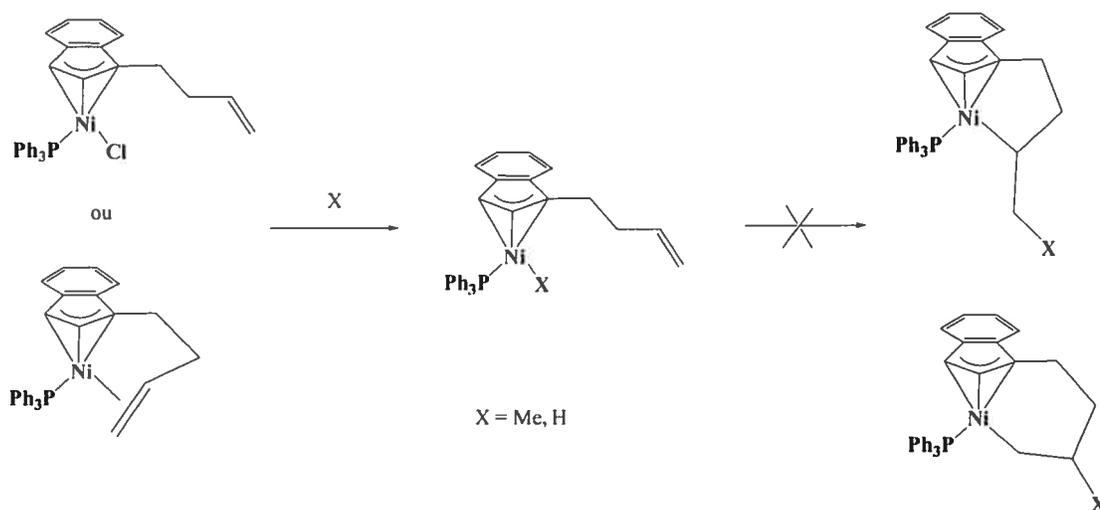


Figure 2-5. Formation du composé Ni-Me

Des cristaux uniques utilisables pour la détermination de la structure à l'état solide du composé **1-Me** peuvent être obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution d'éther saturée en complexe. Malheureusement, le produit a cocrystallisé avec l'analogie chloré **1** (voir figure 2-6). Les données structurales ne sont donc pas fiables. Ceci démontre toutefois que le substituant est orienté loin du lien Ni-Me, ce qui indique qu'il n'y a aucune interaction.

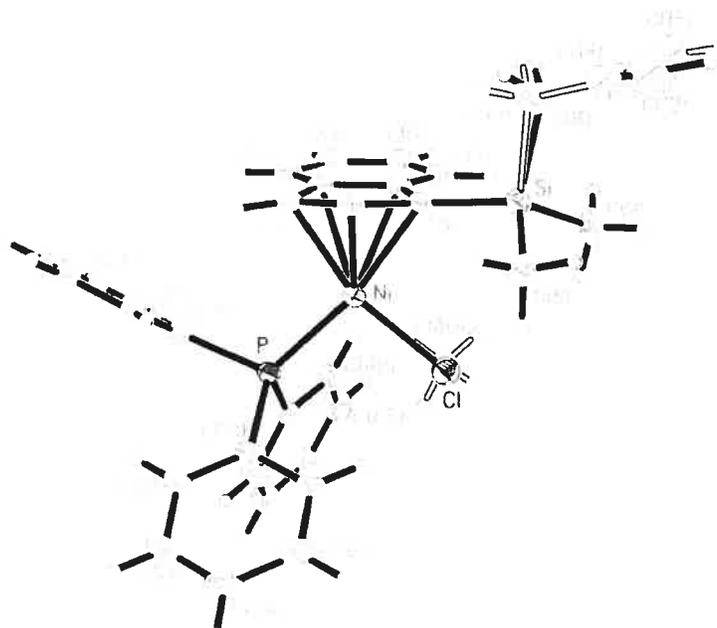


Figure 2-6. Dessin ORTEP du composé $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Me}/\text{Cl})$. Le composé méthyle (1-Me) est à 57 % d'occupation. Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité

L'obtention du composé hydrure a aussi été tentée à partir des composés neutres. La formation et l'isolation d'un composé indényl-nickel-hydrure seraient très intéressantes, car ce composé permettrait de faire l'étude de la réactivité d'un autre intermédiaire supposé des réactions catalytiques (Ni-H). Malheureusement, les complexes hydrures du nickel sont très instables et aucun de ces composés indényles n'a pu être isolé jusqu'à maintenant. Par contre, le ligand hémilabile des composés **1** et **2** semblait offrir une opportunité intéressante d'étudier la réactivité d'une oléfine avec un complexe hydrure produit in-situ. L'obtention d'un produit chélate alkyle aurait démontré la présence de l'hydrure suite à l'insertion de celui-ci dans l'oléfine

(voir figure 2-5). Plusieurs essais ont été tentés avec différentes sources d'hydrure ($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{H}$, KH , LiAlH_4 , Ph_3CH , NaBH_4) et dans différentes conditions expérimentales (benzène, THF, éther, CH_3CN , CD_2Cl_2) dans le but d'obtenir un complexe alkyle chélate. Les spectres RMN ^{31}P montrent toutefois soit la présence de plusieurs signaux (entre 20 ppm et 40 ppm), signe de la décomposition en plusieurs sous-produits, soit rien du tout, signe de la présence de composé paramagnétique.

2.3 Étude structurale des composés neutres de type $(\text{Ind}^\wedge\text{L})\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{Cl}$ ($\text{Ind} = \text{Indène}$; $^\wedge = \text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_2$; $\text{L} = \text{CH}_2=\text{CH}_2$, $-\text{OMe}$; $\text{R} = \text{Ph}$, Cy)

Les structures à l'état solide des composés indényl-nickel neutres ayant un substituant hémilabile ont été obtenues pour les composés **1**, **2**, **3**, **4**, **5** et **1-PCy₃** par diffraction des rayons X. Le groupement SiMe_2 semble influencer la cristallisation des composés, puisque du désordre est systématiquement observé sur les carbones C9, C10 et C11 du substituant pour les structures de **1**, **4**, **5**, **1-Me** et **1-PCy₃** (voir figures 2-7 pour numérotation), tandis qu'aucun désordre n'est observé sur les substituants des composés sans groupement SiMe_2 (structures **2**, **3**, **2a**, **2b** et **3b** ; voir aussi sections 3.2.1 et 3.2.2). Les données structurales importantes des complexes **1**, **2**, **3** et **1-PCy₃** sont listées dans le tableau 2-1. On n'observe pas de différence notable entre ces structures et celles des complexes indényl-nickel étudiés auparavant.¹⁷ La présence de substituant hémilabile ne semble donc pas influencer de façon importante la structure du composé à l'état solide.

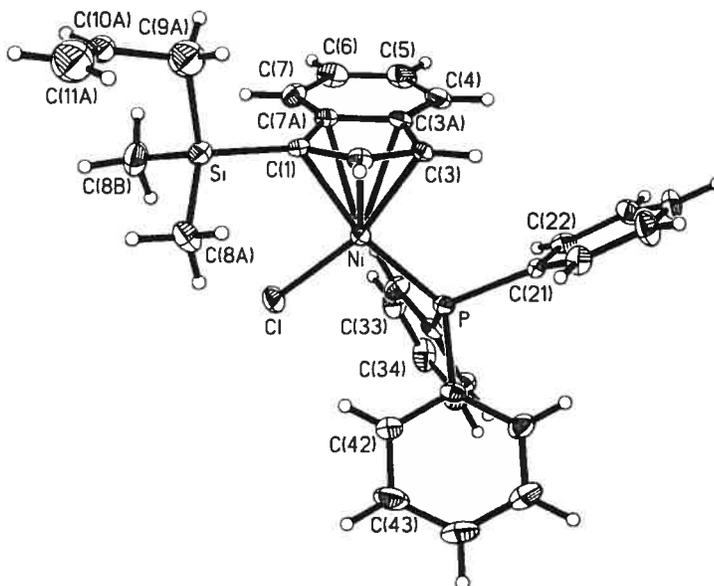


Figure 2-7. Dessin ORTEP du composé $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (1) Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Du désordre a été observé sur les carbones C9, C10 et C11. Ces carbones ont été distribués sur trois positions différentes et affinés en mode isotrope pour permettre la convergence. La figure 2-7 montre l'espèce majoritaire.

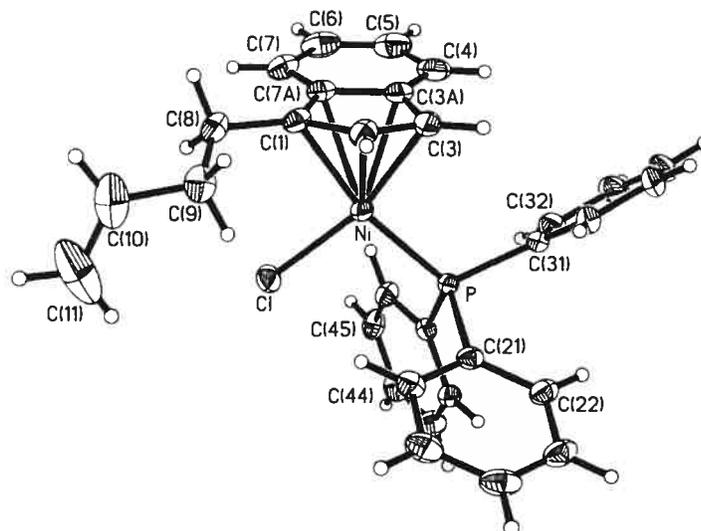


Figure 2-8. Dessin ORTEP du composé $(\text{Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (2) Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité.

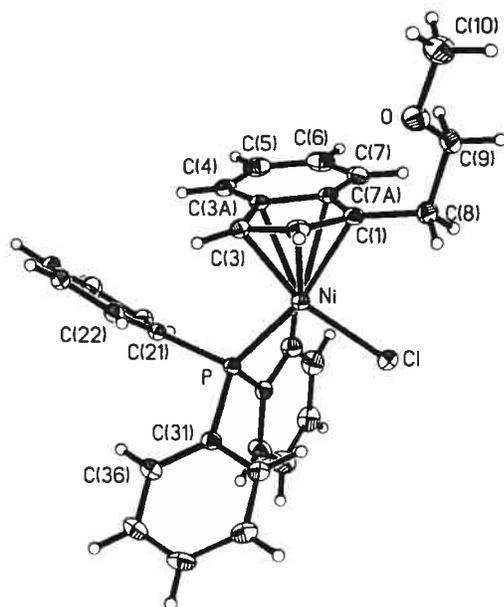


Figure 2-9. Dessin ORTEP du composé $(\text{Ind}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (**3**). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité.

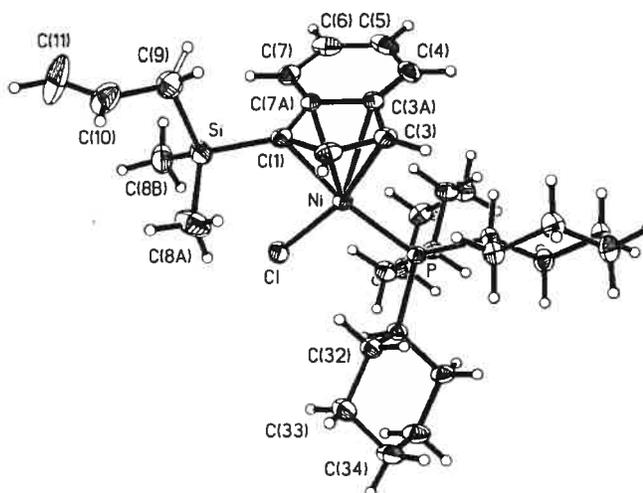


Figure 2-10. Dessin ORTEP du composé $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PCy}_3)\text{Cl}$ (**1-PCy₃**). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Du désordre a été observé sur les carbones C9, C10 et C11. Ces carbones ont été distribués sur deux positions différentes.

La géométrie autour du nickel dans ces composés est pseudo plan-carré avec les atomes C1, C3, P et Cl approximativement dans le même plan. La plus grande distorsion provient de l'angle C1-Ni-C3, qui est d'environ 65° pour les complexes chlorés au lieu des 90° théoriquement prévus pour un complexe plan-carré. La couleur rouge foncé observée pour tous les composés est d'ailleurs typique des complexes de nickel(II) plan-carré. La valeur relativement grande de $\Delta M-C$ (entre 0,23 Å et 0,30 Å) pour ces complexes indique que la coordination de l'indényle au nickel se situe entre η^5 et η^3 (voir Introduction). L'indényle semble donc fournir entre 6 et 4 électrons au nickel, formant ainsi un complexe à 18 ou 16 électrons. Les données cristallographiques montrent aussi que, pour les composés chlorés, le lien Ni-C3 (entre 2,034 Å et 2,050 Å) est systématiquement plus court que le lien Ni-C1 (entre 2,113 Å et 2,139 Å). Ce phénomène est attribué à la grande influence trans de la phosphine comparativement à celle du chlorure.¹⁹ Cette coordination asymétrique de l'indène est dite de type η^1, η^2 (voir figure 1-3).

Tableau 2-1. Données structurales importantes des composés indényl-nickel neutres monosubstitués.

	1	2	3	1-PCy ₃
Ni-P	2,172(2)	2,1727(5)	2,1811(4)	2,1891(2)
Ni-Cl	2,192(3)	2,1835(6)	2,1849(5)	2,1809(8)
Ni-C1	2,113(7)	2,1302(19)	2,1292(15)	2,139(3)
Ni-C2	2,044(7)	2,075(2)	2,0737(15)	2,046(3)
Ni-C3	2,041(7)	2,034(2)	2,0372(15)	2,050(3)
Ni-C3a	2,332(7)	2,292(2)	2,3022(15)	2,391(3)
Ni-C7a	2,349(7)	2,332(2)	2,3444(15)	2,395(3)
C1-C2	1,407(10)	1,417(3)	1,405(2)	1,424(4)
C2-C3	1,393(9)	1,421(3)	1,411(2)	1,408(5)
C3-C3a	1,457(10)	1,452(3)	1,459(2)	1,456(5)
C3a-C7a	1421(10)	1,425(3)	1,423(2)	1,428(4)
C7a-C1	1,469(10)	1,461(3)	1,466(2)	1,474(4)
C10=C11	1,304(10)	1,294(6)	-----	1,303(12)
O-Me	-----	-----	1,415(2)	-----
P-Ni-Cl	96,31(9)	97,94(2)	96,69(2)	94,38(3)
C3-Ni-Cl	163,9(2)	162,42(7)	160,97(5)	163,98(10)
C3-Ni-P	99,6(2)	99,51(7)	101,83(5)	101,52(10)
C1-Ni-Cl	97,4(2)	95,59(6)	95,76(4)	97,17(8)
C1-Ni-P	166,2(2)	166,10(6)	165,41(4)	168,25(9)
C1-Ni-C3	66,7(3)	66,87(9)	66,55(6)	66,87(12)
$\Delta M-C$ (Å)	0,26	0,23	0,24	0,299
HA ^a (deg)	10,68	10,35	10,82	11,85
FA ^b (deg)	8,74	9,94	9,45	11,53
R	0,0460	0,0388	0,0327	0,0672

^aAngle entre les plans des carbones C1-C2-C3 et des carbones C1-C3-C3a-C7a

^bAngle entre les plans des carbones C1-C2-C3 et des carbones du cycle benzénique

Les données cristallographiques montrent aussi que la phosphine joue un rôle dans la coordination de l'indényle au nickel (comparer les données des composés 1 et 1-PCy₃). Comme l'a déjà observé Fontaine,³⁰ les composés ayant une phosphine encombrée et basique comme la tricyclohexylphosphine voient leurs valeurs de $\Delta M-C$ augmenter par rapport aux complexes de triphenylphosphine. Ceci laisse croire à

une coordination plus près de η^3 . Il est raisonnable de penser qu'une plus grande contribution électronique de la phosphine entraîne une diminution de l'apport électronique de l'indényle au nickel, ce qui fait tendre la coordination davantage vers η^3 . Le facteur d'accord pour la structure du composé **1-PCy₃** est légèrement élevé (6,7 %), car le cristal était maclé et qu'il y avait du désordre sur les carbones C10 et C11.

Finalement, nous constatons que, dans tous les cas, les substituants hémilabiles sont orientés loin du nickel; cela signifie qu'à l'état solide, il ne semble pas avoir d'interaction entre le nickel neutre et les ligands hémilabiles faibles comme l'éther et l'oléfine. Les ligands amines n'avaient d'ailleurs pas montré d'interaction avec le centre métallique à l'état solide.²⁵

2.4 Étude RMN des composés neutres de type $(\text{Ind}^{\wedge}\text{L})\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{X}$ ($\wedge = \text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2$; $\text{L} = \text{CH}_2=\text{CH}_2, -\text{OMe}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$)

L'étude spectroscopique par RMN est primordiale dans la chimie moderne. Cette méthode de caractérisation permet de connaître l'environnement de certains noyaux, et donne des informations structurales et électroniques importantes sur le composé en solution. L'étude spectroscopique par RMN des trois noyaux suivants a été faite : le phosphore, le carbone et le proton. Les spectres 2D proton-proton (COSY) et proton-carbone (HMQC), ainsi que les spectres DEPT 135, ont aussi été effectués pour faciliter l'assignation. De plus, la spectroscopie RMN à différentes températures a été effectuée sur les complexes **1**, **1b**, **1-SiPh**, **4** et **2b**, pour voir si des phénomènes dynamiques survenaient, comme la coordination du ligand ou une certaine interaction Ni-Si (voir aussi section 4.5.2)

La RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ est utile principalement pour identifier rapidement le complexe et donner une idée approximative de la pureté du produit. Tous les composés neutres identifiés jusqu'à maintenant ne comportent qu'une seule phosphine, qui apparaît comme un singulet sur le spectre RMN entre 27 ppm et 31 ppm pour les complexes chlorés et entre 45 ppm et 50 ppm pour les complexes méthyles.

La spectroscopie RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ permet de tirer des informations structurales sur les composés. Les complexes étudiés ne montrent pas de grandes différences comparativement aux complexes indényl-nickel déjà connus. Tous les signaux carbones de l'indényle sont pratiquement identiques à ceux des complexes déjà étudiés avec, entre autres, le carbone C3, qui a un déplacement à champ haut caractéristique dû à la présence des cônes d'anisotropie magnétique des phényles de la phosphine. Ces carbones permettront, lors d'essais de réactivité, de déterminer s'il y a décomposition complète du complexe indényle. De plus, le carbone C11 des complexes oléfines est le seul carbone $=\text{CH}_2$ sp^2 (carbone terminal du substituant oléfine) du composé. Ce carbone est facilement identifiable à l'aide de la RMN DEPT 135 qui montre une phase négative à champ bas (environ 75 ppm). La disparition de ce signal sera révélatrice pour déterminer s'il y a réactivité du substituant oléfine. La comparaison des déplacements chimiques des spectres RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ des composés **1** et **2** révèle aussi un certain effet électronique du substituant silyle en solution. En effet, on observe que les carbones C1 et C3 sont à champ plus bas pour **1** que pour **2** (de 14 ppm et 6 ppm respectivement), tandis que l'on observe le phénomène inverse pour le carbone C2 (à champ plus haut de 6 ppm pour **1** que

pour **2**). Ceci semble indiquer un effet électroattracteur du groupement SiMe_2 . Il est toutefois difficile de déterminer avec précision l'effet exact qu'a le silicium. Plusieurs recherches ont été faites sur l'effet des groupements silyles, entre autres dans les complexes cyclopentadiényles.³⁸ Ces recherches semblent indiquer que le silicium agit parfois comme groupement électroattracteur et parfois comme groupement électrodonneur. Des conclusions générales ne peuvent donc pas être tirées sur l'effet du groupement SiMe_2 dans nos composés.

Les spectres RMN protons des composés neutres sont aussi semblables aux spectres des complexes indényl-nickel déjà étudiés. Les protons H3 sont à champ particulièrement haut ($\sim 3,5$ ppm) dans tous les composés neutres renfermant la triphénylphosphine, à cause de l'effet du cône anisotropique des groupements phényles de PPh_3 . Les protons des substituants renseignent par contre beaucoup sur l'environnement des ligands hémilabiles. Par exemple, les protons vinyliques du substituant oléfine (H10, H11A et H11B) des complexes **1**, **2**, **4**, **1-Me** et **1-PCy₃** apparaissent entre 5 ppm et 6 ppm. Ce sont des protons caractéristiques qui permettront souvent de déterminer s'il y a réactivité ou coordination de la double liaison. L'effet de la chiralité des composés est visible sur les spectres RMN ^1H , puisque les protons géminaux des substituants ne sont pas équivalents, tout comme les méthyles des groupements SiMe_2 .

2.4.1 Étude RMN des complexes méthylés

Les spectres RMN permettent aussi d'identifier facilement la présence du méthyle dans les complexes **1-Me** et **1-Si(Me)Ph-Me**. Tout d'abord, la substitution

du chlorure par un alkyle déplace le signal ^{31}P à plus bas champ d'environ 15 ppm à 20 ppm (entre 45 ppm et 50 ppm). De plus, le méthyle Ni-*Me* apparaît sur les spectres protons et carbones comme un doublet (couplage avec la phosphine cis) à très haut champ (environ $-0,5$ ppm en proton et -20 ppm en carbone). Ces doublets sont caractéristiques et permettent de voir facilement la présence d'un alkyle sur le nickel.

2.4.2 Études RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à température variable

Les spectres RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à température variable des complexes **1**, **1-SiPh** (voir section 4.5.1) et **4** ont été pris pour déterminer s'il y avait une interaction possible entre le nickel et les substituants. Contrairement aux composés amines de Groux,^{21, 25} aucune coordination de l'oléfine n'est observée à haute température (80 °C), ce qui démontre une fois de plus le caractère moins coordonnant de l'oléfine comparativement à l'amine. De plus, la disubstitution ne semble pas être stériquement assez encombrante pour déplacer la phosphine du composé **4**, puisque l'on n'observe aucun changement dans les spectres, même à haute température.

2.5 Préparation du complexe bis-indényle ($\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)₂Ni

Vu l'importance de la phosphine dans les complexes $\text{IndNi}(\text{PR}_3)\text{Cl}$, la synthèse d'un composé indényle sans phosphine de type $(\eta^3:\eta^2-$

IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂NiCl a été tentée (voir figure 2-11). Les conditions expérimentales ont été inspirées de la synthèse du composé Cp analogue déjà existant²⁹. La réaction à reflux du ligand IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂Li avec du NiCl₂·DME dans le THF devait produire le complexe chélate sans phosphine. Il fut toutefois impossible jusqu'à maintenant d'obtenir le produit pur sous forme de poudre, et la spectroscopie RMN ne permet pas de conclure de façon précise sur la nature du composé obtenu. Par contre, l'ajout de PPh₃ à ce produit mène à l'apparition d'un pic à 28,58 ppm en RMN ³¹P, correspondant au même déplacement chimique que le composé 1 (voir figure 2-11). En tentant d'isoler ce composé, un sous-produit de la réaction a cristallisé. L'étude cristallographique de ce sous-produit a montré qu'il s'agit en fait du composé bis-indényl-nickel (IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂)₂Ni (5).

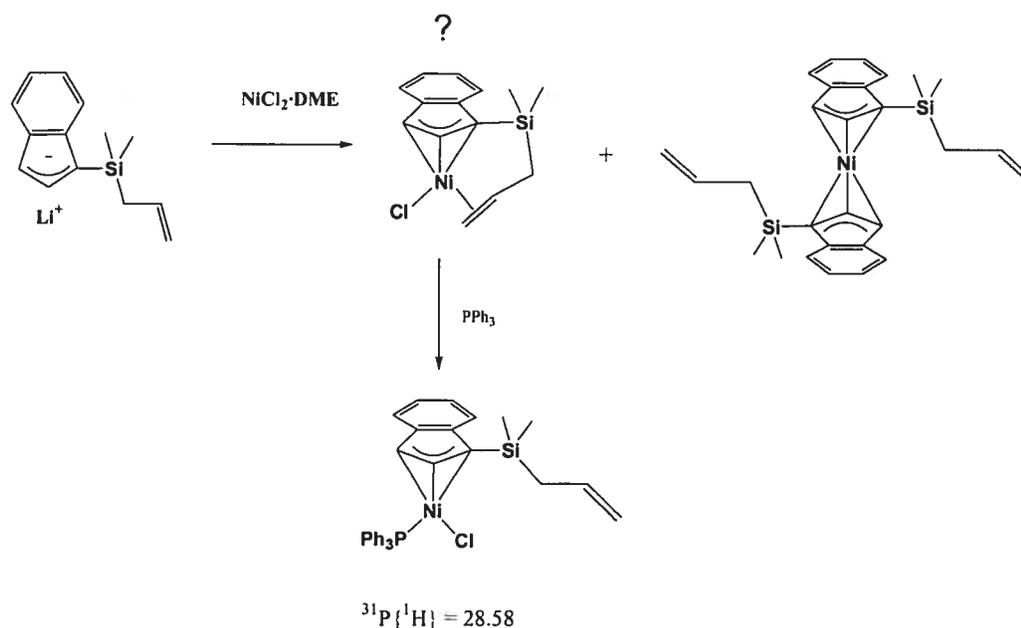


Figure 2-11. Formation du complexe sans phosphine

Très peu de complexes bis-indényl-nickel ont été synthétisés jusqu'à maintenant.³⁹ En fait, la seule autre structure de composé bis-indényle d'un métal du groupe 10 est celle du bis-indényl-nickel non substitué.¹⁶ L'obtention majoritaire, mais dans de faibles rendements (environ 15%), de **5** est possible en additionnant deux équivalents du ligand $\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{Li}$ à du Ni-acac dans le THF. L'utilisation de $\text{NiCl}_2\cdot\text{DME}$ forme aussi le composé bis-indényle mais, pour une raison indéterminée, la purification est beaucoup plus difficile. L'évaporation complète du solvant est très difficile, mais le produit précipite tout de même après une longue période, de 24 à 48 heures, dans de l'hexane froid (-30 °C). La réactivité de ce composé a été étudiée sommairement et est rapportée dans la section 2.5.3.

2.5.1 Étude structurale du $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Ni}$

Dans la structure à l'état solide de ce composé, le point majeur à remarquer est qu'il cristallise toujours selon la même configuration (S,R), avec un centre d'inversion sur le nickel (voir figure 2-13). On pourrait croire que l'effet de l'encombrement stérique des groupements SiMe_2 incite les substituants de l'indène à s'opposer. Les composés bis-indényl-chrome, par exemple, montrent clairement qu'il y a une influence stérique lorsque l'indényle est substitué par des groupements encombrants (*tert*-butyle ou triméthylsilyle) en position 1 et 3.⁴⁰ Les structures des composés $(1,3\text{-}(t\text{-Bu})_2\text{Ind})_2\text{Cr}$ et $(1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{Ind})_2\text{Cr}$ montrent que pour minimiser l'encombrement causé par leurs substituants, les indényles sont perpendiculaires l'un par rapport à l'autre (voir figure 2-12). Par comparaison, les groupements indényles

du $(\text{Ind})_2\text{Ni}^{16}$ sont opposés, tandis que ceux du $(\text{Ind})_2\text{Fe}^{41}$ sont superposés (voir figure 2-12).

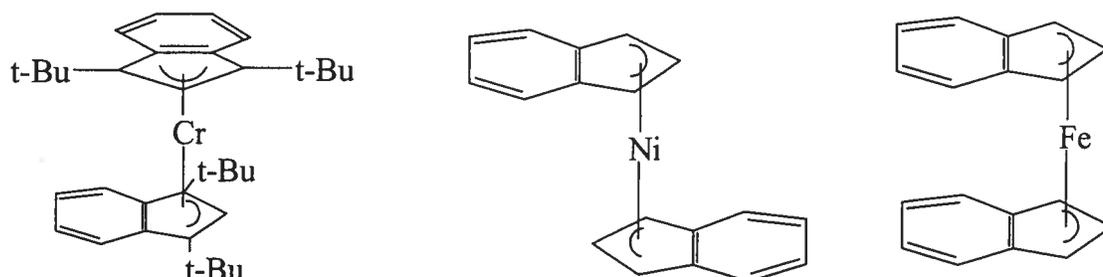


Figure 2-12. Différentes coordinations de l'indényle selon le métal

Il est toutefois intéressant de remarquer que d'autres composés bis-indénylnickel et du fer ayant de gros substituants ont déjà été synthétisés,^{12, 39(c)} et qu'un mélange de stéréo-isomères est toujours observé. La coordination de l'indényle du composé **5** (voir tableau 2-2) est très semblable à la structure du Ind_2Ni . En raison de l'absence de différence d'effet trans entre les ligands, l'indène devient beaucoup plus symétrique ($\text{Ni-C1} \sim \text{Ni-C3}$ (différence de 0,016 Å, 8σ)) que dans les composés mentionnés dans la section 2-3. De plus, on voit que la coordination de l'indène tend désormais davantage vers η^3 ($\Delta\text{M-C} = 0,34$ Å), comparativement aux composés de la section 2-3. Ceci signifie peut-être que le ligand indényle donne plus d'électrons que la phosphine et le chlorure combinés. La figure 2-13 montre que les substituants oléfines sont orientés vers l'avant du complexe.

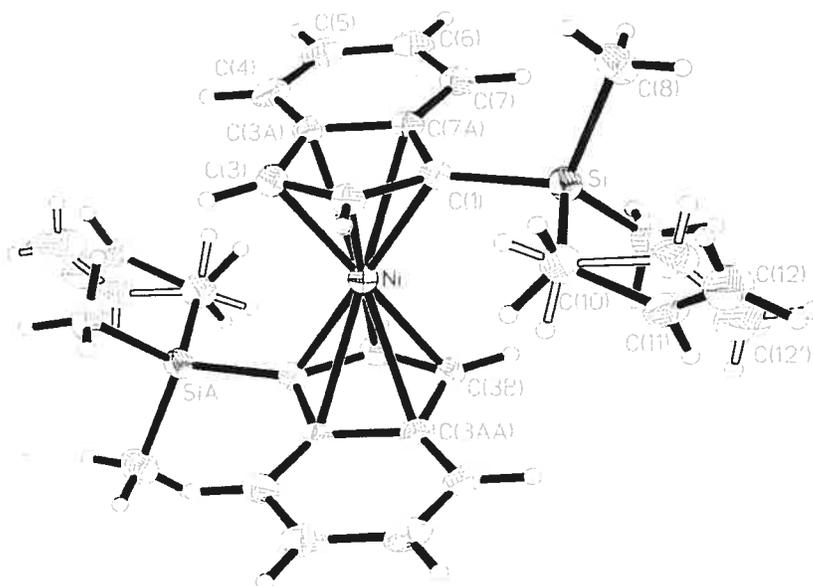


Figure 2-13. Dessin ORTEP du composé $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Ni}$ (**5**). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité.

Tableau 2-2. Données structurales du composé $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Ni}$ (**5**)

5	
Ni-C1	2,098(2)
Ni-C2	2,008(2)
Ni-C3	2,082(2)
Ni-C3a	2,429(2)
Ni-C7a	2,434(2)
C1-C2	1,433(3)
C2-C3	1,417(3)
C3-C3a	1,450(3)
C3a-C7a	1,427(3)
C7a-C1	1,475(3)
C10=C11	1,321(12)
C1-Ni-C3	67,48(8)
C1-Ni-C3B	112,52(8)
$\Delta\text{M-C}$ (Å)	0,342
HA (deg)	11,89
FA (deg)	10,25
R	0,0375

2.5.2 Étude RMN du $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Ni}$

Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ montrent qu'un seul diastéréo-isomère est présent en solution. Par exemple, un seul signal est observé pour H10 et C10 (respectivement 5,83 ppm et 135 ppm). Ceci signifie que ces noyaux sont chimiquement équivalents dans les deux indényles du complexe, ce qui implique un seul diastéréo-isomère. On remarque toutefois que, contrairement au composé bis-indényl-nickel, les paires de carbones C4/C7 et C5/C6 ne sont pas équivalentes, à cause de la présence du substituant silicié sur le carbone C1. D'ailleurs, l'effet du silicium est aussi visible sur les carbones C2 et C3 : on observe un déplacement à champ bas des signaux ^{13}C de C2 et C3 (de respectivement 7 ppm et 4 ppm) dans **5**, comparativement au composé bis-indényl-nickel.

2.5.3 Réactivité du composé $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Ni}$

Les composés bis-indényle peuvent servir de point de départ à plusieurs complexes intéressants dont, entre autres, des carbènes⁴² ou des complexes ayant des ligands instables comme le SiCl_3 .⁴³ De plus, ces complexes sont d'actifs catalyseurs de réactions telles l'oligo/polymérisation d'oléfines.⁴⁴ Le substituant oléfine du composé **5** semble aussi offrir une opportunité de former des complexes Ni-oléfine ou Ni-alkyle par élimination de l'un des indènes. Quelques réactions ont donc été tentées rapidement pour déterminer la force de coordination de l'indène dans le composé bis-indényle **5**. L'addition de triphénylphosphine dans le C_6D_6 au complexe

5 n'est pas suffisante pour faire glisser un des ligands indényles en mode η^1 (voir figure 2-14). Les spectres RMN ^1H ne montrent aucun changement, même après plusieurs heures. Même lorsque deux équivalents de phosphine sont additionnés, le seul produit phosphoré observé après 24 heures de réaction en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ est la phosphine libre.

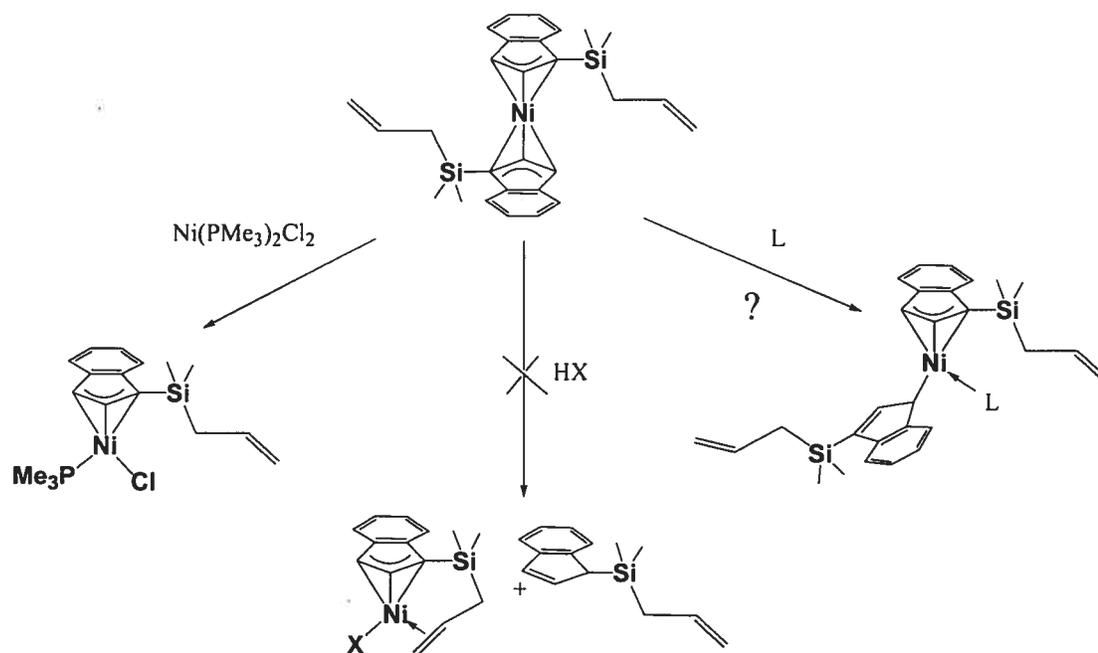


Figure 2-14. Réactivité du composé bis-indényle

Par contre, lorsque la tricyclohexylphosphine est utilisée, on voit l'émergence de deux nouveaux signaux (en plus de la phosphine libre) en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, soit à 34,3 ppm et 46,6 ppm, après 24 heures de réaction. Le signal à 46,6 ppm correspond probablement à l'oxyde de tricyclohexylphosphine. Par contre, le signal à 34,3 ppm pourrait correspondre au composé $(\eta^3:\eta^0\text{-IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\eta^1:\eta^0\text{-IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{PCy}_3$ ayant un indène η^1 (voir figure 2-14). Après 48 heures de réaction, on ne détecte plus la présence de phosphine libre, mais seulement

celle des deux produits mentionnés. Malheureusement, ce produit n'a pu être isolé faute de temps.

Le composé bis-indényle peut aussi servir de produit de départ pour la formation de composé indényle avec PMe_3 (voir section 2.2.2, figure 2-4). L'addition de $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ au complexe **5** dans le C_6D_6 forme le complexe $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ instantanément. Ce composé est toutefois très soluble et son isolation sous forme de poudre s'est avérée impossible.

Finalement, aucune réaction n'est observée à l'addition d'un équivalent de HCl au composé bis-indényle **5** dans le C_6D_6 . Cette réaction ne semble pas former le composé chélate sans phosphine (voir figure 2-14). La réactivité du composé bis-indényle sur l'hydrosilylation du styrène sera discutée dans la section 4.1.2.

2.6 Préparation des composés disubstitués de type (1-Si(Me)₂CH₂CH=CH₂-3-[^]L-Ind)(PPh₃)NiCl ([^] = Si(Me)₂CH₂, (CH₂)₂; L = -CH₂=CH₂, -OMe)

La disubstitution de l'indène en position 1 et 3 semble avoir une certaine influence sur la réactivité des complexes. Lors de ses études post-doctorales dans notre groupe, Dr. Chen a démontré que les composés disubstitués ((SiMe₃)₂-Indenyl)Ni(PPh₃)Cl ont une meilleure activité catalytique que leurs analogues monosubstitués pour l'hydrosilylation du styrène.⁴⁵ Des études RMN à température variable de ce composé ont aussi démontré qu'il semble y avoir une certaine dissociation de la phosphine, probablement causée par l'encombrement stérique des groupements siliciés sur l'indène. L'augmentation de la réactivité du composé disubstitué a d'ailleurs été attribuée en partie à cette dissociation de la phosphine. Très peu de complexes indényl-nickel disubstitués ont été synthétisés, et l'étude de l'influence d'un groupement coordonnant sur les substituants n'avait encore jamais été faite. La substitution de la phosphine par le substituant hémilabile pourrait donc se faire si l'encombrement est suffisant pour faciliter la dissociation de la phosphine.

La synthèse de ces complexes disubstitués se fait de la même manière que celle des complexes neutres monosubstitués (voir section 2.2, figure 2-2), par addition du ligand indényle déprotoné à une suspension de Ni(PPh₃)₂Cl₂ dans l'éther. Le complexe disubstitué de deux ligands oléfines Si(Me)₂CH₂CH=CH₂ est complètement soluble dans l'hexane et ne précipite pas, même à -78 °C. L'évaporation à sec du solvant donne une huile rouge très foncée. Les spectres RMN ¹H et ¹³C montrent une multitude de signaux difficilement assignables. Par contre, le spectre RMN ³¹P montre la présence d'un signal majoritaire à environ 27 ppm, ce qui

concorde avec le composé disubstitué $((\text{Si}(\text{Me})_3)_2\text{Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ du Dr Chen (27,84 ppm). Toutefois, le complexe disubstitué d'un ligand oléfine $\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ et d'un ligand éther $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ (**4**) est beaucoup plus facile à préparer puisqu'il précipite rapidement dans l'hexane. Des cristaux uniques, bons pour l'étude cristallographique, sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution d'éther saturée (voir section 2.6.1).

2.6.1 Étude structurale du complexe disubstitué (1-(CH_2)₂OMe-3- $\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$

Les données listées dans le tableau 2-3 montrent que la disubstitution n'influence que très peu la structure de la molécule (**4**) comparativement aux composés monosubstitués **1** et **3**. Il est toutefois intéressant de noter que l'angle P-Ni-Cl est plus petit dans le composé **4** (environ 93°) que dans les composés monosubstitués (environ 96°). De plus, les angles C3-Ni-P, C3-Ni-Cl et Cl-Ni-P sont plus grands dans le composé **4** (environ 103° , 68° et 170° respectivement) comparativement aux complexes monosubstitués (environ 100° , 66° et 166° respectivement). L'encombrement des substituants semble donc influencer les ligands phosphine et chlorure en les forçant à se rapprocher l'un de l'autre, sans toutefois augmenter leur distance respective au nickel (les liens Ni-P et Ni-Cl sont d'environ $2,18 \text{ \AA}$ dans les trois complexes). On remarque aussi qu'une fois de plus les ligands hémilabiles sont orientés loin du nickel, signifiant qu'il n'y a pas d'interaction Ni-L à l'état solide.

Tableau 2-3. Données structurales importantes du complexe (1-(CH₂)₂OMe-3-Si(Me)₂CH₂CH=CH₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl (**4**)

	1	3	4
Ni-P	2,172(2)	2,1811(4)	2,1797(6)
Ni-Cl	2,192(3)	2,1849(5)	2,1892(5)
Ni-C1	2,113(7)	2,1292(15)	2,106(2)
Ni-C2	2,044(7)	2,0737(15)	2,047(2)
Ni-C3	2,041(7)	2,0372(15)	2,086(2)
Ni-C3a	2,332(7)	2,3022(15)	2,360(2)
Ni-C7a	2,349(7)	2,3444(15)	2,360(2)
C1-C2	1,407(10)	1,405(2)	1,422(3)
C2-C3	1,393(9)	1,411(2)	1,426(3)
C3-C3a	1,457(10)	1,459(2)	1,466(3)
C3a-C7a	1,421(10)	1,423(2)	1,423(3)
C7a-C1	1,469(10)	1,466(2)	1,471(2)
C10=C11	1,304(10)	-----	1,315(5)
O-Me	-----	1,415(2)	1,416(2)
P-Ni-Cl	96,31(9)	96,69(2)	92,75(2)
C3-Ni-Cl	163,9(2)	160,97(5)	163,56(6)
C3-Ni-P	99,6(2)	101,83(5)	103,27(6)
C1-Ni-Cl	97,4(2)	95,76(4)	96,24(5)
C1-Ni-P	166,2(2)	165,41(4)	170,30(6)
C1-Ni-C3	66,7(3)	66,55(6)	67,55(7)
ΔM-C (Å)	0,26	0,24	0,26
HA ^a (deg)	10,68	10,82	10,67
FA ^b (deg)	8,74	9,45	10,79
R	0,0460	0,0327	0,0419

^aAngle entre les plans des carbones C1-C2-C3 et des carbones C1-C3-C3a-C7a

^bAngle entre les plans des carbones C1-C2-C3 et des carbones du cycle benzénique

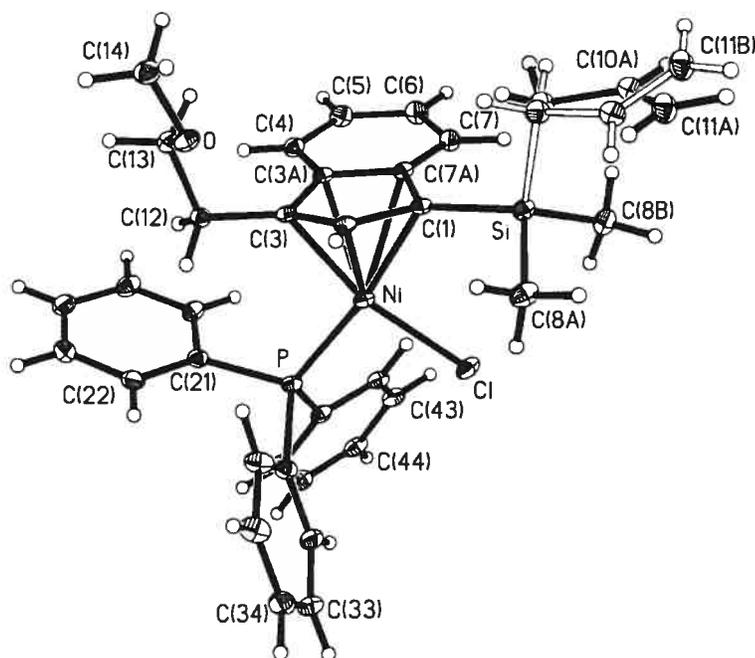


Figure 2-15. Dessin ORTEP du composé (1-(Si(Me)₂CH₂CH=CH₂)-3-(CH₂)₂OMe-Ind)Ni(PPh₃)Cl (**4**) Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité.

2.6.2 Étude RMN de complexes disubstitués

Le complexe **4** montre un singulet en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à environ 30 ppm. Les spectres RMN ^1H et ^{31}P à température variable ne montrent pas de changement entre $-85\text{ }^\circ\text{C}$ et $+70\text{ }^\circ\text{C}$, indiquant qu'il ne semble pas y avoir d'interaction entre les substituants hémilabiles et le nickel, malgré la décooordination partielle possible de la phosphine due à l'encombrement des deux substituants. L'interprétation du spectre RMN proton de **4** est difficile car, d'une part, il ne montre aucune multiplicité et, d'autre part, qu'un phénomène inhabituel semble survenir. En effet, le spectre COSY indique un couplage entre les protons des groupements Si-Me (0,66 ppm et 0,65 ppm) et les protons du signal à 2,96 ppm associés aux protons du substituant éther (voir figure 2-16). L'interaction entre ces protons et les groupements méthyles semble

donc être impossible. Les seuls protons relativement près des *Si-Me* sont les protons H9. Leur signal est toutefois assignable sans ambiguïté à environ 2,2 ppm. La provenance de cette particularité n'a pu être déterminée.

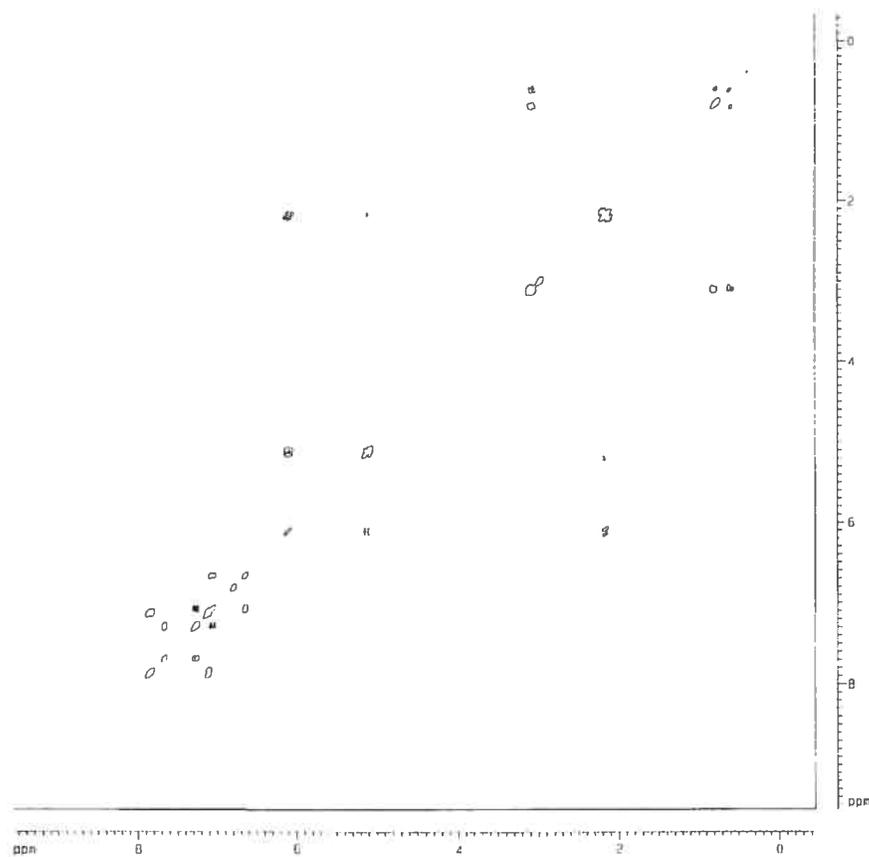


Figure 2-16. Spectre RMN COSY du composé (1-Si(Me)₂CH₂CH=CH₂-3-CH₂CH₂OMe-Ind)Ni(PPh₃)Cl

Par contre, le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du composé **4** ne présente pas d'anomalie. À l'exception du carbone C1 qui n'a pu être détecté, tous les signaux ont pu être assignés (voir partie expérimentale).

Chapitre 3 : Synthèse, caractérisation et réactivité des complexes indényl-nickel cationiques avec substituants hémilabiles éther ou oléfine

3.1 Synthèse générale des composés cationiques

Les espèces électroniquement et coordinativement insaturées de type $(1-R-Ind)Ni(PR_3)^+$, obtenues par abstraction de l'halogène des composés indényl-nickel neutres, sont très instables et se décomposent en plusieurs sous-produits, dont le complexe bis-phosphine $(1-R-Ind)Ni(PR_3)_2^+$, qui s'est avéré être relativement inerte en catalyse de polymérisation. Groux a démontré par ses recherches que l'ajout d'un ligand pendant hémilabile amine sur l'indényle prévient, dans quelques cas, la formation des complexes bis-phosphine par formation d'un complexe chélate (voir figure 3-1). La réactivité catalytique de ces composés de type $[(\eta^3:\eta^1-Ind(CH_2)_nNRR')Ni(PPh_3)]^+$ ($n = 2, 3$; $R, R' = H, Me, t-Bu, CH_2Py, (C_4H_8), i-Pr$) est meilleure que celle des complexes indényles sans substituant hémilabile.

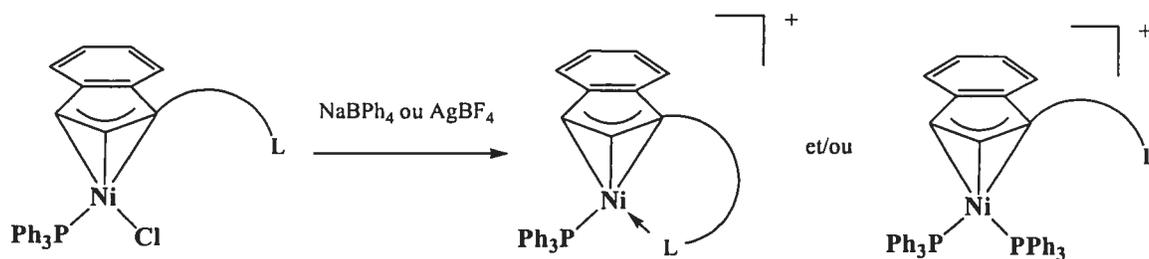


Figure 3-1. Synthèse des cations

L'augmentation de la labilité du substituant devrait augmenter la réactivité du composé, puisque la substitution du ligand par les réactifs devrait se faire plus aisément. Par contre, une trop grande labilité n'empêcherait pas l'entrée d'une seconde phosphine et donc, la décomposition du complexe. La nature du composé cationique (bis-phosphine ou chélate) dépend donc de la labilité du substituant sur l'indényle.

Les composés cationiques présentés dans ce projet sont synthétisés selon une méthode semblable à celle utilisée par Groux^{21, 25} pour ses composés analogues amines de type $(\eta^3:\eta^1\text{-Ind}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}')\text{Ni}(\text{PPh}_3)^+$ ($n = 2, 3$; R, R' = H, Me, *t*-Bu, CH₂Ph, CH₂Py, (C₄H₈), *i*-Pr). Les complexes cationiques sont formés suite à l'addition de sels d'argent ou de sodium aux composés neutres (voir section 2.2) dans le dichlorométhane. Ces composés précipitent rapidement dans les solvants non polaires comme l'éther et l'hexane, pour donner des poudres jaunes ou brun-beige foncé dans des rendements d'environ 50%.

3.1.1 Synthèse des composés cationiques avec le substituant éther

L'abstraction du chlorure du composé $(\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (**3**) se fait facilement à l'aide de sels d'argent (AgBF₄) ou de sodium (NaBPh₄) dans le dichlorométhane. Le produit jaunâtre obtenu est le composé bis-phosphine **3b** (environ 40 %). Ceci démontre la grande labilité du ligand éther, puisqu'il est incapable de prévenir l'entrée de la seconde phosphine. Il est possible d'obtenir de meilleurs rendements de **3b** (environ 80%) en additionnant un équivalent de

triphénylphosphine lors de l'abstraction du chlorure. Plusieurs essais pour obtenir le produit ayant l'oxygène coordonné au nickel ont été effectués dans différentes conditions en variant les solvants (dichlorométhane, éther, CH₃CN), le facteur de dilution (3,8 mmol/L à 0,9 mmol/L), et la température de réaction (25 °C et reflux), mais sans succès. Le produit **3b** obtenu a été pleinement caractérisé par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C{¹H} et ³¹P{¹H} (voir section 3.3.1) et par cristallographie (voir section 3.2.2). La réactivité catalytique de ce produit a aussi été testée sur l'hydrosilylation du styrène; les résultats sont détaillés dans la section 4.1.1.

3.1.2 Effet de la phosphine sur la coordination du substituant éther au nickel

L'utilisation d'une phosphine plus électrodonneuse et encombrée, comme la tricyclohexylphosphine, aurait pu stabiliser le complexe électrodéficient, limiter l'approche de la seconde phosphine par encombrement stérique et, ainsi, permettre la coordination de l'éther. La réaction du complexe (IndCH₂CH₂OMe)Ni(PCy₃)Cl (**3-PCy₃**) avec AgBF₄ a donc été tentée dans le dichlorométhane. Le spectre RMN ³¹P{¹H} de cette réaction indique toutefois qu'il y a décomposition du complexe en plusieurs sous-produits, dont aucun n'a pu être associé au composé chélate désiré (un signal à 71,6 ppm et 6 autres entre 30 et 45 ppm). Le substituant éther est donc simplement trop labile pour empêcher l'approche d'une seconde phosphine lors de la formation du complexe cationique.

3.1.3 Synthèse des complexes cationiques avec le substituant oléfine

L'abstraction du chlorure des complexes oléfines neutres **1**, **2**, **4** et **1-PCy₃** dans le dichlorométhane forme les complexes cationiques **1a**, **2a**, **4a** et **1-PCy₃a** (voir liste des produits) avec l'oléfine coordonnée au nickel via la formation d'un cycle chélate. Les solvants polaires coordonnants, comme le THF et l'acétonitrile, ne sont pas de bons candidats pour faire la réaction, car ils semblent compétitionner avec le substituant oléfine, permettant ainsi aux produits secondaires de se former. Les solvants non polaires, comme l'éther et le benzène, sont aussi contre-indiqués pour faire la réaction, car ils ne permettent pas une assez bonne dissolution des sels d'argent et de sodium, ce qui augmente le temps de réaction et les chances de décomposition. Il est donc préférable de faire la réaction dans le CH₂Cl₂ sur la plus petite période de temps possible (environ 20 minutes) pour éviter la décomposition. La réaction est relativement facile à suivre, puisque la solution passe d'un rouge très intense (composé neutre) à un brun terre (composé cationique) en l'espace de quelques minutes. L'utilisation d'un bain ultrasons pour l'agitation diminue de beaucoup le temps de réaction, augmente les rendements (environ 50%) et la pureté du produit obtenu. Une fois isolés et purifiés, ces complexes cationiques sont stables pendant plusieurs jours même en solution.

Un sel de sodium (NaBPh₄) est suffisamment fort pour extraire le chlorure du composé **2** et permettre la formation du composé **2a**. L'observation de deux doublets minoritaires à environ 35 ppm et 32 ppm en RMN ³¹P{¹H}, caractéristiques des composés bis-phosphine (voir section 3.3.1), montre toutefois la présence du complexe **2b** en petite quantité lors de la formation de **2a** (voir figure 3-3). Il est très

difficile de séparer les produits bis-phosphine **2b** et chélates **2a**, puisqu'ils sont solubles dans les mêmes solvants. Toutefois, l'obtention majoritaire du produit chélate **2a** est possible en utilisant un grand facteur de dilution (0,8 mmol/L) et en faisant la réaction sur la plus courte période de temps possible, tandis que l'obtention de **2b** est favorisée par l'addition d'un éq. de PPh₃ à la réaction. Les composés **2a** et **2b** ont donc pu être isolés séparément et caractérisés par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C{¹H} et ³¹P{¹H} (voir section 3.3) et par cristallographie (voir section 3.2). Leurs réactivités catalytiques sur la polymérisation et l'hydrosilylation des oléfines sont décrites dans les sections 3.4, 4.1.1 et 4.4.

L'étude de la réactivité de ces deux composés (**2a** et **2b**) a permis de mieux comprendre le mécanisme de formation des composés bis-phosphine. Tout d'abord, le complexe chélate **2a** se décompose spontanément en produit bis-phosphine **2b** lorsqu'il est laissé en solution trop longtemps. Ceci démontre que le composé bis-phosphine peut se former suite à la réaction entre deux composés cationiques. Par contre, la réaction suivante montre que la formation du composé bis-phosphine peut aussi survenir suite à la réaction entre un composé neutre et un composé cationique. L'addition d'un demi-équivalent de NaBPh₄ au complexe (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl dans l'éther forme le composé bis-phosphine (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)₂⁺ dans des rendements approximatifs de 35 % (déterminés par comparaison de l'intégration du signal RMN ³¹P{¹H} phosphore avec un étalon interne d'oxyde de phosphine). Ce composé a été utilisé pour deux raisons. Premièrement, il était déjà connu que la réaction de sel de sodium avec ce composé menait à la formation du composé bis-phosphine. Deuxièmement, l'absence de substituant hémilabile évitait le problème de la

formation partielle de produit chélate qui aurait faussé les rendements. Le spectre RMN ^{31}P de cette réaction indique aussi qu'il y a disparition presque complète du composé neutre. La formation de plus de 25% de bis-phosphine implique la participation, au moins partielle, du complexe neutre (voir figure 3-2) dans la formation du composé bis-phosphine. Il semble donc que les deux mécanismes (réaction entre deux cations ou réaction entre un neutre et un cation) soient possibles pour former le produit bis-phosphine.

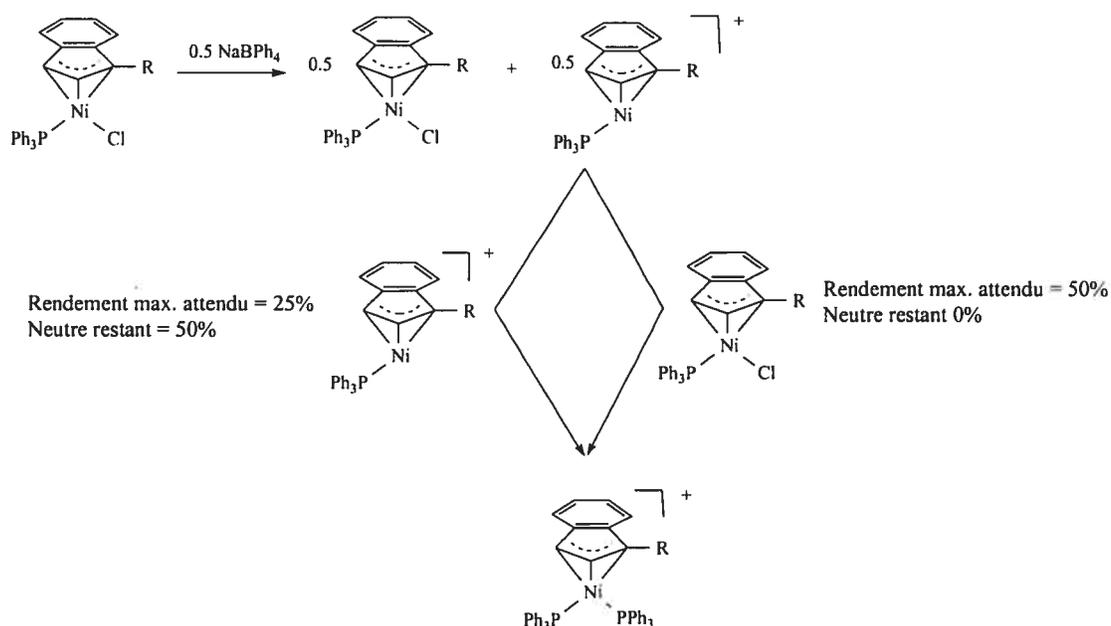


Figure 3-2. Détermination du mécanisme de formation des composés bis-phosphine

L'abstraction du chlorure des complexes neutres est plus difficile lorsque le substituant $\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ est utilisé (composé **1**, **4** et **1-PCy₃**). L'utilisation de sels d'argent comme AgBF_4 est alors nécessaire. La présence du groupement SiMe_2 semble aussi entraîner une différence de labilité entre les complexes **1a** et **2a**

puisque la formation du composé $[(\eta^3:\eta^0\text{-IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**1b**) (voir liste des produits) n'est jamais observée lors de la synthèse de **1a**. En fait, il est intéressant de noter que le complexe bis-phosphine **1b** s'est montré impossible à isoler, même après ajout de plusieurs équivalents de phosphine. L'étude de la réaction entre le complexe **1a** et un équivalent de PPh_3 dans le CD_2Cl_2 a été faite par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à température variable : le résultat montre trois signaux majoritaires (voir figure 3-14, section 3.4.2) à 303 K. Un des signaux correspond au composé **1a** (33,7 ppm), un autre au composé **1** (28,6 ppm), tandis que le troisième signal est une large bosse à environ 31 ppm. La diminution de la température sous 273 K montre la disparition de la bosse et l'émergence de deux doublets (environ 29 ppm et 34 ppm) correspondant aux deux phosphines du composé bis-phosphine **1b** ; ceci démontre la formation d'un équilibre entre **1a** et **1b** à la température de la pièce (voir les détails dans la section 3.4.2 sur la substitution de ligand). L'encombrement du groupement SiMe_2 semble donc limiter l'accès de la deuxième phosphine et faciliter la formation du composé chélate. Ceci laisse présager qu'un composé ayant un substituant moins coordonnant, comme l'éther, pourrait former un composé chélate à l'aide de la présence d'un groupement SiMe_2 . Le silicium semble aussi avoir un effet sur la stabilité du produit, puisque les essais pour cristalliser **1a** ont tous mené à la formation du produit déjà connu $[\text{allylNi}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**6**)⁴⁶ (voir figure 3-7). L'étude cristallographique de ce produit n'avait jamais été effectuée ; elle sera décrite dans la section 3.2.1. Notons que l'effet du silicium sur les complexes Cp a déjà été étudié,³⁸ mais son influence exacte est toujours mal comprise.

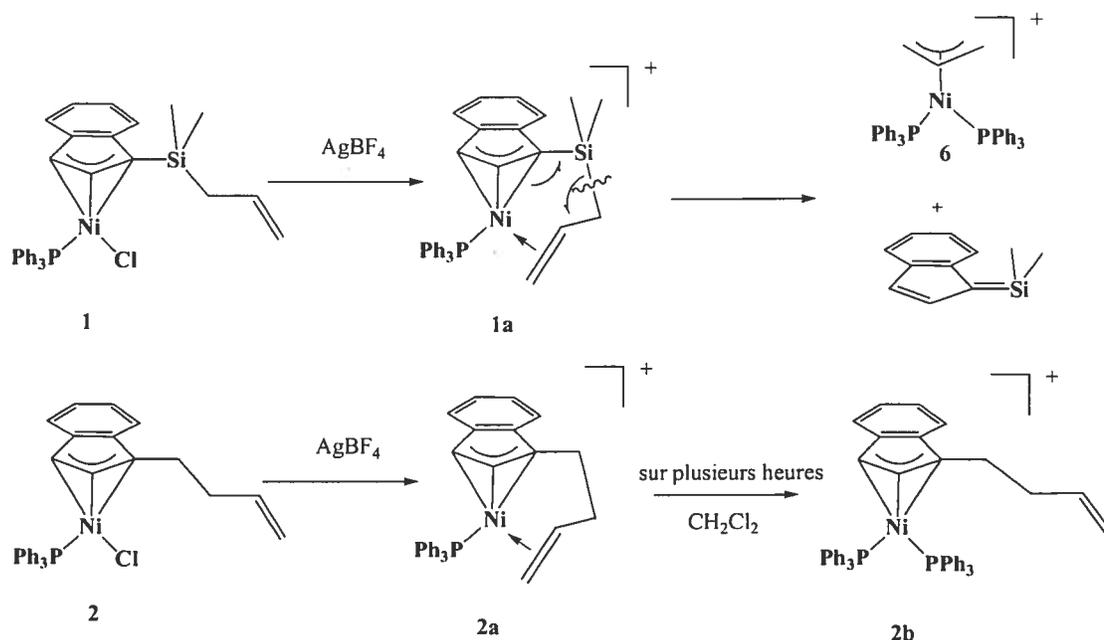


Figure 3-3. Décomposition des cations chélates

3.1.4 Effet de la phosphine sur la coordination de l'oléfine au nickel

Le composé $[(\eta^3:\eta^2\text{-IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PCy}_3)]^+$ **1-PCy₃a** a été synthétisé de la même façon que le complexe analogue $[(\eta^3:\eta^2\text{-IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ **1a**. Puisque l'obtention du complexe **1-PCy₃** pur est relativement difficile (voir section 2.2.2), il s'est avéré impossible de synthétiser une grande quantité de **1-PCy₃a**. Par conséquent, peu d'études de réactivité ont été effectuées avec ce complexe. Toutefois, on a pu obtenir une petite quantité de **1-PCy₃a** pur en faisant la réaction très rapidement (10 minutes) avec du complexe **1-PCy₃** très pur. Le spectre RMN proton de **1-PCy₃a** permet de tirer quelques conclusions quant à la différence de coordination de l'oléfine, comparativement au composé **1a** (voir section 3.3.3).

3.2 Étude structurale des composés cationiques

L'étude des structures à l'état solide des complexes cationiques permet de mieux évaluer l'électrodéficiéncie du nickel et son influence sur la coordination de l'indényle. De plus, dans le cas de **2a**, les données cristallographiques renseignent sur l'influence de la coordination de l'oléfine au nickel. Les figures 3-4 et 3-7 à 3-9 montrent les dessins ORTEP des produits cationiques **2a**, **6**, **2b** et **3b**. Certaines longueurs de liaison et certains angles de torsion des structures **2a**, **2b** et **3b** sont listés dans le tableau 3-1, tandis que les paramètres structuraux importants du composé **6** sont détaillés directement sous le dessin ORTEP (figure 3-7).

3.2.1 Étude structurale du composé chélate **2a** et de $[\text{allylNi}(\text{PPh}_3)_2]^+$

Des cristaux uniques du composé **2a** ont été obtenus par cristallisation répétée du complexe, dans un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{Et}_2\text{O}$.

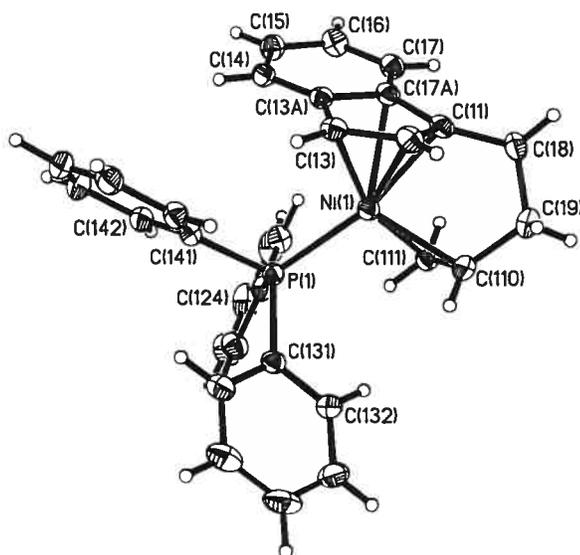


Figure 3-4. Dessin ORTEP du composé $[(\eta^3:\eta^2\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ (**2a**)

Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité.

La coordination de l'oléfine au nickel dans le composé **2a** n'entraîne pas de changements structuraux importants comparativement au composé neutre **2**. Quelques différences sont toutefois notables. Par exemple, l'interaction Ni-Ind devient plus symétrique ($\text{Ni-C1} \approx \text{Ni-C3}$; $\text{NiC3a} \approx \text{Ni-C7a}$), impliquant une forte influence trans de l'oléfine, semblable à celle de la phosphine (voir introduction). La structure de **2a** montre aussi que le lien C10-C11 (oléfine) s'allonge significativement lors de la coordination ($\text{C10-C11} = 1,304(10) \text{ \AA}$ dans **1** et $1,294(6) \text{ \AA}$ dans **2** vs

1,356(3) Å dans **2a**) (voir tableau 3-1), mais est plus courte que le lien C=C correspondant du composé ($\eta^5:\eta^2$ -C₅Me₄(CH₂)₃CH=CH₂)Ni-BrCl.²⁹

Tableau 3-1. Données structurales importantes des composés **2**, **2a**, **2b** et **3b**

	2	2a	2b	3b
Ni-P ₁	2,1727(5)	2,2276(6)	2,1956(10)	2,2062(10)
Ni-Cl ou P ₂	2,1835(6)	-----	2,2136(11)	2,2116(9)
Ni-C1	2,1302(19)	2,0726(19)	2,143(3)	2,154(3)
Ni-C2	2,075(2)	2,069(2)	2,089(3)	2,079(3)
Ni-C3	2,034(2)	2,073(2)	2,052(4)	2,052(3)
Ni-C3a	2,292(2)	2,297(2)	2,299(3)	2,307(3)
Ni-C7a	2,332(2)	2,330(2)	2,364(3)	2,369(3)
Ni-C10	-----	2,130(2)	-----	-----
Ni-C11	-----	2,072(2)	-----	-----
C1-C2	1,417(3)	1,427(3)	1,413(5)	1,402(4)
C2-C3	1,421(3)	1,392(3)	1,409(5)	1,409(4)
C3-C3a	1,452(3)	1,465(3)	1,462(5)	1,451(4)
C7a-C1	1,461(3)	1,448(3)	1,482(5)	1,463(4)
C10-C11	1,294(6)	1,356(3)	1,298(7)	-----
ΔM-C (Å)	0,23	0,24	0,234	0,24
HA ^a (deg)	10,35	11,15	10,76	9,99
FA ^b (deg)	9,94	11,99	12,14	12,44
R	0,0388	0,0434	0,0787	0,0406

^{a, b} Voir tableau 2-1, p.26

Une élongation similaire du lien C=C (1,38-1,39 Å) a été observée dans les complexes Cp-Ni analogues Cp*Ni(Ph)(CH₂=CH₂)⁴⁷ et CpNi(R)(CH₂=CH₂)⁴⁸ tandis qu'une élongation encore plus grande est observée dans les complexes analogues du Ni(II) contenant des groupements électroattracteurs CO₂Me sur l'oléfine (1,43 Å),⁴⁹ ainsi que dans un des deux ligands éthylène du composé (CH₂=CH₂)₂Ni(PCy₃) (1,42 Å)⁵⁰ (voir figure 3-5). Cette élongation du lien C=C est attribuée à la donation σ des électrons π de l'oléfine dans l'orbitale vide du nickel, et possiblement à la rétroliaison

des électrons de l'orbitale pleine Ni d_{π} dans les orbitales antiliantes vides π^* de l'oléfine. Les données structurales ne peuvent toutefois pas confirmer cette dernière interaction.

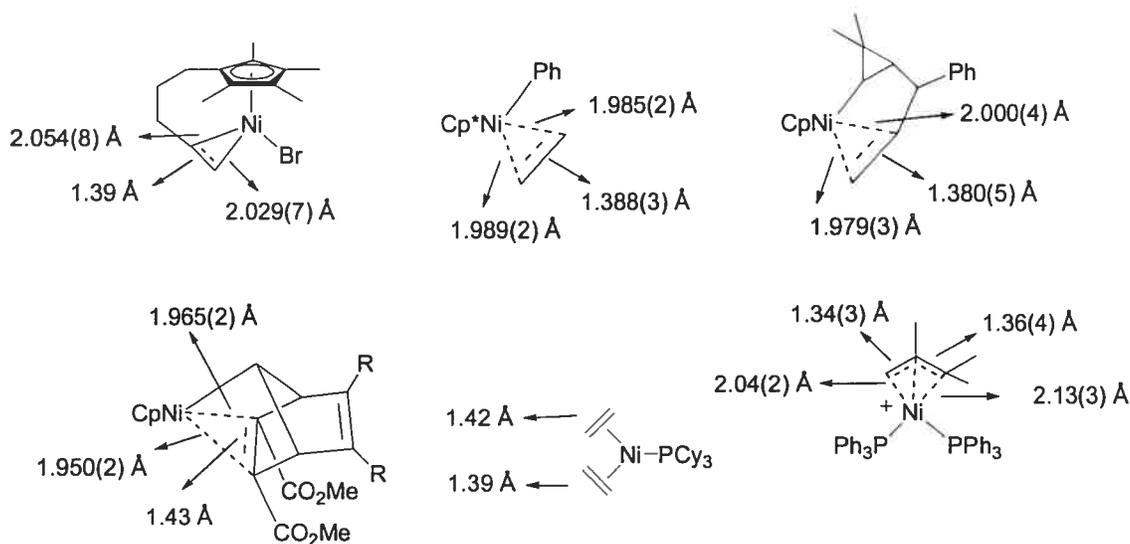


Figure 3-5. Élongation de l'oléfine coordonnée dans divers composés

Les données cristallographiques montrent aussi que la coordination de l'oléfine au nickel n'est pas totalement symétrique, le lien Ni-C10 étant plus long que le lien Ni-C11 ($0,058 \text{ \AA}$; 29σ). Ceci peut être causé par la contrainte géométrique imposée par la chélation. Par contre, il est tentant de proposer que cette asymétrie de la coordination de l'oléfine induit une localisation de charge cationique sur le carbone C10 (voir figure 3-6). Ceci permettrait, d'une part, d'expliquer pourquoi les oléfines susceptibles à la polymérisation cationique (styrène) sont polymérisées par cette classe de cations Ni (voir section 3.4.8) et, d'autre part, d'expliquer la décomposition du complexe **1a** en composé allyle **6** (vide infra).

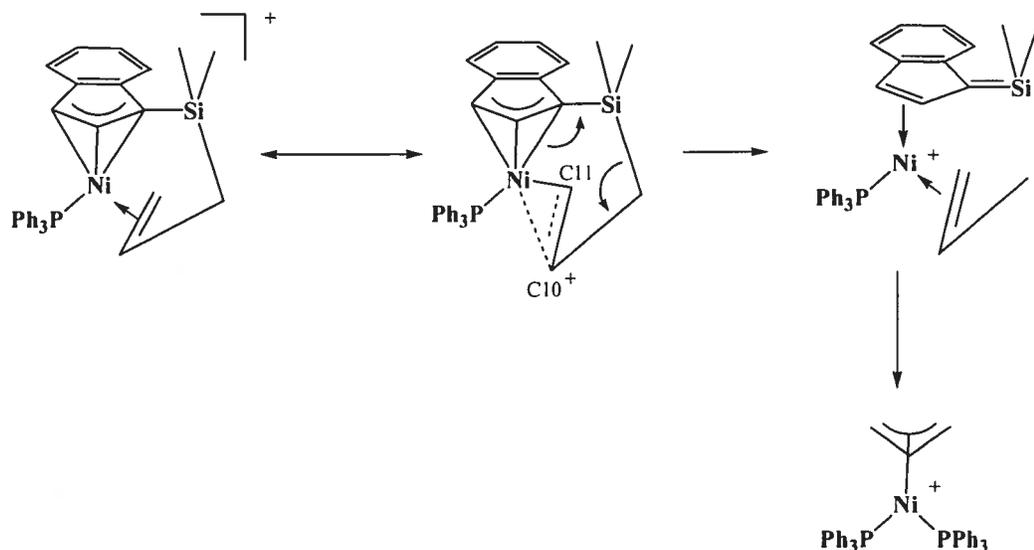


Figure 3-6. Formation d'une charge partielle sur le carbone C10 de l'oléfine

Étonnamment, les données cristallographiques ne semblent pas montrer une forte électrodéficiencia du nickel cationique. Tout d'abord, on note une augmentation de la longueur Ni-P dans le complexe cationique **2a** (de 2,1727 Å pour **2** à 2,2276 Å pour **2a**, $\sim 20\sigma$). Même s'il peut sembler contre-intuitif qu'un nickel plus électrodéficient forme un lien Ni-P plus long, ce phénomène a déjà été observé par Groux pour ses composés cationiques. Ceci peut s'expliquer par une compatibilité moindre entre le nickel cationique (acide dur de Lewis) et la phosphine (base molle de Lewis). Ensuite, le $\Delta M-C$ de **2a** ne diminue pas comparativement au composé neutre **2**. Un métal cationique électrodéficient devrait aller chercher une contribution électronique plus grande des ligands. L'indényle devrait alors glisser vers une coordination plus η^5 , ce qui devrait diminuer la valeur de $\Delta M-C$.

Mentionnons que des cristaux uniques du complexe **1a** n'ont pu être obtenus dans les mêmes conditions que pour le complexe **2a**. Un ajout rapide de solvant non

polaire, comme l'éther, au complexe dissous dans le dichlorométhane mène à la précipitation, tandis qu'une cristallisation prolongée dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{Et}_2\text{O}$ mène à la formation et à la cristallisation du complexe $[\text{allylNi}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**6**) (voir figure 3-7). Le mécanisme exact de la décomposition du cation **1a** reste mal compris. La désilylation du composé Ind-SiR₃ a déjà été observée, mais c'est généralement le groupement silyle qui est éliminé, laissant un ligand indène non substitué.³⁷ Si l'on accepte la formation d'une charge partielle sur le carbone C10, causée par l'asymétrie des liens Ni-C10 et Ni-C11 (vide supra), on peut expliquer la perte du groupement silylindène par une électrodéficiance sur le carbone C9 (voir figure 3-6). Toutefois, les tests GC-MS effectués sur la solution restante après la cristallisation de **1a** ne montrent aucune trace du produit silylindène ou de son dimère.

Étonnamment, la longueur des liens Ni-P1 (2,2049(8) Å) et Ni-P2 (2,1920(8) Å) n'est pas équivalente dans **6**. Ce manque de symétrie a aussi été observé dans la seule autre structure de complexes allyles du nickel bis-phosphine⁵¹ (1,1',2-triméthylallyl)Ni(PPh₃)₂⁺. Il est important de noter que, dans cette structure, c'est la phosphine située sous les groupements méthyles qui est la plus rapprochée du nickel. On ne peut donc pas affirmer que c'est l'encombrement stérique entre la phosphine et les groupements méthyles qui cause la déformation. La structure du composé **6** montre aussi que les liens C1-C2 (1,405(13) Å) et C2-C3 (1,320(15) Å) ne sont pas équivalents. Toutefois, ce type de déformation n'est pas observé sur la structure du composé (1,1',2-triméthylallyl)Ni(PPh₃)₂⁺. Il est difficile de tirer des conclusions

définitives sur l'asymétrie du composé **6**, mais il semble que les interactions des ligands avec le nickel ne soient pas équivalentes malgré la symétrie de la molécule.

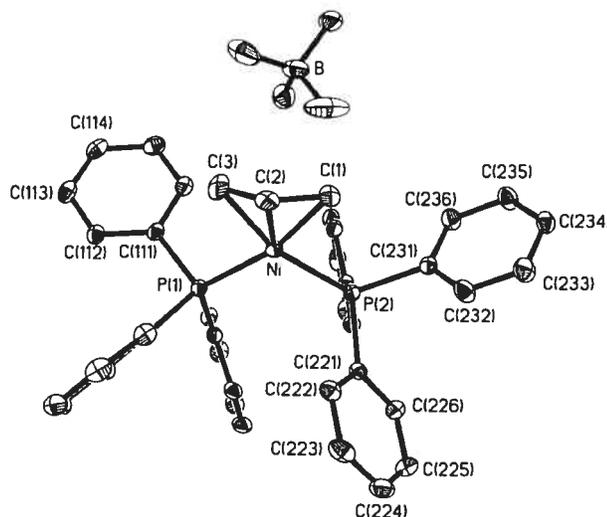


Figure 3-7. Dessin ORTEP du composé $[(\text{allyl})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ (**6**) Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes ont été enlevés pour plus de clarté. Ni-P1 = 2,2049(8); Ni-P2 = 2,1920(8); Ni-C1 = 2,042(18); Ni-C2 = 2,015(4); Ni-C3 = 2,03(2); C1-C2 = 1,405(13); C2-C3 = 1,320(15); C1-Ni-C3 = 71,4(5); P1-Ni-P2 = 103,12(3); angle entre le plan P1-C1-C3-P2 et C1-C2-C3 = 115,6. Du désordre a été observé principalement sur le carbone C2, mais aussi sur les carbones C1 et C3. Le carbone C2 a été divisé sur deux positions de respectivement 66,0 % et 34,0 % d'occupation. La deuxième position se trouve opposée au carbone C2 par un miroir passant par le plan P1-C1-C3-P2. Les données structurales ci-dessus sont celles de l'espèce majoritaire.

3.2.2 Étude structurale des composés bis-phosphine

Les composés bis-phosphine **2b** et **3b** forment des cristaux, utilisables pour la détermination de la structure par diffraction des rayons X, en ajoutant de l'éther sur une solution de dichlorométhane saturée en complexe. Laisser la solution au réfrigérateur à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aide la cristallisation rapide du produit. Malheureusement, une cristallisation trop rapide entraîne la formation de macles ou de cristaux de mauvaise qualité, comme ce fut le cas pour **2b** ; ceci explique le facteur d'accord relativement élevé de 7,87 %. Les structures des deux composés bis-phosphine **2b** et **3b** (voir figures 3-8 et 3-9) sont très similaires à celles des composés bis-phosphine déjà connus.¹⁷ Les deux substituants pendants hémilabiles (oléfine dans **2b** et éther dans **3b**) sont orientés en direction opposées par rapport au nickel, montrant ainsi qu'il n'y a pas d'interaction entre les substituants et le métal à l'état solide.

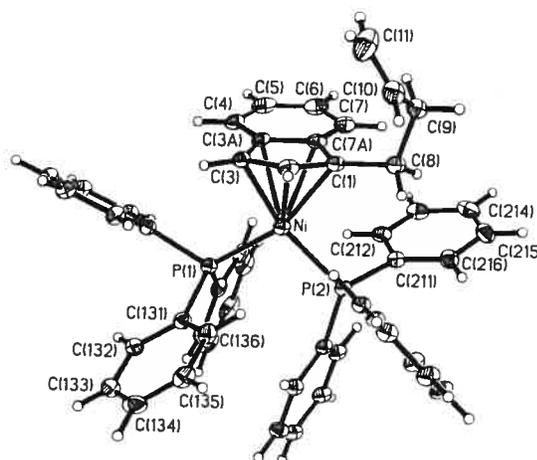


Figure 3-8. Dessin ORTEP du composé $[(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**2b**)

Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité.

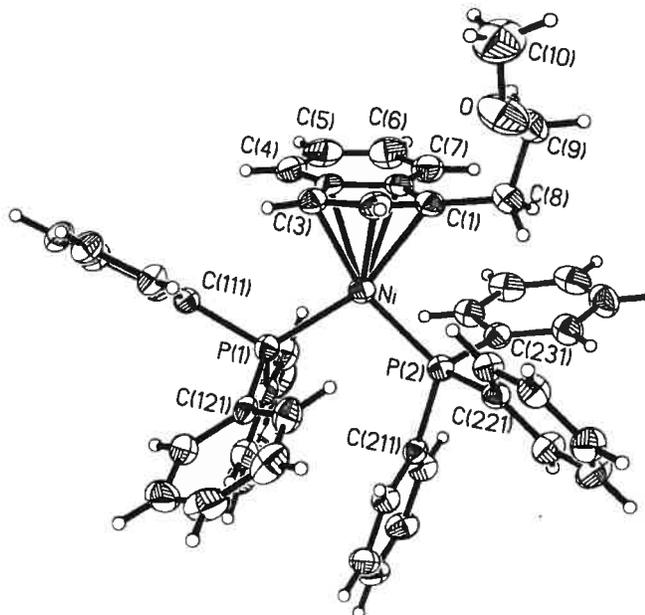


Figure 3-9. Dessin ORTEP du composé $[(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**3b**) Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité.

Les interactions Ni-C(allyl) dans les deux composés bis-phosphine **2b** et **3b** sont asymétriques (voir tableau 3-1), même si l'influence trans des deux ligands phosphines est maintenant identique. Ces différences de longueur de liaison Ni-C1 et Ni-C3 peuvent être attribuées à l'inégalité de la longueur des liens Ni-P (par exemple, dans **2b** Ni-P₁ = 2,1956 Å et Ni-P₂ = 2,2136 Å, 18 σ); ceci semble être causé pas la répulsion stérique entre le substituant et la phosphine.

Tout comme pour la structure **2a**, les liens Ni-P des composés **2b** et **3b** sont plus longs que le lien Ni-P des complexes neutres **2** et **3** (par exemple, dans le lien Ni-P₁ de **2b** = 2,1956 Å et le lien Ni-P de **2** = 2,1727 Å, 23 σ). On remarque aussi que l'angle entre le plan formé par les carbones C3a, C4, C5, C6, C7 et C7a et le plan des carbones C1, C2 et C3 (FA) augmente dans les complexes cationiques. Plus cet angle est grand, plus le cycle benzynique de l'indène est éloigné du nickel, et moins il

y a de contribution électronique. Il semble donc que l'apport électronique du cycle aromatique diminue lorsque le complexe devient cationique. De plus, le $\Delta M-C$ des composés bis-phosphine n'est pas significativement plus petit que le $\Delta M-C$ de **2**, indiquant le peu d'influence de l'augmentation de l'électronégativité du nickel cationique sur la structure de l'indényle. Ces observations combinées à celles sur le composé chélate **2a** (section 3.2.1) portent à croire que l'électrodéficiencia du nickel cationique n'est pas significativement plus élevée que pour le composé neutre.

3.3 Étude spectroscopique des composés cationiques

3.3.1 Étude spectroscopique des composés cationiques bis-phosphine

La présence du substituant hémilabile sur le carbone C1 de l'indényle rend les deux phosphines non équivalentes. Les composés bis-phosphine sont donc facilement identifiables grâce à la spectroscopie RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, qui montre deux doublets (environ 32 ppm et 36 ppm). Ces doublets représentent les deux phosphines couplant ensemble avec une constante J d'environ 26 Hz, caractéristique pour ce genre de composé.

En comparant les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ des composés **2b** et **3b** avec leurs analogues neutres **2** et **3**, on constate que le proton H7 se retrouve à plus haut champ d'environ 1 ppm dans les composés bis-phosphine. Ceci s'explique, comme pour le proton H3 des composés neutres (voir section 2.4), par l'influence des cônes d'anisotropies des phényles de la seconde phosphine sur le proton H7. On observe

aussi un déplacement du proton H3 et du carbone C3 vers champ plus bas dans les composés bis-phosphine (différence d'environ 1,5 ppm en ^1H et 15 ppm en $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Puisque le déplacement chimique du proton H3 varie selon la différence d'influence trans des ligands opposés à l'indényle¹⁹ et que les deux ligands phosphines ont la même influence trans, le proton H3 se retrouve à champ beaucoup plus bas que pour les composés analogues neutres. Par contre, les protons et les carbones des substituants hémilabiles restent sensiblement aux mêmes déplacements chimiques que dans les composés neutres. Ceci montre que, comme c'est le cas à l'état solide, il ne semble pas y avoir d'interaction ou d'échange en solution entre les substituants oléfine ou éther et le nickel dans les composés bis-phosphine.

3.3.2 Étude spectroscopique des composés cationiques chélates

La coordination de l'oléfine au nickel est clairement démontrée par les spectres RMN. L'analyse qui suit est faite en comparant le composé neutre 1 au cation **1a**, mais les mêmes tendances sont observées pour les autres composés oléfines.

L'obtention d'un singulet en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour tous les produits chélates (**1a**, **2a**, **4a** et **1-PCy₃a**) démontre la présence d'une seule phosphine dans le complexe. Les spectres RMN proton permettent de bien voir la coordination de l'oléfine au nickel. Les protons H2 et H3 ainsi que les carbones C1, C2 et C3 sur l'indényle se retrouvent à champ beaucoup plus bas (de respectivement 1 ppm et 2

ppm pour les protons et de 10 ppm, 20 ppm et 20 ppm pour les carbones) comparativement au composé neutre (voir figure 3-10 et 3-11).

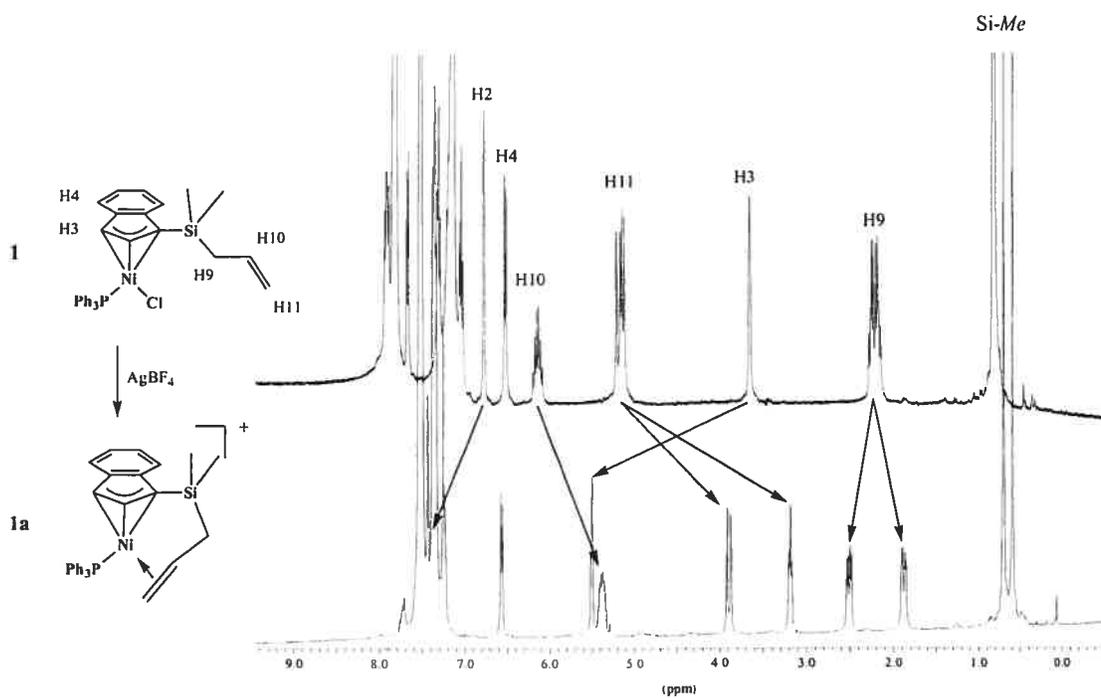


Figure 3-10. Effet de la coordination de l'oléfine sur les spectres RMN ^1H

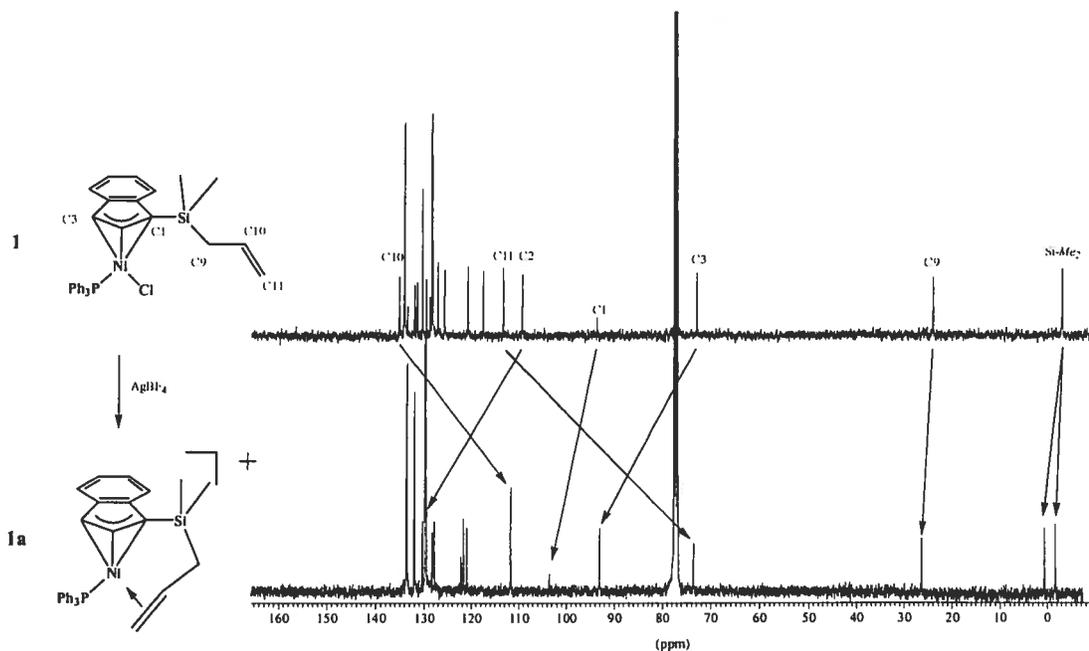


Figure 3-11. Effet de la coordination de l'oléfine sur les spectres $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Ce déplacement vers plus bas champ des atomes allyliques de l'indényle peut être attribué à une augmentation de l'hapticité de l'indényle provenant de l'augmentation de l'électronégativité du nickel dans les composés cationiques. De plus, le déplacement chimique du proton H3 peut servir d'indicateur pour mesurer l'influence trans du ligand oléfine. En comparant le déplacement chimique du proton H3 avec celui de ligands déjà connus, on s'aperçoit que le ligand oléfine semble avoir une forte influence trans, comparable aux ligands phosphine, alkyle et CO. Ceci concorde avec les données obtenues de la structure à l'état solide, qui montraient une augmentation de la symétrie du ligand indényle pouvant être associée à un gain en influence trans du ligand. Le déplacement à champ plus haut des protons vinyliques H10 (d'environ 0,5 ppm) et H11A/H11B (d'environ 1 à 2 ppm), ainsi que des signaux

du carbone C10 (d'environ 24 ppm) et C11 (d'environ 40 ppm) est un très bon indicateur de la coordination de l'oléfine (voir figures 3-10 et 3-11). Ce déplacement provient du gain en caractère sp^3 des carbones C10 et C11 et du positionnement des protons H11 dans le cône d'anisotropie de l'un des phényles de la phosphine. Les distances mesurées du centre du cycle phényle le plus rapproché du groupement vinyle (i.e., cycle C121-C126 dans **2a**) aux atomes d'hydrogènes du vinyle, sont de : 5,356 Å pour H10; 4,219 Å pour H11A et 3,427 Å pour H11B. La perte de flexibilité du substituant après chélation est aussi visible sur les spectres RMN, puisqu'elle augmente la différence d'environnement chimique des protons CH_2 et $Si-Me_2$, augmentant ainsi leurs séparations sur leurs signaux RMN. Les protons géminaux H9A et H9B, par exemple, deviennent différents de 0,75 ppm et sont des doublets de doublets et ce, à cause de leurs couplages avec le proton H10 et du couplage entre eux.

3.3.3 Effet de la phosphine sur la coordination de l'oléfine

Le remplacement de la triphénylphosphine dans le complexe **1a** par la tricyclohexylphosphine (**1-PCy₃a**) influence peu la coordination de l'oléfine. Le spectre proton (voir figure 3-12) montre qu'il y a bien coordination de l'oléfine au nickel, mais que la différence avec **1a** est faible. Les mêmes tendances sont observées dans **1-PCy₃a** et **1a**.

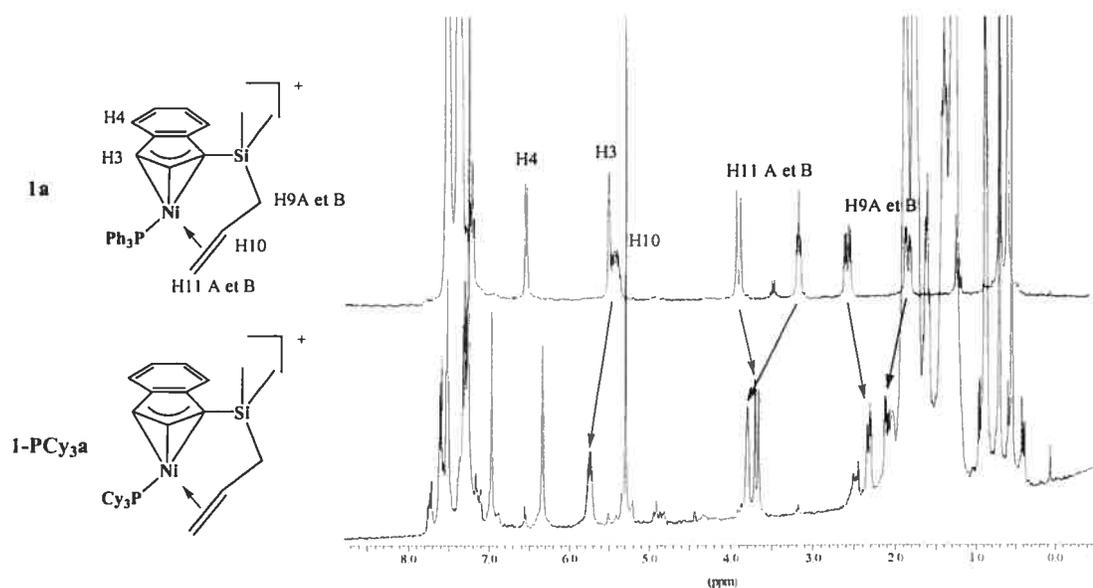


Figure 3-12. Effet de la phosphine sur la coordination du substituant oléfine

Les protons vinyliques H11A et H11B de **1-PCy₃a** se retrouvent à haut champ (entre 3,81 et 3,66 ppm), montrant une fois de plus la perte de caractère sp^3 du carbone C11. Les protons H9A et H9B sont aussi différents à cause de la perte de flexibilité du substituant. On remarque toutefois que la différence de déplacement chimique entre les protons H11A et H11B et entre les protons H9A et H9B n'est plus aussi prononcée que dans le complexe PPh_3 **1a**. L'absence des cônes d'anisotropie des phényles de PPh_3 dans le composé **1-PCy₃a** explique la plus faible différence observée entre les protons H9 et H11. De plus, puisque l'effet des phényles de la triphénylphosphine n'agit plus sur les protons H3 et H4, ceux-ci se retrouvent à champ plus bas (respectivement 6,3 ppm et 7,2 ppm à 7,6 ppm) dans le composé **1-PCy₃a**.

3.4 Réactivité des composés cationiques

Les sections suivantes (3.4.1 à 3.4.6) traitent de la substitution du ligand oléfine du composé **1a** par divers ligands (anionique, phosphine, nitrile, amine et oléfine). De plus, la réactivité catalytique sur la polymérisation du styrène des composés cationiques a été étudiée brièvement; elle sera discutée dans les sections 3.4.8 et 3.4.9. Finalement, l'hydrosilylation du styrène catalysée par les composés cationiques sera élaborée au chapitre 4.

3.4.1 Labilité du substituant oléfine

Les travaux de Groux montrent que l'utilisation d'un substituant pendant hémilabile influence l'activité catalytique des composés indényl-nickel. L'augmentation de la labilité doit théoriquement augmenter l'activité catalytique, puisque le substrat a moins de difficulté à remplacer le substituant hémilabile sur le métal. Quelques essais ont donc été effectués pour déterminer à quel point le substituant pendant oléfine du complexe **1a** était labile en le faisant réagir avec divers ligands neutres et anioniques (voir figure 3-13).

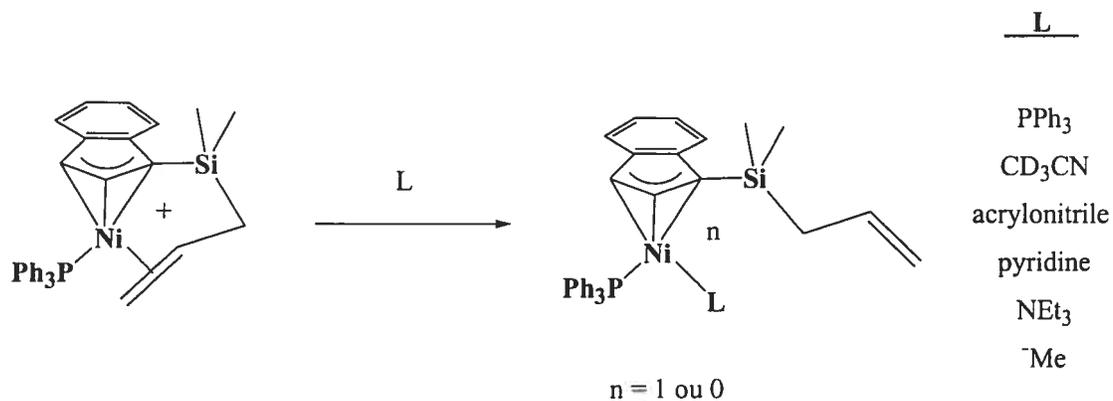


Figure 3-13. Détermination de la labilité du substituant oléfine par substitution avec divers ligands

On remarque que l'oléfine est plus labile que tous les autres ligands phosphines, amines et anioniques utilisés. Les ligands oléfines comme le styrène et l'hexène sont les seuls à ne pas avoir substitué le ligand vinylique de **1a**, même lorsqu'ils sont ajoutés en excès. Le solvant utilisé pour faire ces réactions est toutefois important. Même si les composés cationiques sont stables dans les solvants chlorés, il semble qu'un transfert de chlorure du solvant au complexe survienne en petite quantité lors de la substitution de ligand. Le chloroforme semble être particulièrement acide et réagit beaucoup plus avec les complexes que le dichlorométhane ou l'acétonitrile. La substitution a été déterminée à l'aide de la spectroscopie RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (voir tableau 3-2) et ^1H .

Tableau 3-2. Substitutions du ligand oléfine de **1a** déterminées par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

<i>Ligands</i>	<i>Solvants</i>	<i>Signaux $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$</i>
Aucun	CD_2Cl_2	33,7
PPh_3	CD_2Cl_2	33,7 et 32*
Pyridine	CD_3CN	37,7
NEt_3	CDCl_3	29,7*
CH_3CN	CD_2Cl_2	34,2
CD_3CN	CD_3CN	33,7
Acrylonitrile	CD_2Cl_2	34,7
Me	CDCl_3	47,7*

* On voit un autre signal à 28,58 ppm caractéristique du complexe **1**.

3.4.2 Substitution du ligand oléfine du composé **1a** par des phosphines

Lorsque des phosphines comme PPh_3 et PCy_3 sont ajoutées au complexe **1a** dans le CDCl_3 , on observe la décomposition du complexe en plusieurs sous-produits. Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre l'apparition d'une dizaine de nouveaux signaux, dont un à 28,58 ppm correspondant vraisemblablement au composé **1**. Il est intéressant de noter que l'on n'observe pas l'apparition de paires de doublets caractéristiques démontrant la présence d'un complexe bis-phosphine. La phosphine ne semble donc pas déplacer le substituant oléfine lorsque le chloroforme est utilisé. Par contre, lorsque de la PPh_3 est ajoutée au complexe **1a** dans le CD_2Cl_2 , une large bosse apparaît à 31 ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Les deux seuls autres signaux visibles se retrouvent à 33,6 ppm et 28,3 ppm, représentant vraisemblablement le composé cationique encore chélaté **1a**, ainsi que le composé neutre **1** respectivement. La diminution de la température à 188 K montre : 1) l'émergence de deux doublets

majoritaires à environ 33 ppm et 29 ppm, ayant une constante de couplage d'environ 33.5 Hz (voir figure 3-14) correspondant aux deux phosphines du composé **1b** ; 2) la disparition du signal à 33,6 ppm associé au composé chélate **1a**. Ceci laisse donc supposer qu'à haute température (> 273 K), il existe une compétition entre la deuxième phosphine et le substituant oléfine. À basse température (188 K), on observe aussi sur le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ deux doublets minoritaires à 4 ppm et 6 ppm ayant une constante de couplage d'environ 17 Hz ; ces doublets disparaissent à haute température (> 238 K). Ces signaux représentent peut-être le composé bis-phosphine avec l'indène η^1 et l'oléfine coordonnée. Le spectre RMN proton ne permet toutefois pas de trancher de façon définitive sur la nature de ce composé.

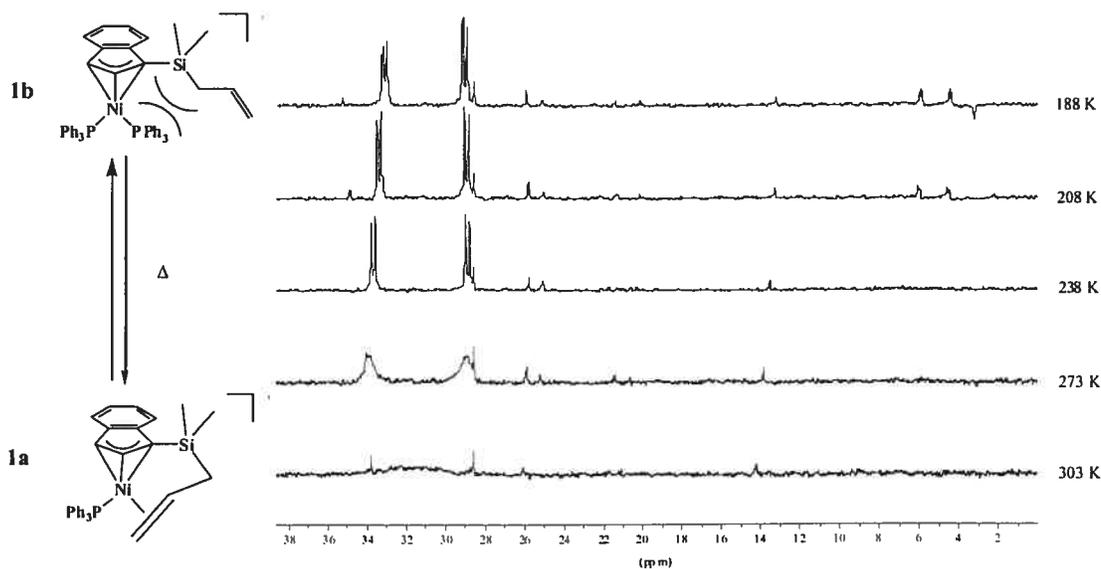


Figure 3-14. Échange entre **1a** et **1b** déterminé par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à température variable

La comparaison des spectres ^1H à basse température avec le spectre RMN ^1H du composé **1a** (voir figure 3-15) montre clairement la décooordination de l'oléfine et confirme que l'espèce majoritaire, même à 303 K, est bien le composé bis-phosphine **1b**.

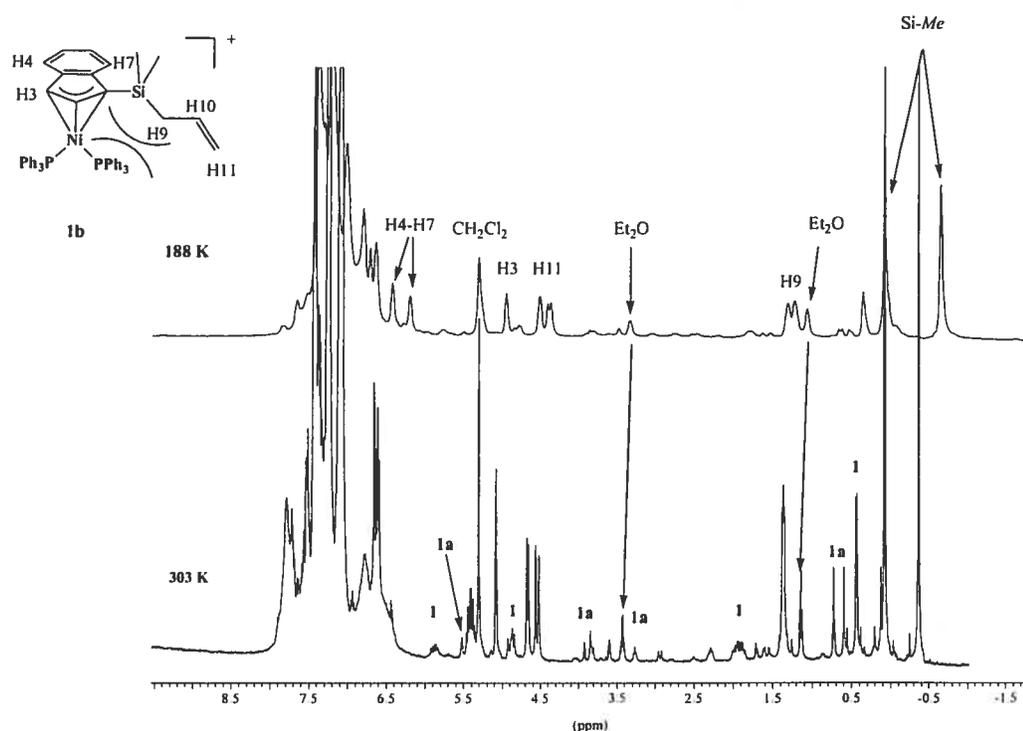


Figure 3-15. Échange entre **1a** et **1b** déterminé par RMN ^1H à température variable

Tout d'abord, les protons vinyliques H11A/B se retrouvent à champ beaucoup plus bas que dans le composé **1a** (4,54 ppm vs 3,90 ppm pour H11A et 4,66 ppm vs 3,18 ppm pour H11B), signe du gain en caractère sp^2 du carbone C11 lors de la décooordination. Le gain de flexibilité du substituant lors de la décooordination est aussi visible, puisque les protons H9A/B s'avèrent être beaucoup moins différents l'un de l'autre. Les signaux des protons du substituant ressemblent donc davantage à

ceux du composé **1** que **1a**. Par contre, les groupements méthyles (Si-Me) sont chimiquement plus différents dans **1b** (d'environ 0,5 ppm) que dans **1a** (0,1 ppm). Ceci est probablement dû à l'effet des cônes d'anisotropies des phényles de la deuxième phosphine qui agissent sur les méthyles.

Une étude plus attentive du spectre (à 303 K) de cette réaction permet l'assignation de la plupart des protons correspondant à **1a** (H3 à 5,46 ppm ; H11A/B à 3,83 ppm et 3,26 ppm ; 0,72 ppm et 0,59 ppm Si-Me₂). Ces signaux ne sont pas visibles sur le spectre à basse température (ceci est particulièrement marqué pour les protons Si-Me₂), démontrant qu'il s'agit bien d'un réarrangement réversible entre les complexes **1a** et **1b**. La comparaison des intégrations entre les signaux attribués à **1a** et ceux attribués à **1b** révèle un ratio **1b:1a** de 7:1 à 303 K.

Les signaux à 5,85 ppm, 4,90 ppm, 4,84 ppm, 1,90 ppm et 0,43 ppm sur le spectre à 303 K (voir figure 3-15) correspondent respectivement aux protons H10, H11A, H11B, H9A/B et Si-Me₂ du composé **1**. La diminution de la température ne semble pas avoir d'effet sur la quantité de **1** en solution, signifiant qu'il ne s'agit pas d'un réarrangement réversible, mais bien d'un sous-produit. Il semble donc y avoir décomposition du complexe **1a** (ou **1b**) en composé **1**, par transfert de chlorure du dichlorométhane au complexe.

Cette expérience démontre donc clairement que l'encombrement des méthyles sur le silicium (ou moins probablement l'effet électronique du silicium) empêche l'approche de la deuxième phosphine et limite la décomposition du produit en composé bis-phosphine. Ceci laisse supposer qu'il serait possible, grâce à cet effet d'encombrement, de synthétiser plus facilement des composés cationiques ayant de

petits ligands X moins coordonnants que la phosphine. Ceci laisse également entrevoir la possibilité d'exclure la phosphine à l'aide d'un groupement hémilabile pendant encombrant sur le carbone C3. Cette voie peut être intéressante, car très peu de composés indényl-nickel ont été synthétisés sans phosphine jusqu'à maintenant. L'étude d'un tel composé renseignerait donc sur le rôle de la phosphine dans la structure et la réactivité des complexes.

La même réaction a été tentée avec la tricyclohexylphosphine (1 éq. de PCy₃ avec le complexe **1a** dans du CD₂Cl₂). L'encombrement stérique de PCy₃ semble toutefois empêcher complètement la formation du composé bis-phosphine, puisque la décomposition du complexe **1a** est toujours observée. Le spectre RMN ³¹P{¹H} montre l'apparition d'une dizaine de nouveaux signaux entre 25 ppm et 50 ppm, dont la présence du composé chloré **1**.

3.4.3 Substitution du ligand oléfine du composé **1a** par des ligands amines et nitriles

L'addition d'un équivalent de pyridine, de triéthylamine, d'acétonitrile ou d'acrylonitrile au composé **1a** dans le CD₂Cl₂ substitue l'oléfine coordonnée (voir figure 3-13). Les spectres RMN ³¹P{¹H} montrent la présence d'un seul signal mince (entre 30 ppm et 35 ppm ; voir tableau 3-2). Il n'y a que la réaction avec la pyridine qui donne un signal relativement large à 37,7 ppm. Puisque la pyridine est le plus gros des ligands utilisés, il est raisonnable de penser que c'est l'encombrement stérique de celle-ci avec le groupement Si-Me₂ du complexe qui cause une légère

compétition entre la pyridine et l'oléfine, causant l'élargissement du signal $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Les spectres RMN ^1H des réactions avec les nitriles sont aussi suffisamment clairs pour bien distinguer la décoordination du substituant oléfine. Les arguments apportés ici sont les mêmes que ceux utilisés pour la substitution avec la phosphine (voir section 3.4.2). Par exemple, lors de l'addition de CH_3CN à **1a**, les protons du substituant se retrouvent aux mêmes déplacements chimiques que pour le composé **1** (H10 à 5,9 ppm, H11A/B entre 5,0 et 4,9 ppm et H9A/B à 1,9 ppm). De plus, le proton H3 se retrouve à un champ plus haut (4,5 ppm) que celui du composé **1a** (5,4 ppm), montrant ainsi une diminution de l'influence trans du ligand en passant du ligand oléfine au ligand CH_3CN . Finalement, les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H du produit de cette réaction concordent avec ceux du composé $[(1\text{-}i\text{Pr-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ déjà connu et caractérisé par Wang.⁵² Par exemple, le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 34,22$ ppm pour le produit obtenu vs 34,95 ppm pour $[(1\text{-}i\text{Pr-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$. Il est aussi intéressant de noter que l'acrylonitrile peut se coordonner aux métaux soit par son azote, soit par son oléfine. Puisque le groupement nitrile est électroattracteur, on s'attend à ce que l'oléfine de l'acrylonitrile soit pauvre en électrons. Un métal relativement riche en électrons pourrait donc permettre la coordination de l'acrylonitrile par l'oléfine au lieu de l'azote, en stabilisant le lien Ni-oléfine par rétroliaison. Le spectre RMN de cette réaction montre que les protons vinyliques de l'acrylonitrile ne se déplacent pas lors de la coordination. L'acrylonitrile se coordonne donc vraisemblablement par le nitrile, indiquant que la rétroliaison possible avec l'oléfine n'est pas suffisante pour compétitionner avec la nucléophilicité de la fonction nitrile.

3.4.4 Substitution du ligand oléfine de **1a** par des ligands anioniques

Finalement, la substitution de l'oléfine a été tentée avec des ligands anioniques comme le Me^- ou le Bu^- . Le but premier était en fait de faire l'insertion de l'alkyle dans l'oléfine par ajout de réactif de Grignard ou de lithien au cation **1a** dans le C_6D_6 . La présence d'un doublet caractéristique du méthyle sur les spectres ^1H et ^{13}C , comparable à ceux observés pour le composé méthyle **1-Me**, montre que le nickel cationique semble préférer l'apport électronique du méthyle à l'insertion de celui-ci dans l'oléfine (voir figure 3-16). Notons que, lorsque l'on utilise le réactif de Grignard, on observe une quantité presque équivalente du composé chloré **1** (28,58 ppm en RMN ^{31}P) dans la solution. L'halogène du réactif de Grignard semble donc pouvoir être transféré au composé cationique.

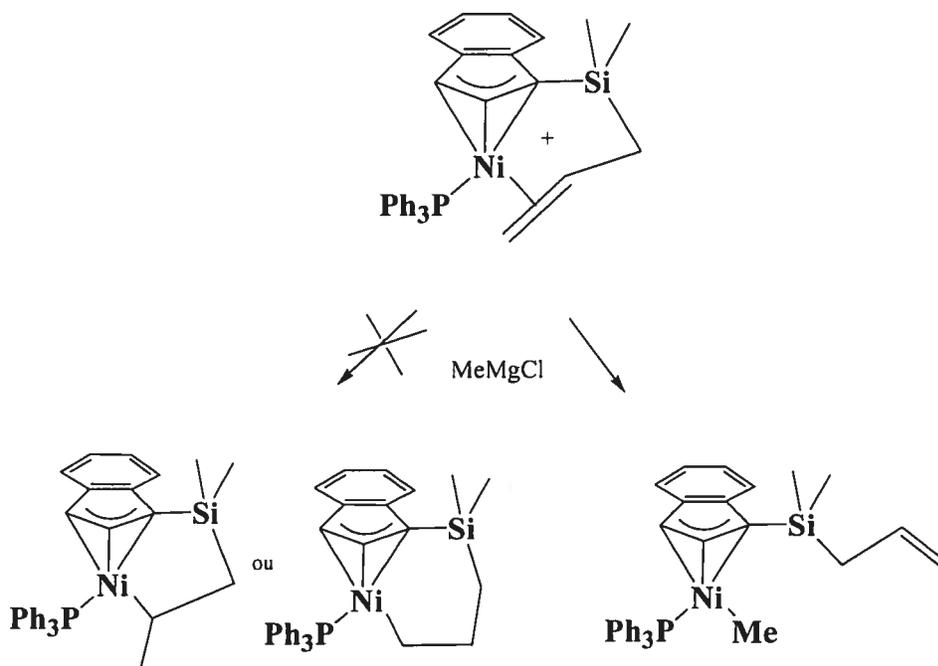


Figure 3-16. Formation du complexe méthylé pas substitution de l'oléfine

3.4.5 Essai de substitution du ligand oléfine de 1a par d'autres ligands

Plusieurs autres réactions ont été tentées dans le but de substituer le ligand oléfine du composé **1a**, mais tous les ligands suivants ont échoué. Les ligands pouvant se coordonner par un oxygène (DMSO, H₂O, EtOH, NaOMe) ont décomposé le produit en plusieurs espèces, peu importe le solvant utilisé (CDCl₃, CD₂Cl₂, C₆D₆), tandis que les ligands oléfines comme le styrène et l'hexène ne sont tout simplement pas suffisamment coordonnants pour substituer l'oléfine du complexe. Vraisemblablement, l'effet chélate aide l'oléfine du complexe à rester coordonnée par rapport à une oléfine intermoléculaire. L'ajout d'environ 10 équivalents de styrène ne substitue pas l'oléfine, tandis qu'un large excès de 500 éq. mène à la polymérisation.

3.4.6 Conclusion sur la labilité des ligands

Le substituant oléfine du composé **1a** est très facilement substituable par des ligands donneurs neutres ou anioniques comme les phosphines, les amines, les nitriles et les alkyles. La présence du groupement encombrant SiMe₂ sur le substituant semble toutefois limiter ou même empêcher complètement la coordination de ligands relativement gros comme la triphénylphosphine ou la tricyclohexylphosphine. Ceci peut limiter la décomposition du catalyseur en complexe bis-phosphine indésirable et permettre la formation de complexes cationiques ayant des ligands peu coordonnants.

Par contre, l'effet chélate semble être assez fort pour empêcher la coordination de ligands très faibles comme les oléfines.

3.4.7 Formation de l'hydrure

La formation d'un lien Ni-H a aussi été tentée à l'aide du complexe cationique **1a** pour voir s'il y a, par conséquent, insertion dans l'oléfine (voir figure 2-5). Les composés cationiques sont toutefois déjà très réactifs et tous les essais pour former un tel composé se sont soldés par la décomposition du complexe. Comme pour les essais avec les composés neutres (voir réactivités section 2.2.3), plusieurs sources d'hydrures (LiAlH_4 , Ph_3CH , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{H}$, KH) ont été utilisées dans plusieurs solvants différents (CDCl_3 , C_6D_6 , CD_2Cl_2). Les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montrent toujours la présence de plusieurs espèces (signaux entre 10 ppm à 50 ppm), dont aucune n'a pu être isolée. De plus, la formation de produits de décomposition paramagnétiques rend l'analyse des spectres RMN ^1H très difficile, voire impossible.

3.4.8 Polymérisation du styrène à l'aide du composé **1a**

La polymérisation des oléfines comme le styrène et l'hexène est connue depuis maintenant plusieurs années,^{5,53} et les différents mécanismes de polymérisation (cationique, anionique, radicalaire ou par insertion) sont maintenant relativement bien compris. Plusieurs facteurs comme, entre autres, la concentration,

la température et le catalyseur utilisé influencent toutefois la formation du polymère. Il est donc difficile d'obtenir un polymère ayant les caractéristiques chimiques (M_w , IP, atactique, etc.) et physiques (dureté, élasticité, etc.) voulues. Les travaux de Groux ont montré que les complexes indényl-nickel cationiques porteurs d'un substituant hémilabile amine peuvent faire la catalyse de la polymérisation du styrène et l'oligomérisation du norbornylène.²¹ Une des étapes généralement acceptée est l'insertion de l'oléfine sur le métal. Les composés **1a**, **2a**, **4a** et **1-PCy₃a** sont donc de bons modèles de l'intermédiaire supposé dans la catalyse de polymérisation des oléfines, et leurs réactivités devraient informer sur le mécanisme de cette réaction. La réactivité catalytique de **1a** a donc été étudiée sur la polymérisation du styrène et de l'hexène.

Les tableaux 3-3 et 3-4 listent les résultats de polymérisation du styrène, ainsi que les types de polymères obtenus en fonction du catalyseur utilisé et des conditions expérimentales. La caractérisation des polymères a été effectuée par chromatographie par perméation de gel (GPC), et quelques chromatogrammes sont présentés aux figures 3-17 et 3-18. Les produits des réactions des essais 1-5 ont été précipités avec de l'éthanol et séchés à sec pour donner un produit blanc ou gris poudreux, tandis que l'essai 6 a tout simplement été séché à sec afin d'éliminer le solvant et le styrène n'ayant pas réagi.

Tableau 3-3. Caractérisation des polymères obtenus à l'aide des catalyseurs 1 et 1a

<i>Essai</i>	<i>Cat.</i>	<i>Elu.</i>	<i>Temp.</i> (°C)	<i>Solvant</i>	<i>Rendement</i> (%)	M_w	M_n	<i>IP</i>
1	1a	18,81	25	-----	12	$6,2 \times 10^5$	$4,4 \times 10^5$	1,42
		28,34				1200	950	1,27
2	1a	18,74	25	1 mL Tol.	5	$6,4 \times 10^5$	$4,8 \times 10^5$	1,35
		28,03				1400	1160	1,20
3	1a	19,22	60	-----	56	$5,8 \times 10^5$	$4,2 \times 10^5$	1,40
		28,26				1 600	1 200	1,39
4	1a	19,26	60	1 mL Tol.	56	$6,2 \times 10^5$	$4,4 \times 10^5$	1,41
		28,10				1 400	1 100	1,25
5	1	18,81	60	-----	8	$4,2 \times 10^5$	$6,2 \times 10^4$	6,88
6	1a	21,48	60	8 mL DCE	2-3	$7,9 \times 10^4$	$3,1 \times 10^4$	2,55

DCE = dichloroéthane

Tol = toluène

Elu = temps d'élution

Tableau 3-4. Rendement absolu de polymérisation

<i>Essai</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Rendement</i> <i>total</i> (%)	<i>Rendement absolu</i> <i>de polymérisation</i> (%)	<i>Ratio</i> <i>oligomère:polymère</i>
1	1a	12	4,2	65:35
2	1a	5	1	80:20
3	1a	56	9	85:15
4	1a	56	8	85:15
5	1	8	8	0:100
6	1a	2-3	2-3	0:100

L'expérience démontre tout d'abord que le choix du solvant est déterminant dans la formation du polymère (voir tableaux 3-3 et 3-4). Les solvants chlorés (essai 6) semblent inhiber la réaction ($\text{TON} = \text{rendement} / \text{nombre d'équivalent} = 40\text{-}60$), alors que les réactions faites dans le toluène ou sans solvant (essais 1 à 5) donnent des résultats nettement meilleurs (TON d'environ 500).

La température joue aussi un rôle important dans la formation du polymère. Les essais effectués à 60 °C (3 et 4) avec **1a** ont un rendement beaucoup plus élevé (56 %) que les réactions faites à température de la pièce (< 12%) (essais 1 et 2); par contre le ratio polymère/oligomère est plus bas (voir tableau 3-4 et figure 3-17). De plus, les polymères formés à haute température ont une masse molaire plus faible (580 000 – 617 000 Daltons) que ceux produits à faible température (620 000 – 640 000 Daltons) (voir tableau 3-3). Cette différence de réactivité, dépendante de la température, peut s'expliquer par une augmentation de l'étape de terminaison (élimination β) à haute température, ce qui diminue la grosseur des polymères et le ratio polymère/oligomère.

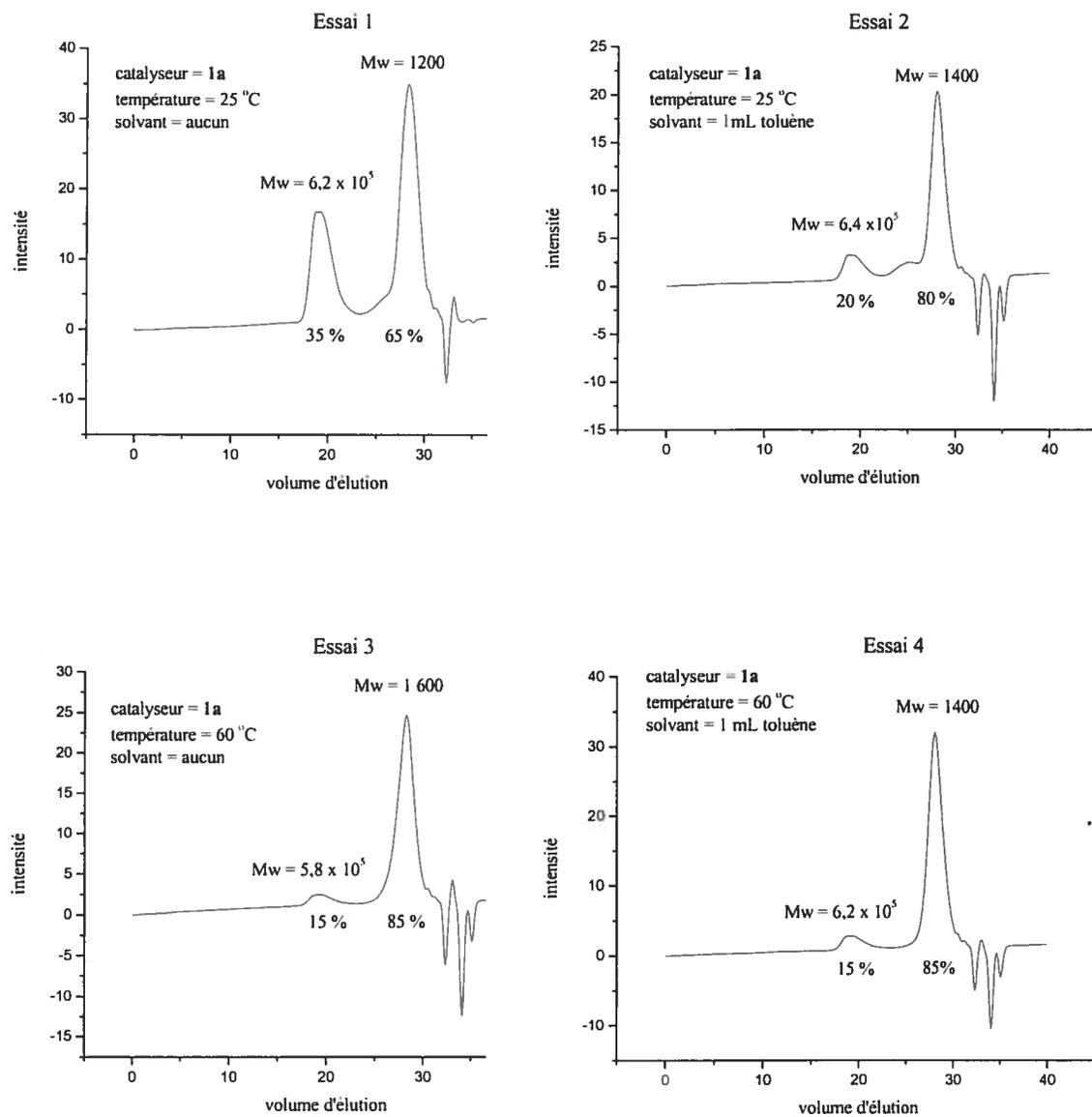


Figure 3-17. GPC des polymères obtenus à l'aide du catalyseur **1a**

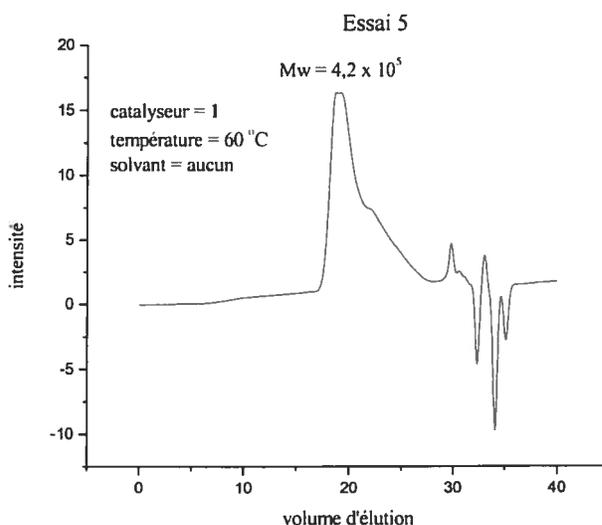


Figure 3-18. GPC des polymères obtenus à l'aide du catalyseur 1

La nature du catalyseur influence aussi la réaction. Les tableaux 3-3 et 3-4 montrent clairement que le catalyseur neutre **1** est moins efficace (8%) que le catalyseur cationique **1a** (56%). Par contre, le catalyseur cationique **1a** forme deux sortes de produits différents, un polymère de haute masse moléculaire ($M_w \sim 580\,000 - 650\,000$ Daltons) et un oligomère ($M_w \sim 1200 - 1600$ Daltons), tandis que le catalyseur neutre ne forme que du polymère ($M_w \sim 425\,000$). Le rendement absolu de polymérisation (conversion de styrène en polymère seulement) est donc approximativement égal dans les deux cas. L'indice de polydispersité (IP) est aussi différent lorsque l'on change de catalyseur, passant d'environ 1,2 – 2,5 avec **1a** à 6,9 avec **1**. Cette différence dans les polymères, selon le catalyseur utilisé, suggère des mécanismes réactionnels différents.

La réaction de polymérisation peut, en principe, procéder selon deux mécanismes différents, soit par voie électrophilique ou par un mécanisme d'insertion.

Pour déterminer quelle voie était empruntée avec nos complexes, la réaction de styrène (2 M) et de **1a** (0,02 M) à 60 °C a été suivie par spectroscopie RMN. Malheureusement, le spectre RMN ^1H ne montre que de très larges signaux sans multiplicité, tandis que le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ne montre aucun signal. Il semble toutefois raisonnable de penser que la première étape de la polymérisation est la substitution de l'oléfine de **1a** par une molécule de styrène, pour former le produit $[(\eta^3, \eta^0\text{-Ind-Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{styrène})]^+$. Si l'on suppose qu'il se forme une charge positive partielle sur le carbone α (basée sur l'asymétrie de la coordination du lien Ni-oléfine ; voir section 3.2.1), il s'ensuit que le styrène coordonné peut subir une attaque électrophile par une seconde molécule de monomère, comme montré dans la figure 3-19.

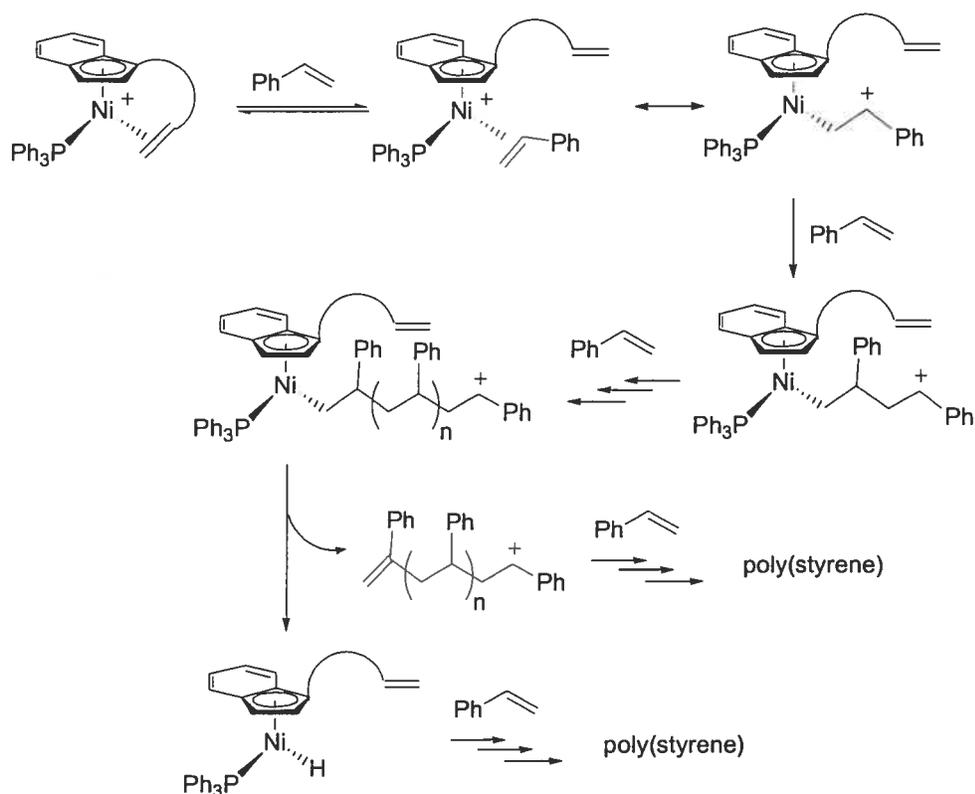


Figure 3-19. Mécanisme possible de polymérisation du styrène à l'aide des composés cationiques

Des attaques électrophiles subséquentes, par le styrène, mèneraient à la propagation du polymère jusqu'à l'élimination β -H pour former une espèce Ni-H et un polymère carbocation. Ce dernier continuerait à grossir via un mécanisme électrophile, pour donner les polymères à haute masse moléculaire observés dans nos expériences. Parallèlement, l'intermédiaire Ni-H pourrait initier une séquence de propagation différente via un mécanisme d'insertion se terminant par un processus d'élimination β -H.

3.4.9 Autres polymérisations

L'activité catalytique du cation **1a** a aussi été testée sur la polymérisation du phénylsilane et du phénylacétylène. Ces deux réactions ont été effectuées sur 1000 équivalents de produit (par rapport au catalyseur) à 60 °C dans 8 mL d'acétonitrile sur une période de 48 heures. Les produits obtenus ont été évaporés à sec pour éliminer le solvant et le monomère, puis caractérisés par GPC (voir tableau 3-5).

Tableau 3-5. Caractérisation de différents polymères

<i>Essai</i>	<i>Monomère</i>	<i>Volume d'éluion</i>	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>Mp</i>	<i>IP</i>
1	phénylacétylène	29,837	2059	2159	2274	1,05
2	phénylsilane	29,069	1959	2085	2260	1,06

Ces données montrent que les produits obtenus ne sont que de petits oligomères. Il est toutefois intéressant de noter que l'IP de ces oligomères est très près de 1, signifiant qu'il n'y a pratiquement aucune différence de masse moléculaire entre les différentes espèces. Ceci est particulièrement intéressant pour l'essai 2, puisque les polymères de silane sont particulièrement difficiles à obtenir. Par contre, le rendement de ces réactions est particulièrement faible (< 2%). L'utilisation de moins de solvant permettrait probablement d'obtenir de meilleurs rendements.

Chapitre 4 : Hydrosilylation du styrène par différents silanes catalysées par les complexes indényl-nickel neutres et cationiques porteurs de substituants pendants hémilabiles

4.1 Introduction

L'hydrosilylation des oléfines et des cétones est une réaction intéressante car elle permet d'introduire sur une molécule une fonction silyle qui peut ensuite être transformée, par traitement en milieu acide, en fonction alcool chirale.⁵⁴ Plusieurs composés ayant une activité catalytique importante sont déjà reconnus pour faire l'hydrosilylation.⁵⁵ Dans les années 60, Chalk et Harrod proposèrent un mécanisme (voir figure 4-1) qui débute par la formation d'un complexe hydrure, suite à l'addition oxydante du silane sur le métal. L'insertion de l'hydrure dans l'oléfine, suivie par l'élimination réductrice de l'alkyle formé et du silane, mènent à la formation du produit d'hydrosilylation selon le schéma suivant.⁵⁶

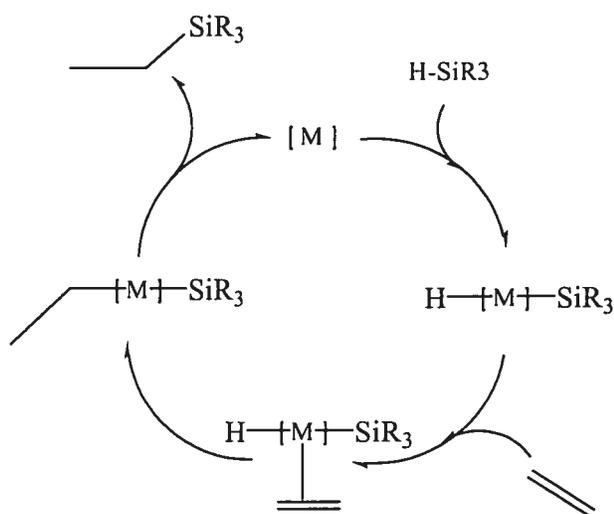


Figure 4-1. Mécanisme de Chalk-Harrod pour l'hydrosilylation des oléfines

L'étude de l'hydrosilylation des oléfines avec des complexes de nickel débuta dans les années 70.⁵⁷ Plusieurs mécanismes furent proposés pour expliquer la réactivité des composés du nickel(II) comme le $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$. Certains mécanismes impliquaient la réduction du nickel(II) en Ni(0) par le silane pour ensuite emprunter le mécanisme de Chalk-Harrod, tandis que d'autres proposaient la possibilité d'un intermédiaire Ni(IV)⁵⁸ suite à l'addition oxydante du silane. Lors d'études antérieures dans notre groupe, Fontaine et Nguyen ont démontré que les complexes indényl-nickel(II) cationiques peuvent aussi catalyser l'hydrosilylation de certaines oléfines et cétones.²² L'addition de catalyseur et d'initiateur (NaBPh_4) à un mélange de styrène et de phénylsilane permet l'addition régiosélective du silane en position α de l'oléfine du styrène, pour former le produit $\text{PhCH}(\text{SiPhH}_2)\text{Me}$. Le mécanisme exact n'a toutefois pas encore été déterminé avec certitude. Deux voies différentes semblent probables : a) soit que le silicium donne son proton au nickel pour former une espèce silylium cationique (voir figure 4-2), b) soit qu'il y ait réduction du nickel(II) en nickel(0), après élimination de l'indène, qui permet ensuite l'addition oxydante du silane selon le mécanisme de Chalk-Harrod (voir figure 4-1). La présence de 1-(SiPhH₂)-3-Me-Ind a d'ailleurs déjà été observée en petite quantité par GC-MS lors de la réaction entre le composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{Me}$ et le PhSiH_3 , montrant la possibilité d'une élimination réductrice de l'indène pour former le Ni(0).²²

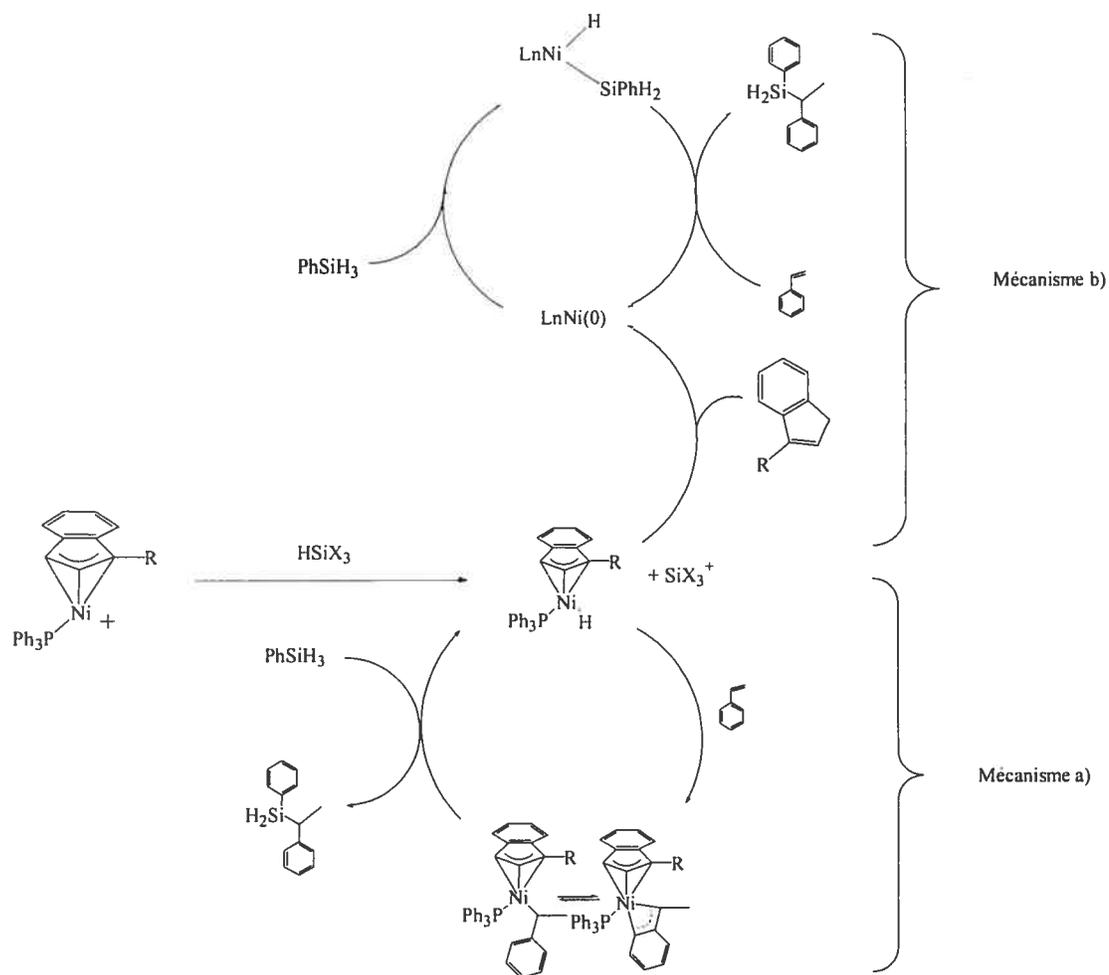


Figure 4-2. Mécanisme d'hydrosilylation proposé avec les catalyseurs indényl-nickel(II)

Le mécanisme a) présenté à la figure 4-2 passe par contre par plusieurs métathèses ou additions oxydantes (avec des intermédiaires Ni(IV)), ce qui est énergétiquement défavorisé. L'étude qui suit, sur la réactivité des complexes présentés dans les chapitres 2 et 3, tente de clarifier le mécanisme de la réaction d'hydrosilylation et de déterminer si l'utilisation d'un substituant hémilabile influence la réactivité des complexes indényl-nickel.

4.1.1. Hydrosilylation du styrène par le phénylsilane catalysée par les composés indényl-nickel cationiques porteurs d'un ligand hémilabile

Les composés cationiques présentés dans le chapitre 3 sont de très efficaces catalyseurs d'hydrosilylation du styrène. Le tableau 4-1 montre l'activité catalytique des composés cationiques comparativement à leurs analogues neutres activés par le NaBPh₄. L'avantage des catalyseurs cationiques est qu'ils sont efficaces même sans activateur, limitant ainsi le nombre de réactifs utilisés et le nombre d'étapes de purification ou de sous-réactions possibles.

Tableau 4-1. Activité catalytique des composés cationiques sur l'hydrosilylation du styrène

<i>Essai</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Phenylsilane</i> (<i>éq.</i>)	<i>Styrène</i> (<i>éq.</i>)	<i>Initiateur*</i> (<i>éq.</i>)	<i>Rendement</i>	<i>TON</i>
1	1	50	50	10	80	40
2	1	100	100	10	83	83
3	1a	50	50	----	84	39
4	1a	100	100	----	85	85
5	1a	1000	1000	----	52	520
6	2	100	100	10	73	73
7	2b	100	100	----	80	80
8	3	150	150	10	94	141
9	3b	100	100	----	65	65
10	1-Me- IndNi(PPh ₃) ₂ ⁺	100	100	----	5	5
11	4	150	150	10	90	135
12	1-PCy₃	100	100	10	61	61

Les essais catalytiques ont été effectués sur 24 heures dans 0,8 mL de C₆D₆, sauf pour l'essai 5 qui a été fait sans solvant, avec agitation ultrason. L'initiateur est le NaBPh₄. Les rendements ont été déterminés par comparaison des spectres RMN ¹H à une courbe de calibration préalablement établie à partir d'un mélange 5%-95%

des produits de départ (styrène et phénylsilane) vs 95%-5% de produit final pur ($\text{PhCH}(\text{SiPhH}_2)\text{Me}$)⁴⁵ isolé préalablement.

Les essais 1 vs 2 et 3 vs 4 montrent qu'à petite échelle, doubler le nombre d'équivalents de réactifs n'augmente que très légèrement l'efficacité de la réaction. Par contre, ceci indique que les catalyseurs **1** et **1a** n'ont pas atteint leurs limites catalytiques, puisque le "Turn Over Number" (TON) augmente de façon proportionnelle à l'augmentation des réactifs. L'essai 5 montre toutefois que, à partir de 1000 équivalents de réactifs, le catalyseur **1a** commence à diminuer d'efficacité. Le rendement de cette réaction diminue (52%) par rapport aux essais 3 et 4 et le TON n'augmente plus de façon linéaire. On remarque aussi que l'utilisation du catalyseur cationique **1a** augmente légèrement le rendement de réaction, comparativement à l'utilisation du catalyseur neutre **1** avec initiateur (voir essais 3 vs 1 et 4 vs 2).

L'influence du substituant hémilabile sur la réactivité des composés est clairement démontrée en comparant les essais faits avec les composés bis-phosphine **2b**, **3b** et $[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (essais 7, 9 et 10 respectivement). En effet, le catalyseur bis-phosphine sans ligand hémilabile $[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+$ a peu d'activité catalytique (5%), tandis que les composés **2b** et **3b** ont des rendements équivalents aux autres catalyseurs cationiques (respectivement 80% et 65% de rendement). Le mécanisme réactionnel des composés bis-phosphine est toutefois mal compris. La présence d'un groupement encombrant ainsi que du ligand hémilabile permet peut-être la dissociation momentanée d'une des phosphines et l'ouverture d'un site de coordination sur le nickel. Mentionnons, par contre, que les spectres

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H des composés **2b** et **3b** (voir section 3.3.1), ainsi que les structures à l'état solide (voir section 3.2.2), ne montrent aucune interaction entre le ligand et le nickel. Ceci signifie que sans la présence du silane, il n'y a pas de dissociation de la phosphine. Ces réactions démontrent toutefois que l'indényle joue un certain rôle dans la catalyse et ne semble donc pas se dissocier du nickel.

Le suivi par spectroscopie RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de l'essai 4 indique toutefois que le catalyseur **1a** se décompose en plusieurs sous-produits (apparaissant entre 43 ppm et 40 ppm) immédiatement après l'ajout des réactifs. Ces déplacements chimiques sont dans la zone associée aux complexes de type $(\text{R-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}$ ($\text{X} = \text{alkyl}, \text{H}$ and SiCl_3 ⁵⁹).^{17, 30} Ceci semble indiquer que, même si l'indényle joue un rôle dans la réaction, le complexe de départ n'est vraisemblablement pas le catalyseur actif avec les composés cationiques. L'espèce active serait plutôt un ou plusieurs produits de décomposition.

La comparaison des essais 8 et 11 vs 2 et 6 montre que la sorte de ligand pendant hémilabile (oléfine ou éther) influence aussi quelque peu la réactivité des composés, puisque les catalyseurs utilisant le substituant éther semblent être légèrement meilleurs (ca. 90%) que ceux utilisant le ligand oléfine (ca. 80%). La labilité plus grande de l'éther, comparativement à l'oléfine, permet peut-être plus facilement l'entrée du substituant et permet ainsi une réaction plus rapide. La vitesse de la réaction d'hydrosilylation du styrène a donc été suivie avec les catalyseurs **1**, **1a**, **3** et **4** pour mieux saisir la différence entre ces catalyseurs ; les résultats sont décrits dans la section 4.2.1.

Finalement, l'essai 12 a été tenté pour voir rapidement l'influence de la phosphine sur la réactivité des complexes cationiques. La comparaison entre les essais 2 et 12 montre clairement une diminution du rendement en passant d'un catalyseur triphénylphosphine (**1**) (83%) à un catalyseur tricyclohexylphosphine (**1-PCy₃**) (61%). Fontaine a déjà démontré que l'utilisation d'une phosphine alkylée (triméthylphosphine) diminuait le rendement d'hydrosilylation.³⁰ La donation électronique de ces phosphines semble donc influencer la réactivité catalytique. Peut-être qu'étant défavorisée dans les composés riches en électrons, l'élimination réductrice, soit du produit final, soit du ligand indényle avec l'hydrure (voir figure 4-2 mécanisme b), sera suffisamment lente pour diminuer le rendement de la réaction.

4.1.2 Hydrosilylation du styrène par le phénylsilane catalysée par les composés neutres

Jusqu'à très récemment, nous pensions que l'obtention d'une espèce cationique était nécessaire pour faire la catalyse de l'hydrosilylation des oléfines à l'aide des composés indényl-nickel. Des études plus poussées, menées en grande partie par Boucher⁵⁹ et Chen,⁴⁵ ont toutefois montré que les composés indényl-nickel neutres peuvent aussi catalyser la réaction d'hydrosilylation du styrène dans des rendements acceptables d'environ 65%-70%. La réactivité des composés neutres **1**, **2**, **3**, **4**, **1-PCy₃** et **5** a donc été étudiée pour mieux comprendre le mécanisme de réaction d'hydrosilylation et pour déterminer si la présence du substituant hémilabile augmente l'activité catalytique.

Le tableau 4-2 montre que les composés neutres substitués de ligands hémilabiles peuvent catalyser la réaction d'hydrosilylation du styrène avec des rendements acceptables d'environ 65%.

Tableau 4-2. Activité catalytique des composés neutres sur l'hydrosilylation du styrène

<i>Essai</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Phenylsilane</i> (<i>éq.</i>)	<i>Styrène</i> (<i>éq.</i>)	<i>Rendement</i>	<i>TON</i>
1	1	50	50	59	30
2	1	100	100	65-70	65-70
3	1	150	100	89	89
4	1	80	200	93	74
5	1	160	200	80	128
6	1	1000	1000	78-82	780-820
7	3	150	150	91-95	140
8	4	50	50	85	43
9	1-PCy ₃	100	100	39	39
10	5	100	100	50	50
11	Ni(PPh ₃) ₃ Cl	100	100	10	10
12*	1-Me-IndNiPPh ₃ Cl	100	100	62	62

Les essais catalytiques ont été effectués sur 24 heures dans 0,8 mL de C₆D₆ avec agitation ultrason. *Cet essai a été effectué par Sylvain Boucher.

La présence du groupement oléfine sur le catalyseur 1 ne semble pas augmenter de façon considérable le rendement de la réaction par rapport au composé sans substituant hémilabile (essais 1 et 12), le rendement étant d'environ 60% dans les deux cas. Par contre, la comparaison des essais 1 et 2 vs 7 et 8 montre que la présence du substituant éther (catalyseurs 3 et 4) augmente le rendement de la réaction d'environ 30% comparativement au catalyseur oléfine 1. La plus grande labilité du substituant éther semble donc être bénéfique sur l'activité du catalyseur. De plus, il est fort possible qu'une fois l'oléfine du substituant de 1 hydrosilylée (voir section 4.5), le ligand n'est plus hémilabile et est très encombrant, ce qui diminue l'efficacité du catalyseur.

Un excès d'un des deux réactifs augmente considérablement le rendement de la réaction (voir essais 2 vs 3, 4 et 5). Ceci peut s'expliquer si l'on suppose qu'une sous-réaction (oligomérisation du silane) consomme une partie du silane, ce qui diminue le rendement d'hydrosilylation. Un excès de silane augmente donc les chances de réaction avec le styrène, tandis qu'un excès de styrène diminue la probabilité que deux silanes se retrouvent sur le nickel. Par conséquent, l'augmentation de l'un ou l'autre de ces réactifs augmente les chances d'obtenir le produit désiré.

L'essai 6 a été effectué sur 1000 équivalents de réactifs pour tenter de déterminer la limite catalytique du composé 1. On remarque que le rendement est encore meilleur que lorsque seulement 50 ou 100 équivalents de réactifs (essais 1 et 2) sont utilisés. Ceci démontre que le catalyseur 1 n'a toujours pas atteint sa limite catalytique. En comparant ce résultat (essai 6) avec celui obtenu dans les mêmes

conditions avec le catalyseur **1a** (voir section 4.1.1, tableau 4-1, essai 5), on remarque que le composé neutre **1** est un catalyseur plus performant (TON 800) que le composé cationique **1a** (TON 500). Plusieurs expériences ont été faites pour tenter de comprendre ce résultat étonnant; il semble que ce soit la décomposition plus lente en espèces actives du catalyseur neutre **1**, comparativement au composé **1a**, qui augmente sa capacité catalytique. Tout d'abord, le suivi de la réaction de l'essai 1 par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre la présence du catalyseur **1** même après plusieurs heures de réaction, alors que le signal du catalyseur **1a** disparaît immédiatement après le début de la réaction. La figure 4-3 (voir section 4.2.1) montre aussi que l'addition de réactif sur plusieurs jours diminue grandement l'efficacité du catalyseur **1a**, tandis que l'efficacité du composé **1** reste pratiquement inchangée. L'étude cinétique de la réaction d'hydrosilylation avec les catalyseurs cationiques et neutres sera discutée plus en détails dans les sections 4.2.1 et 4.2.2 et 4.4.

La comparaison des essais 2 et 9 montre clairement que, comme ce fut le cas avec les composés cationiques, les complexes de tricyclohexylphosphine sont de moins bons catalyseurs d'hydrosilylation (39% de rendement) que les composés de triphénylphosphine (65%). L'essai 10 montre aussi que le composé bis-indényle **5** a moins d'activité catalytique (50% de rendement) comparativement aux complexes de triphénylphosphine. L'ouverture d'un site de coordination sur le nickel par déplacement d'un des groupements indényles demande peut-être trop d'énergie pour permettre une catalyse efficace. Finalement, le produit de décomposition ($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$) observé lors de la synthèse du composé **2** a été testé (essai 11) pour vérifier s'il était possible que ce soit ce produit qui catalyse la réaction. On observe

une légère activité d'environ 10% démontrant que, même s'il se retrouve en petite quantité lors de l'hydrosilylation, ce n'est pas cette espèce qui est le catalyseur actif.

4.2.1 Étude cinétique des réactions d'hydrosilylation du styrène

Contrairement à ce que nous pensions, les composés neutres sont en fait de bons catalyseurs d'hydrosilylation, même sans activateur. Le bris du lien Ni-Cl ne semble donc pas être si difficile à réaliser, ce qui permet l'ouverture d'un site sur le nickel, probablement suite à la métathèse de ce lien avec le lien Si-H. La cinétique des réactions d'hydrosilylation a donc été étudiée pour tenter de mieux comprendre la différence qu'il y a entre les catalyseurs neutres et cationiques.

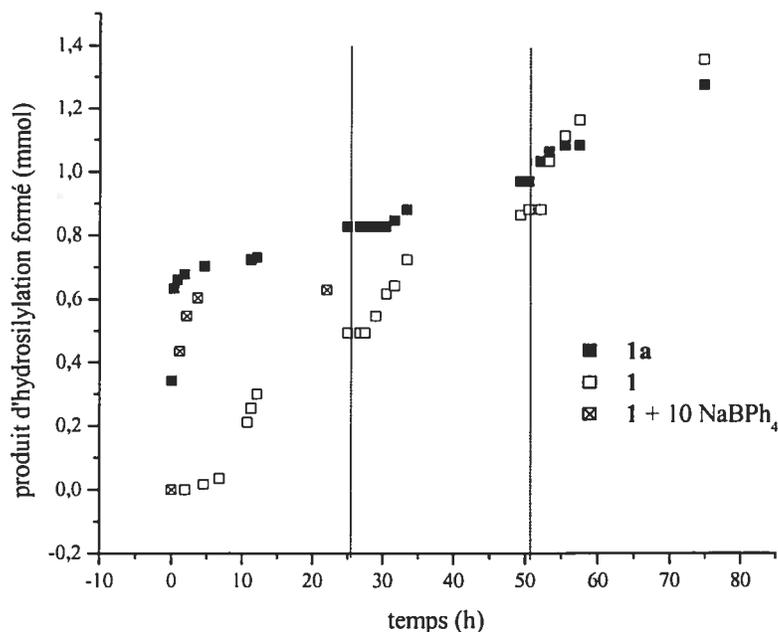


Figure 4-3. Vitesses d'hydrosilylation du styrène par le phénylsilane avec les catalyseurs **1** et **1a**. 50 équivalents de chaque réactif sont additionnés après 25 heures de réaction (lignes verticales)

La figure 4-3 montre la différence de vitesse d'hydrosilylation du styrène entre les catalyseurs **1**, **1a**, et **1** activé par le NaBPh₄. L'hydrosilylation du styrène catalysée par le composé cationique **1a** (voir figure 4-3; carrés noirs) est beaucoup plus rapide durant les premières heures de la réaction que lorsque l'analogue neutre **1** est utilisé (voir figure 4-3; carrés blancs). Avec **1a**, la réaction débute dès l'ajout des réactifs, sans période d'induction, et est pratiquement complète après environ deux heures. Par contre, la réaction avec le catalyseur **1** prend quelques heures (5-8) d'induction avant de vraiment amorcer efficacement la catalyse. On remarque aussi que l'ajout d'initiateur NaBPh₄ (voir figure 4-3; carrés barrés) augmente grandement

la vitesse de réaction du composé **1**, mais est légèrement moins efficace que le cation **1a**. L'efficacité par rapport au temps des catalyseurs peut être évaluée à l'aide du "Turn Over Frequency" (TOF), qui représente le nombre de réactions faites par le catalyseur par période de temps. L'efficacité des catalyseurs **1** et **1a** par période de temps est listée dans le tableau 4-3.

Tableau 4-3. Détermination de l'efficacité des catalyseurs **1** et **1a**

<i>catalyseur</i>	<i>Jour*</i>	<i>Intervalles de temps (Heures)</i>	<i>produits formés (mmol)</i>	<i>TOF (mmol/h)</i>
1	1	5	0,05	0,010
1a		5	0,70	0,140
1		24	0,50	0,021
1a		24	0,85	0,035
1	2	5	0,10	0,020
1a		5	0	0
1		24	0,36	0,015
1a		24	0,12	0,005
1	3	5	0,22	0,044
1a		5	0,11	0,022
1		24	0,48	0,020
1a		24	0,31	0,013

*50 éq. de réactifs sont ajoutés à chaque jour. Pour comparer l'activité des catalyseurs par jour, le nombre de moles formées est calculé par rapport au début de la journée et non par rapport au début de l'expérience.

Après 5 heures de réaction, le catalyseur **1a** est donc 14 fois plus efficace que le catalyseur **1** (TOF de respectivement 0,140 mmol/h vs 0,010 mmol/h). Par contre, après 24 heures le TOF de **1a** a diminué à 0,035 mmol/h, tandis que celui de **1** a augmenté à 0,021 mmol/h. On remarque qu'après 24 heures, le catalyseur **1a** a produit environ 0,35 mmol de produit de plus que le catalyseur **1**.

Après 25 heures de réaction, 50 équivalents supplémentaires de réactifs sont ajoutés. La figure 4-3 indique clairement que le catalyseur **1a** a perdu presque toute son efficacité (TOF après 5 heures de la deuxième journée = 0 mmol/h), tandis que le catalyseur **1** poursuit la catalyse, sans période d'induction, approximativement au même rythme que la veille (TOF après 5 heures de la deuxième journée = 0,020 mmol/h). Ce résultat indique que la décomposition de **1a** est beaucoup plus rapide que celle de **1**. Le même profil est observé au cours de la troisième journée après l'ajout de 50 équivalents de réactifs. Le catalyseur **1** (TOF après 5 heures de la troisième journée = 0,044 mmol/h) est deux fois plus efficace que **1a** (TOF après 5 heures de la troisième journée = 0,022 mmol/h).

On observe aussi une augmentation de l'efficacité des deux catalyseurs la troisième journée comparativement à la deuxième journée. Puisque la deuxième journée les catalyseurs ont été moins efficaces, il restait beaucoup de réactifs au début de la troisième journée. L'addition de la troisième portion de 50 équivalents de

réactifs s'ajoute donc aux réactifs déjà présents dans le milieu et augmente la concentration totale de la solution. L'augmentation de la réactivité peut alors être attribuée à l'augmentation de la concentration en réactifs dans le milieu. Après la troisième journée, le catalyseur **1** a dépassé le catalyseur **1a** en efficacité (produit formé = 1,34 mmol pour **1** vs 1,28 mmol pour **1a**), ce qui explique la plus faible activité de **1a** sur 1000 éq. (500 TON) comparativement à **1** (800 TON) (voir tableau 4-1 essai 5 et tableau 4-2 essai 6).

4.2.2 Influence de la disubstitution sur la vitesse d'hydrosilylation du styrène

La figure 4-4 montre que la disubstitution du ligand indényle a un gros effet sur la vitesse de la réaction d'hydrosilylation. On voit que les deux catalyseurs monosubstitués **1** (carré) et **3** (triangle) ont environ la même période d'induction de 5-10 heures, tandis que le composé **4** (cercle) démarre la réaction presque immédiatement (environ 1 heure). En comparant les figures 4-3 et 4-4, on constate que le composé disubstitué catalyse l'hydrosilylation presque au même rythme que le catalyseur monosubstitué **1** activé par le NaBPh₄.

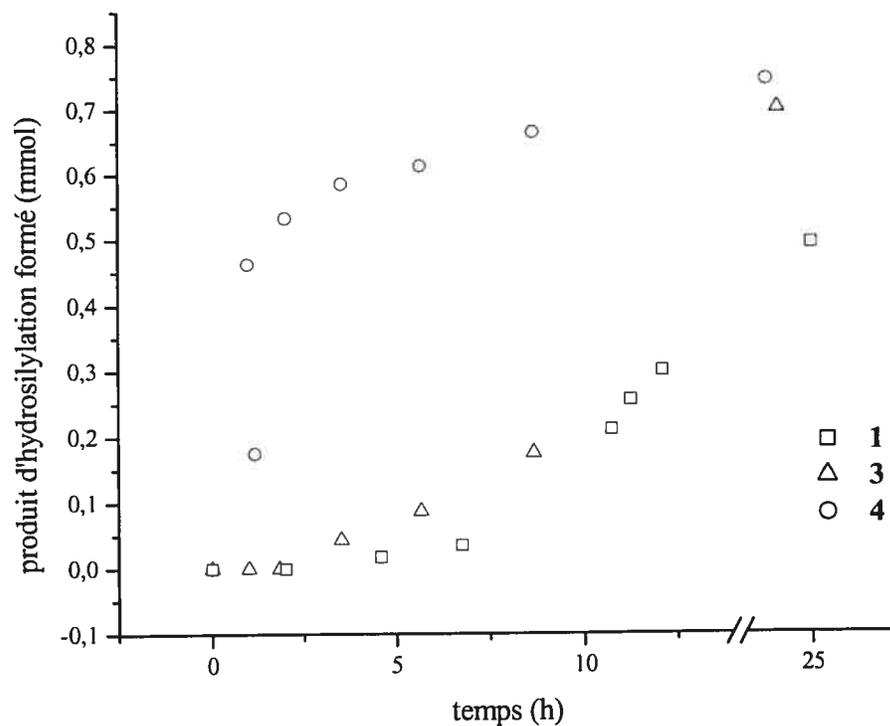


Figure 4-4. Différence de vitesse d'hydrosilylation du styrène selon le nombre de substitutions sur le ligand indényle

Ces résultats concordent avec ceux de Chen, qui avait trouvé une augmentation de la réactivité du complexe disubstitué $(1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ par rapport à son analogue monosubstitué $(1-(\text{SiMe}_3)\text{Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$.⁴⁵ La présence de groupements encombrés permet peut-être la décoordination de la phosphine par encombrement stérique, ouvrant ainsi un site actif sur le nickel.

4.3 Conclusion sur l'hydrosilylation du styrène par le phénylsilane avec les catalyseurs cationiques et neutres

Les résultats des deux dernières sections semblent montrer que le catalyseur actif lors de la réaction d'hydrosilylation avec les composés cationiques est en fait un ou plusieurs produits de décomposition du complexe indényle de départ. La décomposition rapide du catalyseur **1a** en plusieurs sous-produits (dont un ou plusieurs seraient actifs dans la catalyse) entraîne une forte activité dans les premiers instants de la réaction. Après quelques heures, l'espèce active se décompose vraisemblablement en produit inactif, ce qui diminue drastiquement l'efficacité du catalyseur. Il est plus difficile de déterminer quelle est l'espèce active dans les réactions avec les composés neutres. Lors de la réaction, l'observation d'un seul signal en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ attribuable au complexe **1** semble montrer que le catalyseur actif est : a) soit le complexe indényle **1**, b) soit un sous-produit présent en très faible quantité ou invisible par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (purement organique ou paramagnétique).

La grande efficacité de **1**, sur grande échelle (800 TON), par rapport à **1a** (520 TON) (voir section 4.1.1 et 4.1.2), démontre sa plus grande stabilité. Toutefois, la longue période d'induction de **1** (5-8 heures) suggère que l'espèce active n'est pas dans le milieu au début de la réaction. Il est alors possible que se soit un produit de décomposition de **1**, qui se forme progressivement, qui fait la catalyse.

4.4. Études cinétiques de la réaction d'hydrosilylation du styrène avec différents silanes.

L'effet du silane sur l'hydrosilylation a été sommairement étudié par Fontaine³⁰. Ces recherches ont démontré que les silanes secondaires comme le diphenylsilane peuvent hydrosilyler le styrène encore plus efficacement (rendement de 100%) que le phenylsilane, tandis que les silanes tertiaires comme le triethylsilane ou le triethoxysilane semblent être trop encombrés et sont totalement inactifs. L'utilisation du nickel pour hydrosilylation des oléfines par des silanes tertiaires est toutefois possible, mais à haute température (120 °C).^{57, 58} La raison de la plus grande réactivité des silanes secondaires reste mal comprise, mais il semble que le phenylsilane participe à des réactions secondaires comme l'oligomérisation, ce qui diminue le rendement d'hydrosilylation, tandis que les silanes secondaires ne s'impliquent pas dans de telles réactions. La réactivité des complexes cationiques et neutres sur l'hydrosilylation du styrène avec différents silanes a donc été suivie dans le temps pour tenter de déterminer l'importance de l'encombrement stérique et l'influence électronique des groupements sur le silane.

Tout d'abord, l'utilisation de silane plus encombré que le phenylsilane change la régiosélectivité de la réaction. Le tableau 4-4 montre que l'augmentation de l'encombrement du deuxième groupement sur le silane (proton < méthyle < phényle) diminue la régiosélectivité en position α sur le styrène jusqu'à l'inverser totalement lorsque les deux groupements sont des phényles (voir essais 1, 2, 3 et 5). De plus, on voit que les silanes tertiaires (essais 6 et 7) sont totalement inactifs à température de la pièce.

Tableau 4-4. Régiosélectivité de la réaction d'hydrosilylation du styrène catalysée par **1** selon le silane utilisé

Essai	Silane (50 éq.)	Rendement (%)	Ratio (α : β)
1	PhSiH ₃	63	1 : 0
2	PhMeSiH ₂	100	3,9 : 1
3	*PhMeSiH ₂	100	3,9 : 1
4	Et ₂ SiH ₂	100	9 : 1
5	Ph ₂ SiH ₂	100	0 : 1
6	PhMe ₂ SiH	0	-----
7	Me ₂ ClSiH	0	-----

Les réactions ont été effectuées sur 24 h. Les rendements sont déterminés par comparaison des signaux RMN à un étalon interne (hexaméthylbenzène). * Cet essai a été effectué avec 1000 équivalents de silane.

La vitesse de réaction est aussi grandement influencée par le silane utilisé. Les silanes secondaires réagissent beaucoup plus rapidement que les silanes primaires (voir figure 4-5). La réaction du styrène avec le phénylméthylsilane et le diphenylsilane est complète après environ 5 heures, alors que la réaction ne fait que débiter après cette période lorsque le phénylsilane est utilisé. L'utilisation du cation augmente aussi quelque peu la vitesse de réaction avec les silanes secondaires. La figure 4-5 montre que l'hydrosilylation du PhMeSiH₂ avec le composé neutre **1** a une

courte période d'induction d'environ deux heures (cercles noirs) alors que la réaction débute immédiatement lorsque le cation **1a** est employé (cercles blancs).

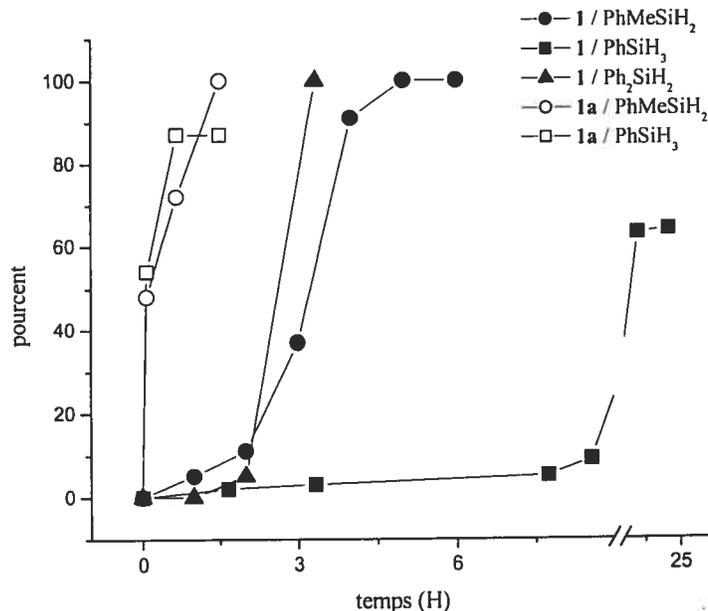


Figure 4-5. Vitesse de réaction d'hydrosilylation du styrène avec différents silanes.

Les proportions sont de 50 équivalents de réactif dans 0,8 mL de C₆D₆.

Pour tenter de déterminer à quelle étape dans le mécanisme survenait la différence de vitesse de réaction entre le phénylsilane et le phénylméthylsilane, 10 équivalents de chaque silane ont été ajoutés séparément au composé **1**. Si la différence provient de l'étape d'activation du catalyseur par le silane, la décomposition du composé **1** devrait se faire beaucoup plus rapidement avec le phénylméthylsilane qu'avec le phénylsilane. La figure 4-6 montre la diminution dans le temps du signal RMN ³¹P{¹H} du composé **1** par rapport à un étalon interne (O=PPh₃).

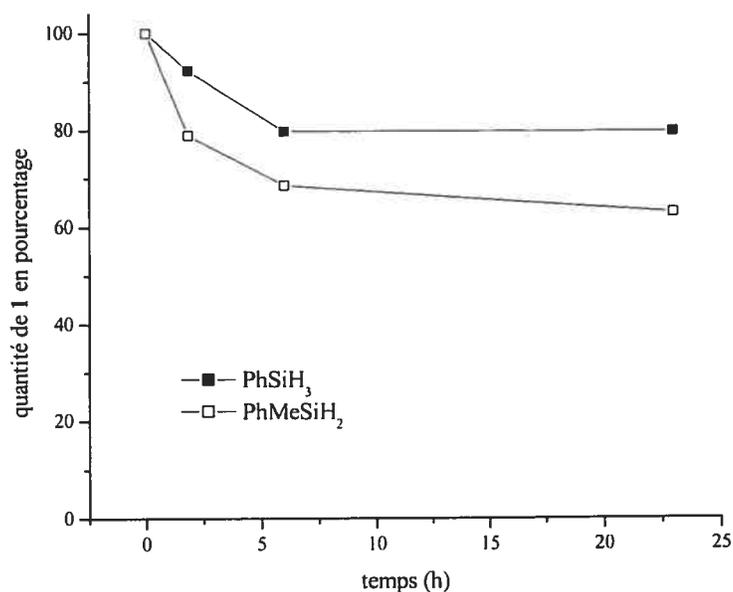


Figure 4-6. Détermination de la vitesse d'initiation du composé 1 avec différents silanes

Le PhMeSiH₂ réagit légèrement plus rapidement (25% de 1 perdu après 24 heures) avec le composé 1 que le PhSiH₃ (20% de 1 perdu après 24 heures). Cette différence de réactivité ne semble toutefois pas suffisamment importante pour expliquer la différence de vitesse d'hydrosilylation entre ces deux silanes. L'initiation du catalyseur 1 par le silane ne semble donc pas être l'étape importante expliquant la différence de vitesse d'hydrosilylation entre les silanes. Il est possible que ce soit l'encombrement stérique des silanes secondaires qui favorise l'élimination réductrice des deux substrats (silyle et alkyle) pour former un complexe moins encombré. Le suivi de la vitesse de réaction avec divers silanes d'encombrement différent (PhMeSiH₂, PhEtSiH₂, Ph(*i*-Pr)SiH₂, Ph₂SiH₂ etc.) devrait permettre de vérifier cette hypothèse.

L'essai 3 montre que même à 1000 équivalents de PhMeSiH₂, le rendement de la réaction est de 100% (1000 TON). Le complexe 1 n'a donc pas atteint sa pleine capacité catalytique d'hydrosilylation du styrène avec le PhMeSiH₂.

Une brève étude de l'influence d'un groupement électrodonneur méthyle sur le carbone para du styrène a aussi été effectuée pour déterminer l'influence du styrène dans la réaction. Les trois silanes étudiés ci-haut ont été utilisés (PhSiH₃, PhMeSiH₂ et Ph₂SiH₂) dans les mêmes conditions que les réactions avec le styrène (50 éq. de réactif dans 0,8 ml de C₆D₆). La comparaison des données des tableaux 4-4 et 4-5 montre que l'ajout d'un groupement méthyle en position para du styrène change peu la réactivité, que ce soit dans le rendement, la régiosélectivité ou la vitesse de réaction.

Tableau 4-5. Hydrosilylation du 4-méthyl-styrène avec différents silanes

<i>Essai</i>	<i>silane</i>	<i>Rendement</i> (%)	<i>Ratio</i> (α : β)
1	PhSiH ₃	55	1:0
2	PhMeSiH ₂	100	1:1,2
3	Ph ₂ SiH ₂	100	0:1

Seul l'essai 2 change la régiosélectivité en faveur du produit β , le ratio étant de presque 50% de chaque régio-isomère lorsque le 4-méthyl-styrène est utilisé, comparativement à 80% α lorsque le styrène est utilisé.

4.5 Préparation des composés hydrosilylés de type (IndSi(Me)₂(CH₂)₃R)Ni(PPh₃)X (R = SiPhH₂, SiPhMeH ; X = Cl, Me)

Les réactions de la section 4.1.2 montrent que les composés indényl-nickel neutres peuvent catalyser l'hydrosilylation des oléfines. Le groupement vinyle des complexes oléfines **1** et **2** devrait alors s'hydrosilyler lors de la réaction avec les silanes (voir figure 4-7). Un équivalent de silane (phénylsilane ou phénylméthylsilane) a donc été ajouté au complexe **1** dans le benzène, puis agité toute la nuit. Étonnamment, la solubilité du produit obtenu est très différente selon le silane utilisé. Le composé obtenu après réaction de **1** avec le phénylsilane (**1-SiPh**) est insoluble dans l'hexane, tandis que le composé obtenu avec le phénylméthylsilane (**1-SiMePh**) ne précipite pas dans l'hexane. Même lorsque le solvant est évaporé à sec, le produit obtenu est très huileux.

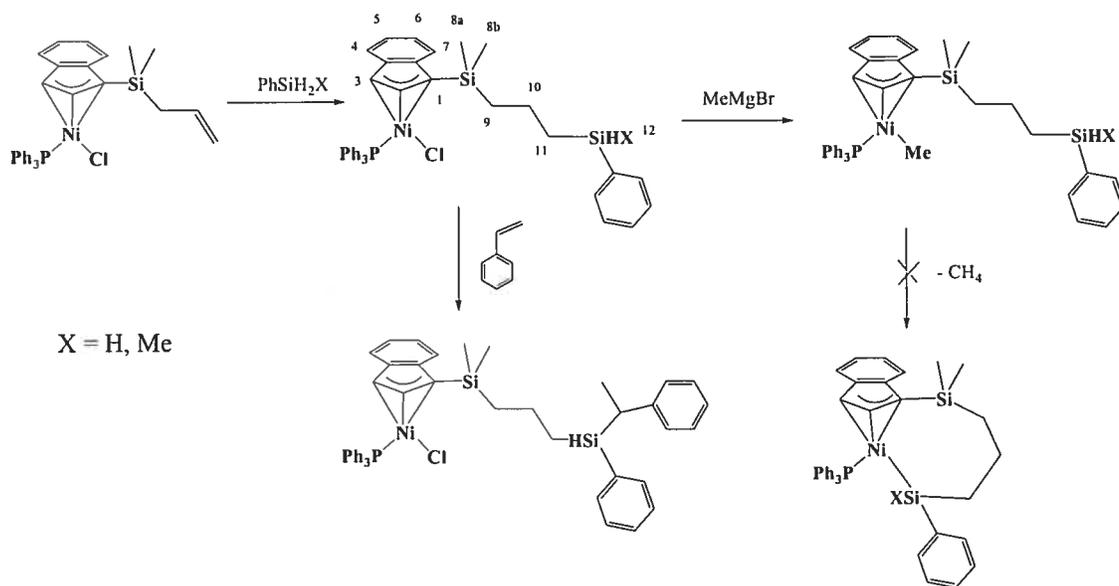


Figure 4-7. Hydrosilylation de l'oléfine du complexe **1**

4.5.1 Étude spectroscopique par RMN et IR des composés 1-SiPh et 1-SiMePh

Composé 1-SiPh

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **1-SiPh** montre un signal à 29,28 ppm, ce qui correspond pratiquement au même déplacement chimique que le complexe **1** (28,58 ppm). Par contre, la disparition des signaux caractéristiques de l'oléfine (protons H10, H11A/B et carbones C10, C11) confirme la réaction de celle-ci avec le silane. Le fait que subsistent tous les signaux carbones caractéristiques du composé **1** autres que les carbones C10 et C11 de l'oléfine indique que le produit formé est probablement un complexe indényl-nickel chloré. Le chlorure semble donc revenir sur le nickel une fois l'hydrosilylation complétée. Ceci peut expliquer pourquoi les catalyseurs neutres semblent avoir une longue durée de vie (voir section 4.2.1). De nouveaux signaux, correspondant aux protons et aux carbones aliphatiques (C9, C10 et C11) nouvellement formés entre les deux siliciums (voir figure 4-7) sont aussi observés sur les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dans la zone alkyle. Les nouveaux pics $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sont toutefois larges et au nombre de 2 au lieu de 3 tel qu'attendu. De plus, le spectre RMN ^1H ne montre aucune multiplicité et les protons du silicium ne semblent pas apparaître à l'endroit prévu pour ces protons (4-5 ppm). La très faible solubilité du produit, le manque de résolution des signaux RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ des atomes du substituant et la forte réactivité des silanes secondaires avec les composés neutres semblent indiquer qu'il pourrait y avoir un phénomène d'échange dynamique entre le Ni-Cl et Si-H. Les spectres RMN à température variable n'ont toutefois pas confirmé cette interaction, puisque aucune différence n'est observée entre les spectres à basse température (-80 °C) et ceux à haute température (85 °C).

Le spectre IR de **1-SiPh** a aussi été fait pour vérifier la présence des liens Si-H (voir figure 4-8) non observés sur les spectres RMN ^1H . Le spectre montre la présence d'une forte absorbance à 2118 cm^{-1} , très caractéristique des liens Si-H.⁶⁰

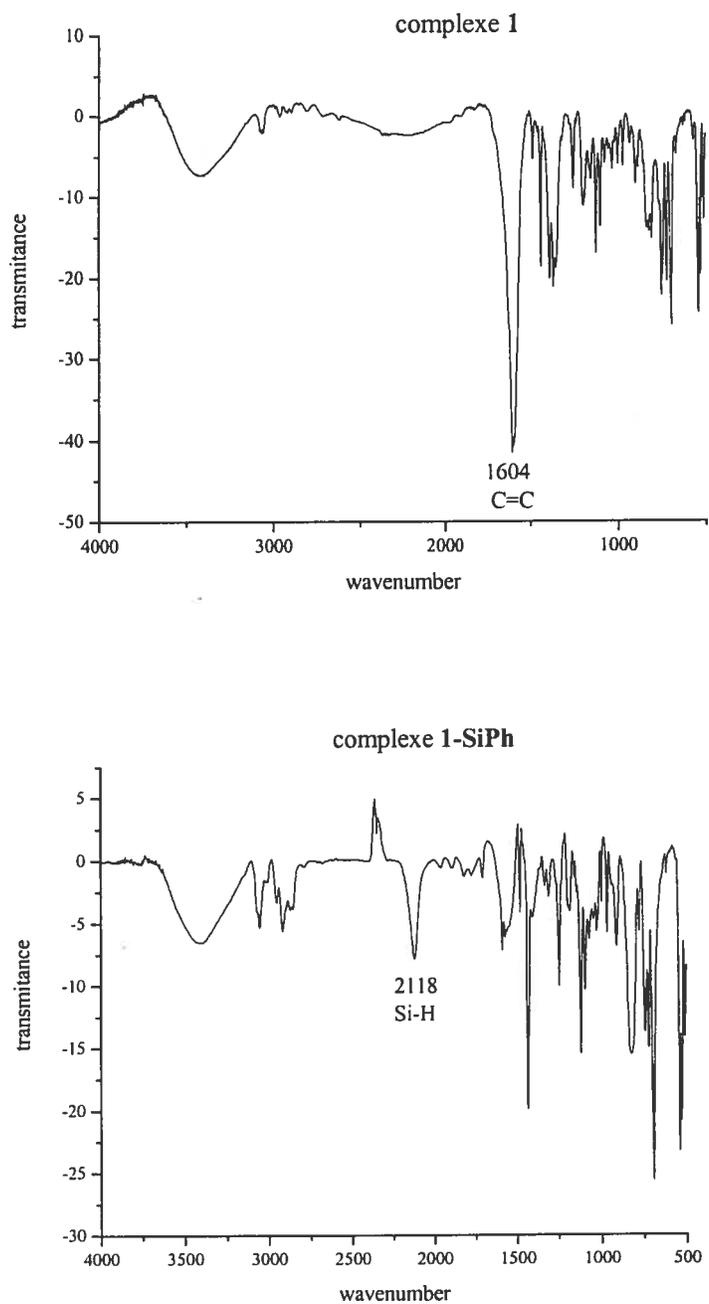


Figure 4-8. Spectre IR des composés **1** et **1-SiPh**

Par comparaison, les liens Si-H du phénylméthylsilane absorbent à 2137 cm^{-1} . De plus, la comparaison du spectre IR de **1-SiPh** avec celui de **1** montre la disparition de l'absorption caractéristique de l'oléfine à 1604 cm^{-1} (voir figure 4-8), confirmant la réaction de celle-ci avec le silane. Finalement, sur le spectre IR de **1-SiPh**, on voit l'apparition de bandes à environ 2900 cm^{-1} , correspondant à l'absorbance des quatre liens C-H alcanes nouvellement formés lors de l'hydrosilylation (C10 et C11 : voir figure 4-7 pour numérotation).

Composé 1-SiMePh

Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1-SiMePh** sont beaucoup plus clairs que ceux de **1-SiPh** et montrent clairement la perte des signaux de l'oléfine (H10, H11A/B et C10, C11). De plus, le proton du silicium est maintenant clairement apparent à 4,6 ppm sur le spectre RMN ^1H . Le silane tertiaire de ce composé limite peut-être le phénomène d'échange supposé du composé **1-SiPh** entre le lien Ni-Cl et le lien Si-H. Ici aussi les signaux $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondent à un composé indénylnickel neutre, indiquant la présence du chlorure dans le composé.

L'hydrosilylation du ligand $\text{Ind-Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ par le catalyseur $(1\text{-MeInd})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ a été faite avec le phénylsilane et le phénylméthylsilane pour comparer leurs spectres RMN avec ceux des composés **1-SiPh** et **1-SiMePh**. L'étude RMN montre que l'oléfine du ligand se fait hydrosilyler en position terminale uniquement (on n'observe pas la présence de méthyle autre que Si-Me) pour former le composé $\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiHXPh}$ ($X = \text{H}, \text{Me}$). Il est intéressant de noter

que la fonctionnalité C=C dans le cycle à cinq de l'indène n'est jamais hydrosilylée, même lorsque plusieurs équivalents de silanes sont ajoutés. Les déplacements chimiques des protons et des carbones de ces produits sont très similaires à ceux observés pour les composés **1-SiPh** et **1-SiMePh** (voir figure 4-9). Ces ligands indényles hydrosilylés montrent aussi exactement les mêmes signaux GC-MS que les produits organiques recueillis après décomposition en présence d'air des composés **1-SiPh** et **1-SiMePh**, confirmant davantage la formation des complexes hydrosilylés.

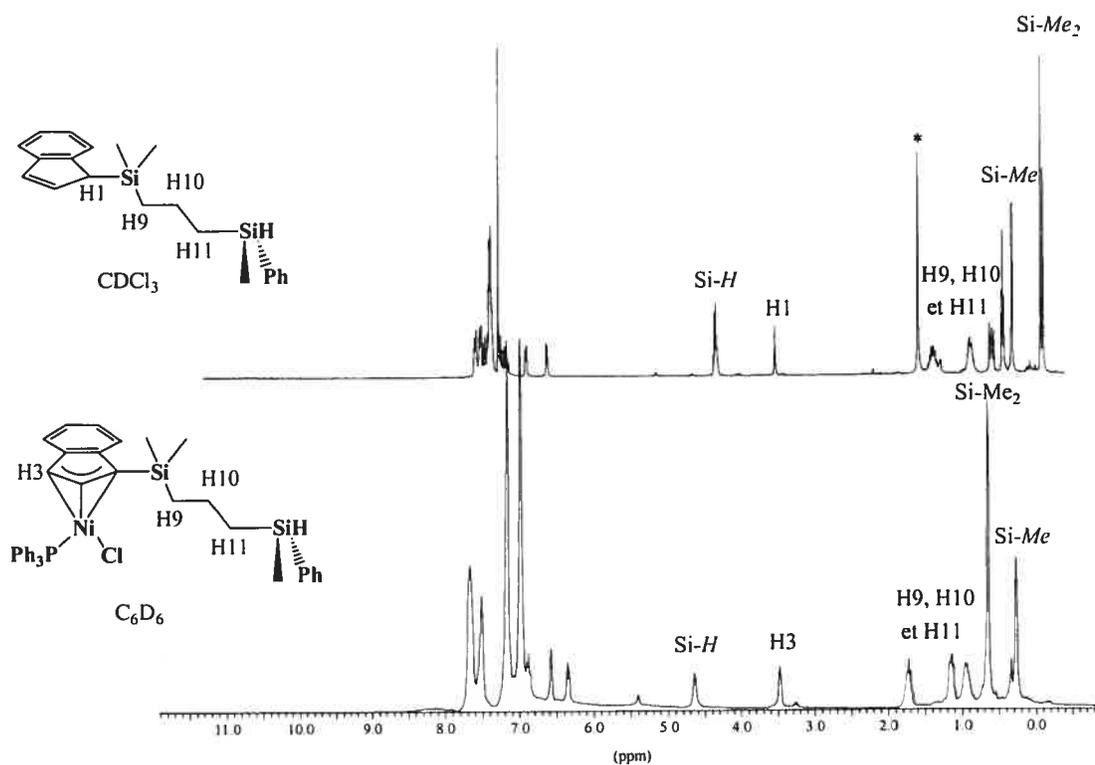


Figure 4-9. Comparaison entre le ligand hydrosilylé et le composé **1-SiMePh**

4.5.2 Réactivité des composés 1-SiPh et 1-SiMePh

L'ajout de styrène au composé **1-SiPh** formé in situ semble mener à l'addition de styrène sur le silane du composé **1-SiPh** (voir figure 4-7), formant ainsi un centre chiral sur le silicium et sur le carbone adjacent. Le RMN proton montre deux nouveaux signaux dans la zone alkyle (environ 2,5 ppm et 1,2 ppm) aux mêmes déplacements chimiques que ceux observés pour le produit d'hydrosilylation du styrène (voir figure 4-10 et sections 4.1.1 et 4.1.2). Les signaux sont toutefois larges et il est difficile d'affirmer avec certitude qu'il ne s'agit pas de l'hydrosilylation du styrène avec du silane restant dans le milieu. Comme l'on pouvait s'y attendre, aucune réaction n'est observée à l'ajout de styrène à **1-SiMePh** puisque le silane de ce composé est tertiaire.

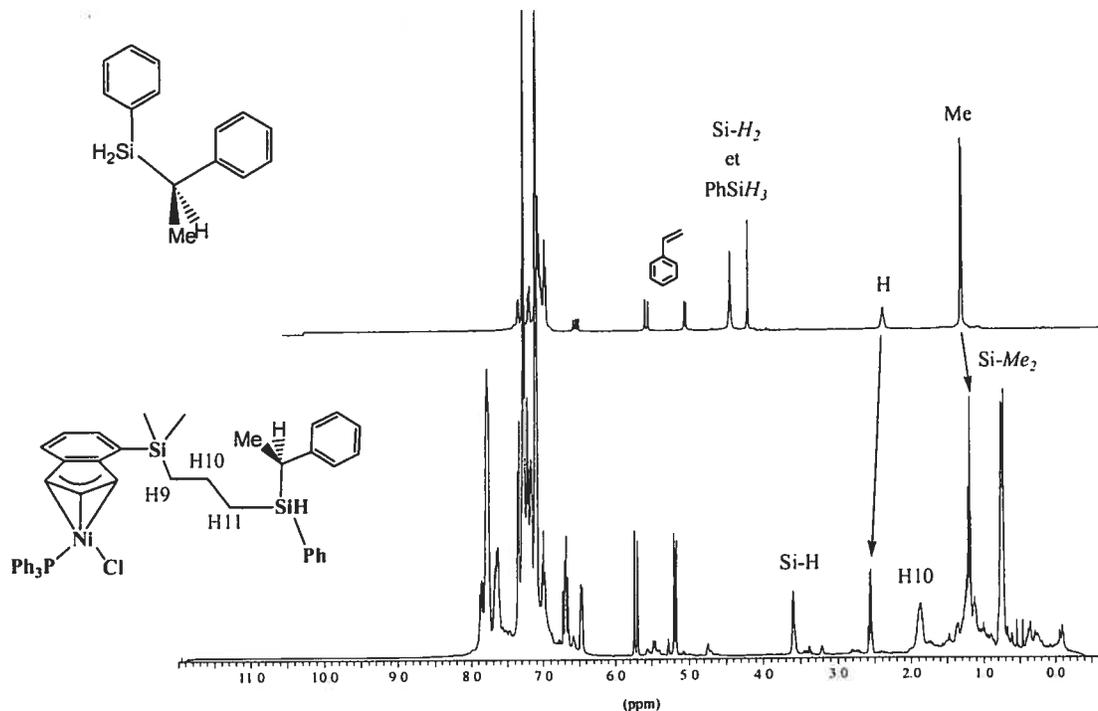


Figure 4-10. Hydrosilylation du styrène à l'aide du silane du substituant de **1-SiPh**

4.5.3 Influence de la méthylation sur les composés **1-SiPh** et **1-SiMePh**

Les complexes indényl-nickel méthylés de type $(1-R-Ind)Ni(PPh_3)Me$ sont déjà reconnus pour faire la polymérisation des silanes.³⁰ L'élimination de méthane observée lors de la réaction suggère une métathèse entre le lien Ni-Me et le lien Si-H, formant ainsi un lien Ni-Si. La méthylation du complexe **1-SiPh** devrait donc former un cycle chélate avec formation d'un lien Ni-Si (voir figure 4-7). Les liaisons Ni-Si sont très instables et très peu de composés de ce genre ont été synthétisés. L'étude d'un tel composé serait donc très intéressante, puisqu'elle permettrait d'isoler un des intermédiaires supposés de la réaction d'hydrosilylation. Il est à noter que le premier composé indényle contenant une liaison Ni-Si ($IndNi(PPh_3)SiCl_3$) fut synthétisé très récemment (2004) dans notre groupe par Boucher, tandis que l'analogue $CpNi(PPh_3)SiCl_3$ fut synthétisé pour la première fois en 1974. Ce produit s'est toutefois montré inactif en catalyse d'hydrosilylation.⁶¹ L'utilisation d'un cycle chélate permettrait peut-être de stabiliser l'espèce Ni-Si et offrirait une opportunité d'étudier plus en profondeur ce genre de composé.

La méthylation des produits **1-SiPh** et **1-SiMePh** a donc été faite en leur additionnant 1 équivalent de réactif de Grignard ($MeMgBr$) dans l'éther. L'obtention du composé méthylé est facilement observable par RMN grâce au couplage caractéristique entre la phosphine et les atomes du méthyle. La présence de doublets à environ $-0,55$ ppm en RMN 1H ($^3J_{P-H} = 6$ Hz) et à environ -24 ppm en RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($^2J_{P-C} = 28$ Hz) indique qu'il y a formation du composé méthylé, mais qu'aucun réarrangement ne survient. Chauffer le mélange à 70 °C pour 24 heures ne mène pas à l'élimination de CH_4 et à la formation du produit chélate. De plus,

l'addition de phénylsilane au complexe méthyle **1-Me** dans le benzène n'hydrosilyle pas l'oléfine du composé. Dans le spectre RMN ^1H , la présence des signaux caractéristiques de l'oléfine à 6,11 ppm (H10) et à 5,20 ppm (H11A/B), ainsi que des protons du méthyle à -0,39 ppm, montrent que le silane n'interagit aucunement avec le composé **1-Me**. Après 48 heures d'agitation, on observe seulement une petite quantité d'oxyde de phosphine.

4.5.4 Influence de la phosphine sur les composés de **1-SiPh** et **1-SiMePh**

L'influence de la phosphine sur l'hydrosilylation et la polymérisation des silanes a été brièvement démontrée par Fontaine.³⁰ Les phosphines plus basiques, comme la triméthylphosphine, semblent favoriser la polymérisation des silanes et donc l'insertion du silicium sur le nickel. La substitution de la triphénylphosphine par la tricyclohexylphosphine du composé **1-SiPh**, suivie de la méthylation, ont donc été faites pour vérifier s'il y aurait formation du cycle chélate dans ces conditions (voir figure 4-11). La présence d'un signal à -15,9 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ indique la présence du méthyle et montre qu'aucun réarrangement n'est survenu une fois de plus.

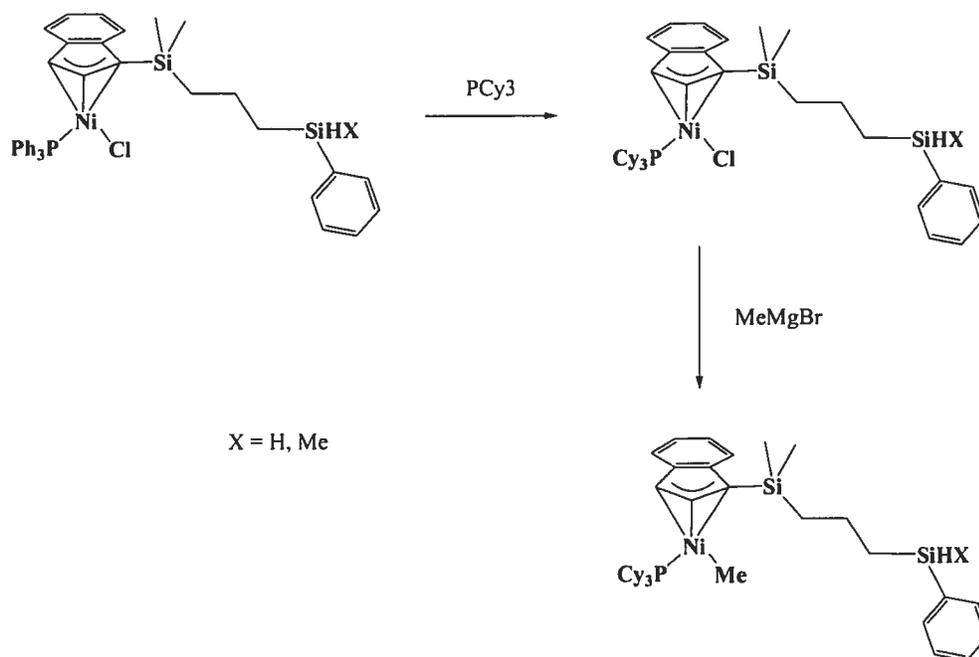


Figure 4-11. Influence de la phosphine sur la réactivité du silane

Le complexe avec PMe_3 n'a pas été synthétisé, faute de temps. La triméthylphosphine s'est avérée être la phosphine la plus propice à l'insertion du silane dans le lien Ni-Me lors de la polymérisation, et pourrait permettre l'obtention du produit chélate.

4.6 Conclusions sur l'hydrosilylation du substituant oléfine du composé 1

Les travaux décrits dans ce chapitre ont permis de démontrer que les composés indényl-nickel porteurs de substituants hémilabiles sont de bons catalyseurs d'hydrosilylation du styrène (voir tableaux 4-1 et 4-2). Les composés cationiques chélates sont particulièrement efficaces (environ 500 TON avec phénylsilane) et n'ont pas besoin de période d'induction ni d'initiateur pour démarrer la réaction (voir figure 4-3). Ces composés se sont par contre avérés beaucoup plus instables en solution que les composés neutres. Ces derniers sont d'ailleurs de meilleurs catalyseurs lorsque la réaction est faite à grande échelle ; par exemple, en faisant la réaction avec 1000 éq. de réactifs, on obtient 800 TON avec **1** vs 500 TON avec **1a**. La disubstitution du ligand indényle a aussi une grande influence sur la vitesse de réaction. En effet, le composé disubstitué **4** catalyse l'hydrosilylation du styrène avec le phénylsilane à une vitesse comparable aux composés monosubstitués activés par l'initiateur NaBPh₄ (voir figure 4-4).

Nos travaux ont aussi permis de mieux comprendre l'influence du silane dans la réaction d'hydrosilylation. La figure 4-5 montre que le catalyseur neutre **1** fait l'hydrosilylation des silanes secondaires beaucoup plus rapidement que l'hydrosilylation des silanes primaires. De plus, les rendements sont toujours de 100% avec les silanes secondaires, même lorsque la réaction est faite avec 1000 éq. de réactifs. Par contre, la régiosélectivité n'est pas indentique à celle observée dans la réaction impliquant le PhSiH₃ ; en fait, la réaction avec PhMeSiH₂ donne une régiosélectivité de 80-90% en faveur du produit en position α (voir tableau 4-4), tandis que le Ph₂SiH₂ donne exclusivement le produit β .

Finalement, il a été démontré que l'oléfine du substituant des composés oléfines peut elle aussi être hydrosilylée. Le complexe neutre obtenu suite à la réaction du composé 1 et de silane (PhSiH_3 ou PhMeSiH_2) indique que le chlorure revient sur le nickel après la réaction. Il ne semble toutefois pas qu'il y ait d'interaction entre le nickel et le substituant silane nouvellement formé ; un composé chélate ayant le silicium lié au nickel (voir figure 4-7) n'a pas pu être isolé ni détecté, peu importe la phosphine utilisée sur le complexe. Il semble donc que la formation d'un lien Ni-Si ne soit pas favorisée.

Chapitre 5 : Conclusion

Plusieurs nouveaux composés indényl-nickel(II) mono/disubstitués par des ligands pendants hémilabiles faiblement coordonnants (oléfine et éther) furent synthétisés et pleinement caractérisés au cours de ce projet. Les études spectroscopiques par RMN et cristallographiques de ces nouveaux composés ont permis de conclure que les substituants hémilabiles n'ont pas une grande influence sur la structure des composés indényl-nickel(II) neutres. Par contre, la formation de l'espèce cationique de ces composés mène à des produits de nature différente (bis-phosphine ou chélate), selon l'aptitude de liaison du substituant utilisé sur le ligand indényle. Ces complexes cationiques se sont avérés très efficaces en catalyse d'hydrosilylation et de polymérisation du styrène. Une étude comparative de la réactivité de ces deux espèces (neutre et cationique) a aussi été effectuée sur l'hydrosilylation, en utilisant différents silanes et en suivant la cinétique des réactions.

Le substituant éther s'est avéré trop peu coordonnant pour prévenir la décomposition du composé cationique en une espèce bis-phosphine. Par contre, le ligand oléfine est suffisamment donneur pour stabiliser le cation et se coordonner au nickel. Toutefois, l'effet de l'encombrement stérique du substituant est important. En effet, il fut démontré que, sans l'aide d'un groupement encombrant SiMe_2 sur le substituant, le ligand oléfine seul n'est pas suffisamment fort pour rester chélaté. Le complexe se décompose alors en composé bis-phosphine après une certaine période de temps en solution. L'utilisation d'un groupement encombrant, combiné à un

substituant relativement faible comme l'oléfine, permet donc d'obtenir un complexe chélate cationique stable.

Les composés cationiques étudiés possèdent des structures semblables à celles des composés neutres. Par contre, la coordination de l'oléfine au nickel dans les complexes chélates offre une rare opportunité d'étudier un des intermédiaires proposés dans les réactions de polymérisation et l'interaction Ni-oléfine. Ces recherches ont démontré que le ligand oléfine a une influence trans très forte, comparable à celle des ligands phosphines, alkyles et carbonyles. De plus, l'oléfine n'est pas coordonnée de façon symétrique au nickel, ce qui engendre peut-être une charge partielle sur celle-ci, et augmente la réactivité envers la polymérisation. Toutefois, l'oléfine de ces composés n'a pas démontré de réactivité envers les nucléophiles; il est donc difficile d'affirmer la présence réelle d'une charge sur ce ligand oléfine.

La substitution de PPh_3 par PCy_3 a permis de déterminer que la phosphine exerce peu d'influence sur la structure des composés. Nos études ont aussi montré que la phosphine a peu d'influence sur la coordination des substituants hémilabiles, mais change considérablement la réactivité des complexes. Par exemple, la catalyse de l'hydrosilylation des oléfines est beaucoup plus efficace avec les complexes PPh_3 qu'avec les composés PCy_3 .

Les tests effectués ont montré que le ligand oléfine est plus faible que tous les autres ligands neutres et anioniques utilisés (amine, phosphine, nitrile, alkyle), à l'exception des autres oléfines (styrène et hexène). L'effet chélate semble donc être suffisamment fort pour limiter l'accès à des ligands de mêmes forces, mais pas assez

fort pour compétitionner avec des ligands plus coordonnants. De plus, l'encombrement du ligand sur l'indényle joue un rôle dans la substitution de l'oléfine. La triphénylphosphine, qui est un ligand très coordonnant, ne réussit pas à déplacer totalement l'oléfine à la température de la pièce lorsque le substituant hémilabile est trop encombrant.

La réactivité du lien Ni-oléfine pourrait permettre de mieux comprendre les réactions impliquant des oléfines. Par exemple, l'ajout de ligand anionique au complexe chélate ne mène pas à l'insertion dans l'oléfine, mais simplement à la substitution du ligand. Ceci démontre : 1) que le nickel est plus nucléophile que le carbone de l'oléfine; 2) qu'une fois le lien Ni-Me formé, il n'y a pas de réaction avec l'oléfine, ce qui signifie que l'insertion n'est pas favorisée. La propagation de la polymérisation par insertion du monomère dans un lien Ni-alkyle semble donc être défavorisée, et la voie de polymérisation cationique est peut-être plus probable. La réactivité du substituant oléfine des composés neutres a aussi été testée sommairement avec les silanes. Cette réaction montre qu'il y a hydrosilylation de l'oléfine et maintien du complexe indényl-nickel neutre. Par contre, le silane ainsi ajouté au substituant ne semble pas réagir avec le nickel, peu importe le silane utilisé.

Les composés indényl-nickel neutres et cationiques synthétisés au cours de ce projet ont montré une bonne activité catalytique pour les réactions d'hydrosilylation et de polymérisation du styrène. Bien qu'ils soient beaucoup plus lents que leurs analogues cationiques, les catalyseurs neutres ont montré une activité inattendue. La réaction de polymérisation du styrène montre que le catalyseur neutre est peut-être moins efficace que le catalyseur cationique, mais le produit obtenu ne contient pas

d'oligomère. Cette observation semble donc indiquer que deux mécanismes différents sont probablement à l'oeuvre dans la polymérisation, selon le type de catalyseur utilisé.

L'étude cinétique de la réaction d'hydrosilylation du styrène indique aussi que le catalyseur cationique chélate est plus efficace que le catalyseur neutre. Par contre, il fut démontré que la plus grande instabilité des composés chélates diminuait leurs activités catalytiques dans les réactions à grande échelle, et que le catalyseur neutre devenait meilleur à long terme.

L'influence de l'utilisation d'un groupement pendant hémilabile fut aussi clairement démontrée à l'aide des composés bis-phosphine cationiques. En effet, ces composés se sont avérés actifs en hydrosilylation uniquement lorsqu'un substituant hémilabile était employé sur l'indényle. Le ligand labile semble donc pouvoir compétitionner avec une des phosphines et permettre l'ouverture d'un site de coordination sur le nickel.

L'étude cinétique avec différents silanes a démontré que les composés indényl-nickel peuvent catalyser l'hydrosilylation du styrène avec des silanes primaires et secondaires, mais non tertiaires. De plus, l'hydrosilylation des silanes secondaires est beaucoup plus rapide et donne de meilleurs rendements que l'hydrosilylation des silanes primaires. La raison de la différence de rapidité entre les silanes n'a pu être déterminée avec certitude, mais il semble que l'étape d'initiation (réaction entre le nickel et le silane) n'en soit pas la cause.

La disubstitution de l'indényle par deux groupements hémilabiles a peu d'effet sur la structure, mais influence la réactivité du composé. En effet, la cinétique

de la réaction d'hydrosilylation avec ce composé neutre indique qu'il est beaucoup plus performant que ses analogues monosubstitués. La vitesse de réaction avec ce complexe s'apparente en fait davantage à celle des composés cationiques ou initiés qu'à celle des composés neutres.

Le composé bis-indényle $(\text{Ind}^{\wedge}\text{L})_2\text{Ni}$ a été synthétisé par erreur en voulant faire un complexe sans phosphine. Ce complexe est toutefois très intéressant, car ce type de composés a démontré plusieurs applications en catalyse et comme produit de départ pour obtenir d'autres complexes. De plus, les composés bis-indényl-nickel substitués sont très rares et l'étude de leurs réactivités n'a été que très brièvement faite. Le substituant oléfine de ce composé pourrait de plus permettre une foule de réactivités intéressantes d'insertion ou de substitution.

Suite du projet

L'utilisation de groupements très encombrants sur l'indène combinée à un substituant hémilabile relativement fort pourrait permettre d'obtenir un composé indényl-nickel sans phosphine (voir figure 5-1). De tels complexes n'ont jamais été synthétisés. L'étude de leurs structures et de leurs réactivités en catalyse permettrait de mieux comprendre l'influence de la phosphine sur la réactivité du complexe dans la catalyse.

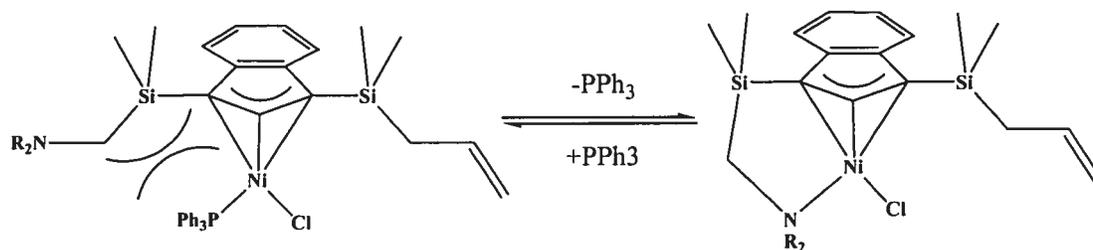


Figure 5-1. Formation d'un composé sans phosphine.

La réactivité du composé bis-indényl-nickel devrait aussi être étudiée plus en profondeur pour voir quels types de complexes pourraient être obtenus à partir de ce composé. Par exemple, il fut démontré très récemment par le groupe de Shen⁴⁴ que des composés indényl-nickel carbènes peuvent être obtenus en faisant réagir le complexe bis-indényl-nickel avec le sel de 1,3-diisopropylimidazolium. Cette étude a aussi démontré que ce composé carbène catalysait la dimérisation de l'éthylène avec une haute sélectivité. Il serait donc très intéressant d'étudier l'interaction et la réactivité entre le carbène et le substituant oléfine du ligand indényle.

Partie expérimentale

Généralités. Toutes les synthèses, sauf celle du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, furent effectuées sous une atmosphère d'azote en utilisant les techniques Schlenk standards et/ou une boîte à gants. Tous les solvants utilisés ont été préalablement séchés et déoxygenés par distillation sur Na/benzophénone sous atmosphère d'azote. Les ligands indényles monosubstitués ont été synthétisés selon la même méthode que celle utilisée par les anciens membres du groupe.^{30, 33} Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Laboratoire d'analyse élémentaire (Université de Montréal). Les spectres RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker ARX400 ou AV400 (400 MHz pour ^1H , 162,1 MHz pour ^{31}P et 100,6 MHz pour ^{13}C). Le signal résiduel des solvants deutérés a servi de référence interne : CDCl_3 à 7,26 ppm (^1H) et 78 ppm (^{13}C), C_6D_6 à 7,15 ppm (^1H) et 78 ppm (^{13}C). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hz.

Les études structurales à l'état solide par diffraction des rayons X ont toutes été effectuées au Laboratoire de Diffraction des Rayons X de l'Université de Montréal. Le cristal du composé 1 a été monté dans l'huile (Paraton-N) et transféré sur un diffractomètre Nonius CAD-4 avec radiation au Mo ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) muni d'un cryostat permettant la collection des données à 223(2)K. Toutes les autres collections ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker muni d'un détecteur CCD SMART 2K avec radiation Cu $\text{K}\alpha$ ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$). Les structures ont été résolues à l'aide du logiciel SHELXTL. Tous les atomes, sauf les hydrogènes et les carbones C9, C10 et C11 du composé 1, ont été affinés en mode anisotrope. Les résultats pour toutes les structures sont en annexe.

Les analyses GC/MS ont été faites sur un système Agilent Technologies 6890 Network GC équipé d'une colonne capillaire HP-5MS et d'un détecteur 5973 MS.

Les études GPC ont été faites dans le THF et les données ont été calibrées par rapport à un standard de polystyrène.

Synthèse des ligands indényles monosubstitués

Les ligands monosubstitués ont été synthétisés selon une méthode similaire à celle décrite dans les références 31 et 32.

1-(Si(Me)₂CH₂CH=CH₂)-Ind, (i). Une solution de ClSi(Me)₂CH₂CH=CH₂ (3,30 g, 24,6 mmol) dans l'hexane est additionnée goutte à goutte à une suspension d'IndLi (2 g, 16 mmol) dans l'hexane, puis agitée 24 heures. La filtration suivie de l'évaporation du solvant donne une huile jaune pâle (94%). RMN ¹H (CDCl₃) : δ 7,46 (t, ³J_{H-H} = 8,2 Hz H4 et H7), 7,25 (t, ³J_{H-H} = 8,5 H5 ou H6), 7,19 (t, ³J_{H-H} = 8,4 H5 ou H6), 6,92 (d, ³J_{H-H} = 5,4 H3), 6,66 (d, ³J_{H-H} = 4,9, H2), 5,76-5,66 (m, H10), 4,86 (m, H11A/B), 3,58 (s, H1), 1,52 (m, H9), -0,039 (s, Si-Me), -0,109 (s, Si-Me). ¹³C{¹H} (CDCl₃) : δ 145,1 et 144,3 (C3a et C7a), 135,4 et 134,3 (C2, C3), 129,2 (C10), 125,0, 123,8, 122,8 et 121,2 (C4-C7), 113,8 (C11), 45,1 (C1), 22,4 (C9), -4,4 et -4,9 (C8A et C8B).

1-((CH₂)₂CH=CH₂)-Ind, (ii). Une solution de CH₂=CHCH₂CH₂OTs (1,70 g, 7,5 mmol) dans l'éther est additionnée goutte à goutte à une solution d'IndLi (917 mg, 7,5 mmol) dans l'éther, puis agitée 24 heures. L'extraction des sels avec de

l'eau, suivie de l'évaporation du solvant, donne une huile jaune foncé. Ce produit est ensuite purifié par chromatographie sur colonne, pour donner une huile incolore (environ 60%). RMN ^1H (CDCl_3) : δ 7,42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$, H4 ou H7), 7,35 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ H4 ou H7), 7,28-7,17 (m, H5 ou H6), 6,81 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,3$ H3), 6,55 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,1$ H2), 5,9-5,8 (m, H10), 5,07-4,97 (m, H11A et H11B), 3,49 (m, H1), 2,2-2,1 (m, H8), 2,0-1,9 (m, H9A ou H9B) 1,60 (m, H9A ou H9B)

(1-(CH_2) $_2$ OMe)-Ind, (iii) Une solution de $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ (3,10 g, 32 mmol) dans l'éther est additionnée goutte à goutte à une solution d'IndLi (2,00 g, 16 mmol) dans l'éther, puis agitée 24 heures. La solution est ensuite filtrée, puis extraite avec de l'eau. L'évaporation du solvant et du $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ restant donne une huile orange dans des rendements de 87%. RMN ^1H (CDCl_3) : δ 7,42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$, H4 ou H7), 7,36 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ H4 ou H7), 7,28-7,18 (m, H5 ou H6), 6,81 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,2$ H3), 6,57 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,3$ H2), 3,60 (m, H1), 3,37 (s, O-Me), 2,18 (m, H9), 1,75 (m, H8).

Si(Me) $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ Si(Me)HPh)-Ind, (iv). Le ligand $\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (200 mg, 0,93 mmol) est agité dans le benzène toute la nuit en présence de phénylméthylsilane (122 mg, 1 mmol) et de catalyseur 1-Me-IndNi(PPh_3)Cl (10 mg, 0,02 mmol). L'extraction des sels avec de l'eau, suivie de l'évaporation du solvant, donne une huile jaune (50%) RMN ^1H (C_6D_6) : 7,4-7,1 (m, H4, H5, H6, H7, Si-Ph), 6,79 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4,7$, H2 ou H3), 6,42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4,3$, H2 ou H3), 4,5 (s, Si-H), 3,29 (s, H1), 1,28, 0,85, 0,78, (m, H10A/B, H11A/B), 0,45 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$, H9), 0,20 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3,4$, Si(2)-Me), -0,20 (s, Si(1)-Me), -0,23 (s, Si(1)-Me). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : 145,4 (C3a ou C7a), 144,4 (C3a ou C7a), 135,4, 134,9, 134,4,

133,8 129,6, 129,3, 129,2, 128,0 (C2, C3, Si-*Ph*), 125,1, 123,9, 122,8, 121,3 (C4, C5, C6 ou C7) 45,6 (C1), 19,0 (C9, C10 ou C11), 18,5 (C9, C10 ou C11), 17,9 (C9, C10 ou C11), -4,2 (Si-*Me*), -4,4 (Si-*Me*), -5,6 (Si-*Me*). $m/z = 336$ (IndSi(Me)₂CH₂CH₂CH₂Si(MeHPh))⁺, 258 (IndSi(Me)₂CH₂CH₂CH₂Si(MeH))⁺, 221(Si(Me)₂CH₂CH₂CH₂Si(MeHPh))⁺, 174 (IndSi(Me)₂)⁺, 159 (IndSi(Me))⁺, 145 (IndSi)⁺, 135 (SiMePhCH₂)⁺, 121 (SiMePh)⁺.

Synthèse des ligands indényles disubstitués

1-(CH₂)₂OMe-3-Si(Me)₂CH₂CH=CH₂-Ind, (v). Une solution de ClSi(Me)₂CH₂CH=CH₂ (230 mg, 1,72 mmol) et d'IndCH₂CH₂OMeLi (300 mg, 1,72 mmol) est agitée toute la nuit dans l'hexane. Le produit est ensuite filtré, puis évaporé à sec, ce qui donne une huile jaune pâle (72%). RMN ¹H (C₆D₆) : δ 7,41-7,18 (m, H4 à H7), 6,29 (s, H2), 5,61 (m, H10), 5,61 (m, H11A et H11B), 3,52 (t, ³J_{H-H} = 6,9, H13A et H13B), 3,31 (s, H1), 3,12 (s, OMe), 2,89 (t, ³J_{H-H} = 6,9, H12A et H12B), 1,40 (dd, ²J_{H-H} = 3,9, ²J_{H-H} = 8,0, H9A et H9B), -0,13 (s, Si-*Me*) et -0,20 (s, Si-*Me*). RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆) : δ 146,1 (C3a ou C7a), 144,9 (C3a ou C7a), 139,2 (C3), 134,7 (C10), 131,0 (C2), 125,2, 124,2, 123,2 119,6 (C4, C5, C6 et C7), 113,7 (C11), 72,1 (C13), 58,3 (C14), 43,68 (C1), 28,69 (C12), 22,6 (C9), -4,5 (C8A ou C8B), -4,9 (C8A ou C8B).

1,3-(Si(Me)₂CH₂CH=CH₂)₂Ind, (vi). Une solution de ClSi(Me)₂allyl (470 mg, 3,5 mmol) est ajoutée à une solution de d'IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂ (500 mg, 2,33 mmol) et de *n*-BuLi (1 mL d'une solution 2,5 M, 2,5 mmol) dans l'hexane (0,02M), puis agitée toute la nuit. Le produit est ensuite filtré, puis évaporé à sec, pour obtenir

une huile jaune (65%). RMN ^1H (CDCl_3) : δ 7,56-7,18 (m, H4 à H7), 6,87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1,4$, H2), 5,79 (m, H10 et H13), 4,86 (m, H11A/B et H15A/B), 3,67 (s, H1), 1,83 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$, H9A ou H9B), 1,56 (m, H9A ou H9B et H13A/B), 0,31, 0,16, -0,06 et -0,11 (s, Si-Me₂). $m/z = 312$ (1-3-(Si(Me)₂CH₂CH=CH₂)₂Ind)⁺, 272 (1-(Si(Me)₂CH₂CH=CH₂)-3-Si(Me)₂)⁺, 173 (IndSi(Me)₂)⁺.

Synthèse des complexes indényl-nickel neutres de type (L[^]Ind)Ni(PPh₃)Cl

($\eta^3:\eta^0$ -IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂)Ni(PPh₃)Cl, (1). Une solution du ligand **1** (1,05 g, 4,9 mmol) et de *n*-BuLi (2 ml d'une solution 2,5 M dans l'hexane) dans l'éther (200 mL) est agitée toute la nuit, puis transférée goutte à goutte sur une suspension de Ni(PPh₃)₂Cl₂ (3,50 g, 5,4 mmol) dans l'éther (20 mL). Le mélange rouge vif formé est agité 30 minutes, puis filtré. L'évaporation presque complète du solvant (laisser environ 10 mL), suivie de l'addition d'hexane (50 mL – 100 mL), fait précipiter le produit sous forme de poudre rouge. Après filtration, le solide est lavé avec de l'hexane froid (2 x 10 mL), puis évaporé à sec (67%). Des cristaux uniques utilisables pour la diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution d'Et₂O saturée en complexe. RMN ^1H (C_6D_6) : δ 7,94-7,81 (m, PPh₃), 7,68 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$, H7), 7,30 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$, H6), 7,04 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$, H5), 6,78 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,5$, H2), 6,52 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$, H4), 6,13 (m, H10), 5,20 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 17,0$, H11A), 5,13 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 9,1$, H11B), 3,65 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3,1$, H3), 2,28-2,15 (m, H9A et H9B), 0,83 (s, Si-Me), 0,81 (s, Si-Me). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 135,4 (C10), 134,5 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 11,1$, *o*-C), 134,3 (C7a), 132,3 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 43,7$, *i*-C), 130,5 (*p*-

C), 129,5 (C3a), 128,5 (d, $^3J_{P-C} = 10,3$, *m*-C), 127,1 et 126,0 (C5 & C6), 121,5 et 117,6 (C4 & C7), 113,6 (C11), 109,7 (C2), 93,6 (d, $^2J_{P-C} = 13,9$, C1), 72,9 (C3), 24,4 (C9), -2,70 et -2,93 (C8A & C8B). RMN $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6) : δ 28,58, Anal. Calc. pour $C_{32}H_{32}ClNiPSi$: C, 67,45; H, 5,66. trouvé : C, 67,79; H, 5,56.

$(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, (2). Une solution du ligand ii (600 mg, 3,41 mmol) et de *n*-BuLi (1,36 ml d'une solution 2,5 M dans l'hexane) dans l'éther (250 mL) est agitée toute la nuit, puis transférée goutte à goutte sur une suspension de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (3,35 g, 5,11 mmol) dans l'éther (40 mL). Le mélange rouge vif formé est agité 30 minutes, puis filtré. L'évaporation de la moitié du solvant mène à la formation d'un dépôt jaune, qui s'est avéré être le composé $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$. Après filtration, le solvant de la solution rouge restante est évaporé presque complètement (laisser environ 10 mL). L'ajout d'hexane (50 mL – 100 mL) fait précipiter le produit sous forme de poudre rouge. Après filtration, le solide est lavé avec de l'hexane froid (2 x 10 mL), puis évaporé à sec (21%). L'extraction du solide avec de l'éther, suivie de la précipitation dans l'hexane froid, aide à se débarrasser des traces de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ restant. Des cristaux uniques utilisables pour la diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution d' Et_2O saturée en complexe. RMN 1H (C_6D_6) : δ 7,81 (m, PPh_3), 7,55 (m, H7), 7,27 (t, $^3J_{H-H} = 7,5$, H6), 7,01 (t, $^3J_{H-H} = 7,4$, H5), 6,57 (d, $^3J_{H-H} = 1,9$, H2), 6,29 (d, $^3J_{H-H} = 7,4$, H4), 6,11 (m, H10), 5,30 (d, $^3J_{H-H} = 16,9$, H11A), 5,17 (d, $^3J_{H-H} = 10,0$, H11B), 3,56 (s, H3), 2,80, 2,70, 2,47 et 2,20 (m, H8A, H8B & H9A, H9B). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6) : δ 139,3 (C10), 135,1 (d, $^2J_{P-C} = 11,8$, *o*-C), 133,2 (d, $^1J_{P-C} = 43,7$, *i*-C), 130,9 (*p*-C), 130,4 (C7a), 129,1 (*m*-C), 127,4 (C3a), 127,1 et 126,8 (C5 &

C6), 119,2 et 117,5 (C4 & C7), 115,7 (C11), 107,2 (d, $^2J_{P-C} = 13,2$, C1), 103,4 (C2), 67,4 (C3), 31,7 et 26,9 (C8 & C9). RMN $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6) : δ 30,68. Anal. Calc pour $C_{31}H_{28}ClNiP$: C, 70,83 ; H, 5,37. trouvé : C, 70,61; H, 5,57.

$(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, (3). La même procédure que pour la synthèse du composé 1 a été utilisée mais en utilisant le ligand **iii** comme produit de départ. Le rendement de cette réaction est de 75%. Des cristaux uniques sont obtenus par réfrigération d'une solution d'hexane saturée. RMN 1H (C_6D_6) : δ 7,62 et 6,97 (m, PPh_3), 7,18 (d, $^3J_{H-H} = 7,7$, H7), 7,10 (t, $^3J_{H-H} = 7,4$, H6), 6,83 (t, $^3J_{H-H} = 7,4$, H5), 6,70 (H2), 6,10 (d, $^3J_{H-H} = 7,6$, H4), 3,86 et 3,69 (m, H9A et H9B), 3,42 (s, H3), 3,17 (s, Me), 2,50 et 2,25 (m, H8A et H8B). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6) : δ 134,6 (d, $^2J_{P-C} = 11,1$, *o*-C), 132,5 (d, $^1J_{P-C} = 43,0$, *i*-C), 130,3 (*p*-C), 130,0 (C7a), 128,5 (*m*-C), 126,7 (C3a), 126,6 et 126,2 (C5 & C6), 118,6 (C4), 116,9 (C7), 104,4 (d, $^2J_{P-C} = 13,2$, C1), 104,0 (C2), 70,0 (C9), 67,2 (C3), 58,4 (C10), 27,4 (C8). RMN $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6) : δ 30,66.

$(\eta^3:\eta^0\text{-}(1\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\text{-}3\text{-Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, (4). La même procédure que pour la synthèse du composé 1 a été utilisée mais en utilisant le ligand **v** comme produit de départ. Le rendement de cette réaction est de 65%. Des cristaux uniques sont obtenus par réfrigération d'une solution d'hexane saturée. RMN 1H (C_6D_6) : δ 7,73 et 6,99 (m, PPh_3 , H5 et H6), 7,55 (bs, H7), 6,68 (bs, H2), 6,54 (bs, H4), 5,98 (m, H10), 4,99 (m, H11A et H11B), 4,46 (m, H12 ou H13), 2,96 (m H12 ou H13), 2,86 (s, OMe), 2,07 (m, H9A & H9B), 0,66 (s, Si-Me), 0,65 (s, Si-Me). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6) : δ 135,6 (C10), 135,2 (d, $^2J_{P-C} = 11,1$, *o*-C), 133,5 (C7a), 131,9 (d, $^1J_{P-C} = 43,0$, *i*-C), 130,3 (*p*-C), 130,1 (C3a), 126,7 et 125,8 (C5 &

C6), 121,6 et 116,0 (C4 & C7), 113,5 (C11), 110,1 (C2), 69,6 (C13), 58,2 (OMe), 25,9 et 24,5 (C9 ou C12), -2,4 et -2,8 (C8A et C8B). Les carbones C1 et C3 n'ont pas été trouvés. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 30,65.

(1-Si(Me)₂(CH₂)₃SiH₂Ph-Ind)Ni(PPh₃)Cl, (1-SiPh). Une solution de PhSiH₃ (96 μL , 0,76 mmol) et de **1** (400 mg, 0,70 mmol) dans le benzène (80 mL) est agitée toute la nuit. L'utilisation d'éther ou de toluène ne mène pas à la formation du produit. L'évaporation presque complète du solvant (laisser environ 10 mL), suivie de l'addition d'hexane (50 mL – 100 mL), fait précipiter le produit sous forme de poudre brune. La filtration et le lavage du solide avec de l'hexane froid mènent à l'obtention du produit désiré avec des rendements de 40%. RMN ^1H (C_6D_6) : δ 7,8-7,3 (m, H6, H7, P-Ph₃, Si-Ph), 7,04 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$, H5), 6,72 (s, H2), 6,52 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$, H5), 3,65 (s, H3), 1,9-1,0 (H9, H10 et H11), 0,73 (Si-Me₂). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 134,6 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 11,1$, o-C de P-Ph₃), 134,1, 130,4 (Si-Ph), 132,5 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 43,0$, i-C), 130,1 (129,5 (C3a ou C7a), 128,8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 9,7$, m-C), 127,1 et 125,9 (C5 & C6), 121,5 et 117,6 (C4 & C7), 109,6 (C2), 72,7 (C3), 20,7, 18,37 (C9, C10 ou C11), -2,4 et -2,6 (C8A/B). Les carbones C1 et C7a n'ont pas été trouvés. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 29,28.

(IndSi(Me)₂(CH₂)₃SiHPhMe)Ni(PPh₃)Cl, (1-SiMePh). Du PhMeSiH₂ (203 μL , 1,47 mmol) est ajouté à une solution de **1** (835 mg, 1,47 mmol) dans le benzène (80 mL) et la solution est agitée deux heures avant d'être évaporée à sec. Le produit obtenu est une huile rouge-brun. L'addition d'hexane froid ne permet pas la précipitation du complexe sous forme de poudre. Le rendement n'a donc pas été déterminé. RMN ^1H (C_6D_6) : δ 7,66-6,98 (m, H6, H7, P-Ph₃, Si-Ph), 6,87 (t, $^3J_{\text{H-H}} =$

7,2, H5), 6,57 (s, H2), 6,34 (d, $^3J_{H-H} = 7,4$, H4), 4,63 (m, Si-H), 3,47 (s, H3), 1,72 (m, H10A et H10B), 1,12 (m, H9 ou H11), 0,94 (H9 ou H11), 0,65 et 0,64 (Si-Me₂), 0,26 (s, Si-Me). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (C₆D₆) : δ 134,8 (*o*-C de Si-Ph), 134,7 (d, $^2J_{P-C} = 11,8$, *o*-C de P-Ph₃), 134,4 (C7a), 132,5 (d, $^1J_{P-C} = 44,4$, *i*-C de P-Ph₃), 130,4 (*p*-C de P-Ph₃), 129,6 (C3a), 128,6 (*m*-C de Si-Ph), 128,8 (*m*-C de P-Ph₃), 127,0 et 125,9 (C5 & C6), 121,4 et 117,6 (C4 & C7), 109,5 (C2), 94,9 (d, $^2J_{P-C} = 15,3$, C1), 72,6 (C3), 20,6, 19,7 et 18,1 (C9, C10 et C11), -2,4 et -2,5 (C8A et C8B), -5,4 (C12). RMN $^{31}P\{^1H\}$ (C₆D₆) : δ 28,71.

Synthèse des complexes indényl-nickel neutres de type (L[^]Ind)Ni(PPh₃)Me

(IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂)Ni(PPh₃)Me, (1-Me). Du MeMgCl (0,175 mL d'une solution 3,0 M dans le THF) a été ajouté goutte à goutte à une solution de **1** (300 mg, 0,527 mmol) dissous dans l'éther (50 mL). Après une heure d'agitation la solution est évaporée à sec puis extraite avec de l'hexane. L'évaporation du solvant donne une pâte rouge. L'addition d'un minimum d'hexane (5 mL) et la mise au réfrigérateur pour une nuit permettent de faire précipiter une poudre rouge dans des rendements faibles d'environ 20 %. Des cristaux uniques sont obtenus par réfrigération d'une solution d'hexane saturée. RMN 1H (C₆D₆) : δ 7,54 (d, $^3J_{H-H} = 7,9$, H7), 7,35 (m, PPh₃), 7,25 (t, $^3J_{H-H} = 7,3$, H6), 7,04 (t, $^3J_{H-H} = 7,6$, H5), 6,99 (m, PPh₃), 6,81 (d, $^3J_{H-H} = 7,8$, H4), 6,38 (d, $^3J_{H-H} = 2$, H2), 5,96 (m, H10), 4,97 (m, H11A et H11B), 4,22 (s, H3), 1,95 (d, $^3J_{H-H} = 7,6$, H9A & H9B), 0,54 (s, Si-Me), 0,53 (s, Si-Me), -0,55 (d, $^3J_{H-H} = 6,0$, Ni-Me). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (C₆D₆) : δ 135,7 (C10),

134,5 (d, $^1J_{P-C} = 44,3$, *i*-C), 134,1 (d, $^2J_{P-C} = 11,4$, *o*-C), 129,9 (*p*-C), 128,2 (d, $^3J_{P-C} = 9,6$, *m*-C), 125,7 (C3a ou C7a), 124,7 (C3a ou C7a), 123,5, 122,0, 119,5 et 118,1 (C4, C5, C6 et C7), 113,3 (C11), 106,6 (C2), 82,7 (C3), 80,1 (d, $^2J_{P-C} = 12,5$, C1), 25,4 (C9), -2,00 et -2,52 (C8A et C8B), -23,5 (d, $^2J_{P-C} = 27,5$, Ni-Me). RMN $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6) : δ 48,38.

$(\eta^3:\eta^0IndSi(Me)_2(CH_2)_3SiH_2Ph)Ni(PPh_3)Me$, (1-SiPh-Me). La même procédure que pour la synthèse du composé **1-Me** a été utilisée, mais en utilisant le complexe **1-SiPh** comme produit de départ. RMN 1H (C_6D_6) : 7,60-6,99 (P-*Ph*₃), 7,45 (d, $^3J_{H-H} = 7,5$, H7), 7,25 (t, $^3J_{H-H} = 8,0$, H6), 7,03 (d, $^3J_{H-H} = 8,7$, H5), 6,87 (d, $^3J_{H-H} = 7,7$, H4), 6,35 (s, H2), 5,44 (s, Si-H), 4,20 (s, H3), 1,75 (m, H11A et H11B), 1,03 (m, H9A/B et H11A/B), 0,51 (Si-Me₂), -0,55 (d, $^2J_{P-H} = 5,9$, Ni-Me). RMN $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6) : δ 47,93

$(\eta^3:\eta^0IndSi(Me)_2(CH_2)_3SiHPhMe)Ni(PPh_3)Me$, (1-SiMePh-Me). La même procédure que pour la synthèse du composé **1-Me** a été utilisée, mais en utilisant le complexe **1-SiMePh** comme produit de départ. Le produit ne précipite toutefois pas à cause de sa trop grande solubilité. Le rendement de cette réaction n'a, par conséquent, pas été déterminé. RMN 1H (C_6D_6) : 7,65-6,95 (P-*Ph*₃, H5, H6, et H7), 6,78 (d, $^3J_{H-H} = 8,0$, H4), 6,36 (d, $^3J_{H-H} = 2,9$, H2), 4,60 (m, Si-H), 4,19 (t, $^3J_{H-H} = 2,5$, H3), 1,70 (m, H11A/B), 1,07-0,6 (m, H9A/B et H11A/B), 0,51 (Si-Me₂), 0,24 (d, $^3J_{H-H} = 3,6$, Si-Me), -0,58 (d, $^2J_{P-H} = 6,1$, Ni-Me). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6) : δ 134,7, 134,3, 130,0, 130,0, 129,4 et 128,6 (*i*-PPh₃, *m*-PPh₃, *p*-PPh₃, C de Si-*Ph*), 134,1 (d, $^2J_{P-C} = 12,2$, *o*-C), 125,7 et 124,7 (C7a et C3a), 123,4, 122,0, 119,4 et 118,1 (C4, C5, C6 et C7), 106,6 (C2), 82,6 (C3), 80,1 (d, $^2J_{P-C} = 10,7$, C1), 21,6, 19,7 et 18,1 (C9, C10 et

C11), -1,68 et -2,03 (C8A et C8B), -5,44 (C12), -23,7 (d, $^2J_{P-C} = 27,5$, Ni-Me). RMN $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6) : δ 47,59.

Synthèse des complexes indényl-nickel neutres de type $(L^{\wedge}Ind)Ni(PCy_3)Cl$

$(\eta^3:\eta^0\text{-IndSi(Me)}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)Ni(PCy_3)Cl$, (1- PCy_3). De la PCy_3 (120 mg, 0,44 mmol) et du composé 1 (250 mg, 0,44 mmol) sont dissous dans l'éther (40 mL) puis agités deux heures. La solution rouge vif est ensuite filtrée et le solvant évaporé à sec. Un minimum d'hexane (5 mL) est ensuite ajouté au produit huileux obtenu et le tout est laissé au réfrigérateur toute la nuit pour faire précipiter le produit. La filtration à froid permet d'obtenir un solide rouge en petite quantité (rendement d'environ 25 %) Des cristaux uniques sont obtenus par réfrigération d'une solution d'hexane saturée en complexe. RMN 1H (C_6D_6) : δ 7,33 (d, $^3J_{H-H} = 8,1$, H4 ou H7), 7,07 et 6,89 (m, H5, H6 et H4/H7), 6,57 (d, $^3J_{H-H} = 2,5$, H2), 6,00 (m, H10), 5,03 (d, $^3J_{H-H} = 17,0$, H11A), 4,99 (d, $^3J_{H-H} = 10,0$, H11B), 4,33 (d, $^3J_{H-H} = 3,1$, H3), 2,12-2,00 (dq, H9A & H9B), 1,98-1,10 (P-Cy3), 0,66 (s, Si-Me), 0,65 (s, Si-Me). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6) : δ 136,5 (C3a ou C7a), 135,7 (C10), 132,6 (C3a ou C7a), 126,8, 124,4, 121,5 et 119,4 (C4, C5, C6, et C7), 113,4 (C11), 109,4 (C2), 90,7 (d, $^2J_{P-C} = 12,5$, C1), 64,9 (C3), 34,9 (d, $^1J_{P-C} = 19,4$, C_{ipso}), 30,1 (C_{meta}), 27,8 (d, $^2J_{P-C} = 11,1$, C_{ortho}), 26,7 (C_{para}), 24,7 (C9), -2,6 et -2,8 (C8A et C8B). RMN $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6) : δ 34,34. Anal. Calc. pour $C_{32}H_{50}ClNiPSi$: C, 65,38; H, 8,57. trouvé: C, 66,14; H, 8,84.

$(\eta^3:\eta^0\text{-Ind(CH}_2)_2\text{OMe})Ni(PCy_3)Cl$, (3- PCy_3). La même procédure que pour la synthèse du composé 1- PCy_3 a été utilisé, mais en utilisant le complexe 3

comme produit de départ. Le produit final est toutefois beaucoup moins soluble dans l'hexane. Le rendement de cette réaction est d'environ 60%. RMN ^1H (C_6D_6) : δ 7,28, 7,01 (s, H4/H7, H5/H6), 6,85 (s, H2), 4,29 (s, H3), 3,99 (m, H9A ou H9B), 3,81 (m, H9A ou H9B), 3,32 (s, O-Me), 2,58 (m, H8A ou H8B), 2,38 (m, H8A ou H8B), 2,06-1,22 (m, PCy_3). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 132,3 (C3a ou C7a), 130,3 (C3a ou C7a), 127,6, 126,4, 124,7, 118,6 (C4, C5, C6, et C7), 103,8 (C2), 101,3 (d, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 12,5$, C1), 70,3 (C9), 59,2 (C3), 58,3 (C10), 35,2 (d, $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 19,4$, C_{ipso}), 30,1 (d, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 7,6$, C_{ortho}), 27,9 (d, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 4,9$, C_{meta}), 27,8 (d, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 4,9$, C_{meta}), 27,2 (C8), 26,7 (C_{para}). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 37,62.

Synthèse des complexes indényl-nickel cationiques chélates de type $[(\eta^3:\eta^2\text{-L}^{\wedge}\text{Ind})\text{Ni}(\text{PR}_3)]^+$

$[(\eta^3:\eta^2\text{-IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+\text{BF}_4^-$, (1a). Le composé 1 (100 mg, 0,175 mmol) et du AgBF_4 (34 mg, 0,175 mmol) sont dissous dans le CH_2Cl_2 (20 mL), puis agités par ultrasons pour 20 minutes. La solution passe du rouge vif à brun terre lors de la formation du cation. Après filtration, le produit est précipité avec de l'hexane (20 mL) sous forme de poudre brune et lavé avec de l' Et_2O (50%). Les essais de cristallisation de ce produit ont tous mené à la formation du composé 6. RMN ^1H (CDCl_3) : δ 7,52-7,20 (m, PPh_3 , H7, H6, H5 et H2), 6,56 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,6$, H4), 5,48 (s, H3), 5,40 (m, H10), 3,90 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 16,2$, H11A), 3,18 (t, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,1$, H11B), 2,52 (dd, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 6,9$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 12,1$, H9A ou H9B), 1,86 (dd, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 4,5$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 12,5$, H9A ou H9B), 0,70 (s, Si-Me), 0,60 (s, Si-Me). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) : δ

133,3 (d, $^2J_{P-C} = 10,7$, *o*-C), 132,1 (*p*-C), 131,0 et 129,8 (C5 & C6), 129,5 (d, $^2J_{P-C} = 10,7$, *m*-C), 127,8 (d, $^1J_{P-C} = 47,0$, *i*-C), 126,9 (C7a), 122,1 (C3a), 121,4 et 121,3 (C4 & C7), 110,5 et 110,0 (C10 & C2), 104,5 (d, $^2J_{P-C} = 8,8$, C1), 91,6 (C3), 75,0 (C11), 26,3 (C9), -0,18 et -2,68 (C8A & C8B). RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CDCl₃) : δ 33,70. Anal. Calc. pour C₃₂H₃₂ClNiPSi : C, 61,88; H, 5,19. trouvé: C, 60,84; H, 5,04.

$[(\eta^3:\eta^2\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+\text{BF}_4^-$, (2a). La même procédure que pour la synthèse du composé 1a a été utilisée, mais en utilisant le complexe 2 comme produit de départ. Le rendement de cette réaction est d'environ 45%. Des cristaux uniques ont été obtenus par recristallisation répétée dans CH₂Cl₂/Et₂O. RMN 1H (CDCl₃) : δ 7,69 (d, $^3J_{H-H} = 7,1$, H7), 7,60-7,01 (m, PPh₃, H2, H5 et H6), 6,52 (d, $^3J_{H-H} = 7,1$, H4), 5,63 (s, H3), 5,48 (m, H10), 4,05 (d, $^3J_{H-H} = 16,1$, H11A), 3,09 (t, $^3J_{H-H} = 7,1$, H11B), 2,54 et 2,05 (m, H8A, H8B & H9A, H9B). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CDCl₃) : δ 133,3 (d, $^2J_{P-C} = 11,1$, *o*-C), 131,8 (*p*-C), 129,5 (d, $^3J_{P-C} = 13,2$, *m*-C), 128,3 (d, $^1J_{P-C} = 46,5$, *i*-C), 120,3 (C4), 119,5 (C7), 114,7 (d, $^2J_{P-C} = 10,4$, C1), 112,3 (C10), 105,5 (C2), 92,2 (C3), 71,8 (C11), 36,5 et 21,9 (C8 & C9). RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CDCl₃) : δ 33,66. Anal. Calc. pour C₃₁H₃₀BF₄NiP·H₂O : C, 62,57; H, 5,08. trouvé: C, 62,41; H, 5,10.

$[(\eta^3:\eta^2\text{-1-(CH}_2)_2\text{OMe-3-Si(Me)}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{-Ind)Ni}(\text{PPh}_3)]^+\text{BF}_4^-$, (4a).

La même procédure que pour la synthèse du composé 1a a été utilisée, mais en utilisant le complexe 4 comme produit de départ. Le rendement de cette réaction est d'environ 50%. RMN 1H (CDCl₃) : δ 7,71 et 7,20 (m, PPh₃, H2, H5, H6 et H7), 6,53 (d, $^3J_{H-H} = 7,7$, H4), 5,33 (m, H10), 3,98 (d, $^3J_{H-H} = 16,2$, H11A), 3,35 (H13), 3,15 (s, O-Me), 3,00 (t, $^3J_{H-H} = 7,5$, H11B), 2,63 (dd, $^2J_{H-H} = 6,8$, $^3J_{H-H} = 12,8$, H9A ou

H9B), 1,78 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 16,2$, H12A ou H12B), 1,73 (m, H9A ou H9B), 1,25 (m, H12A ou H12B), 0,66 et 0,65 (s, Si-Me). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : δ 133,8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 11,1$, *o*-C), 131,9 (*p*-C), 131,2 (C10), 130,5 (C2), 129,5 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 10,4$, *m*-C), 128,3 (C7a), 126,4 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 45,8$, *i*-C), 122,1 et 120,2 (C5 et C6), 111,02 (C3a), 110,4 et 107,6 (C4 & C7), 97,8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8,3$, C1), 72,7 et 69,9 (C11 et C13), 58,6 (C14), 53,6 (C3), 26,5 et 25,6 (C9 et C12), 0,5 et -1,2 (C8A et C8B). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 36,83.

$[(\eta^3:\eta^2\text{-IndSi(Me)}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{Ni(PCy}_3)]^+\text{BF}_4^-$, (**1-PCy₃a**). La même procédure que pour la synthèse du composé **1a** a été utilisée, mais en utilisant le complexe **1-PCy₃** comme produit de départ. Le rendement de cette réaction est d'environ 50%. RMN ^1H (CDCl_3) : δ 7,6-7,2 (H4, H5, H6 et H7), 6,97 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1,9$, H2), 6,34 (s, H3), 5,74 (m, H10), 3,80 (m, H11A ou H11B), 3,68 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 16,6$, H11A ou 11B), 2,32 (dd, , $^2J_{\text{H-H}} = 6,2$, $^3J_{\text{H-H}} = 14,9$ H9A ou H9B), 2,10 (dd, , $^2J_{\text{H-H}} = 6,7$, $^3J_{\text{H-H}} = 14,7$ H9A ou H9B), 2,0-1,20 (m, PCy₃), 0,71 (s, Si-Me), 0,54 (s, Si-Me). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : δ 32,76.

Synthèse des complexes indényl-nickel cationiques bis-phosphine de type $[(\eta^3:\eta^0\text{-L}^{\wedge}\text{Ind})\text{Ni}(\text{PR}_3)_2]^+$

$[(\eta^3:\eta^0\text{-IndSi(Me)}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$, (**1b**). Le composé **1b** n'est observé que par spectroscopie, suite à l'addition de 1 éq. de PPh₃ au complexe **1a** dissous dans le CD_2Cl_2 . Tenter d'isoler ce produit mène toujours à la décomposition du complexe. RMN ^1H (CD_2Cl_2) 303 K : δ 7,8-6,6 (m, *P-Ph*₃, H2,

H4, H5, H6 et H7), 5,40 (m, H10), 5,08 (s, H3), 4,66 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 10,0$, H11B), 4,54 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 16,7$, H11A), 1,35 (m, H9A & H9B), 0,07 (s, Si-Me), -0,37 (s, Si-Me). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) à 188 K : δ 33,2 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 31,3$, P1), 29,0 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 31,8$, P2),

$[(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BPh}_4^-$, (**2b**). Le composé **2** (70 mg, 0,133 mmol), de la PPh_3 (35 mg, 0,133 mmol) et du NaBPh_4 (0,320 mg, 0,932 mmol) sont dissous dans le CH_2Cl_2 , puis agités pendant deux heures. Après filtration, le produit est précipité avec de l'hexane, puis lavé avec de l' Et_2O pour donner une poudre brun-beige dans des rendements de 70%. Des cristaux uniques sont obtenus par recristallisations multiples dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. RMN ^1H (CD_2Cl_2) : δ 7,50-6,91 (m, *P-Ph*₃, *B-Ph*₄, H5 et H6), 6,56 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,0$, H2), 6,30 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$, H4 ou H7), 6,05 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$, H4 ou H7), 5,55 (m, H10), 4,98 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,4$, H3), 4,86 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 10,1$, H11B), 4,75 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 17,1$, H11A), 2,15-2,00 (m, H9A & H9B), 1,48 (m, H8A ou H8B) et 1,26 (m, H8A ou H8B). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) : δ 163,9 (multiplet de 4 lignes, $^1J_{\text{B-C}} = 49,0$ *i-C* de BPh_4), 136,5 (C10), 136,0 (*m-C* de BPh_4), 133,7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,9$, *o-C* de $\text{Ph}_3\text{P}(1)$), 133,5 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 11,2$, *o-C* de $\text{Ph}_3\text{P}(2)$), 131,3 et 130,7 (*p-C* des deux PPh_3), 130,3 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 46,6$, *i-PPh*₃), 129,1 à 128,3 (*m-C* des deux PPh_3 , C5 et C6), 125,6 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 2,3$, *o-C* de BPh_4), 124,2 et 122,8 (C3a & C7a), 121,7 (*p-C* de BPh_4), 119,6 et 119,4 (C4 & C7), 115,8 (C11), 105,8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,1$, C1), 104,3 (C2), 83,1 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 9,2$, C3), 32,5 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,5$, C8), 25,83 (C9). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) : δ 35,4 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 26,7$, P1), 32,2 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 26,5$, P2), Anal. Calc. pour $\text{C}_{73}\text{H}_{63}\text{BNiP}_2$: C, 81,81; H, 5,93. trouvé: C, 80,56; H, 5,78.

$[(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BPh}_4^-$, (**3b**). La même procédure que pour la synthèse du composé **2b** a été utilisée, mais en utilisant le complexe **3** comme

produit de départ. Le rendement de cette réaction est d'environ 80%. Des cristaux uniques sont obtenus par recristallisations multiples dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. RMN ^1H (CDCl_3) : δ 7,46-6,87 (m, P- Ph_3 , B- Ph_4 , H5 and H6), 6,50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2,9$, H2), 6,25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$, H4 or H7), 6,01 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$, H4 or H7), 4,88 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3,0$, H3), 3,45 (m, H9A et H9B), 3,14 (s, O- Me), 1,63 et 1,25 (m, H8A et H8B). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : δ 165,2-163,7 (q, $^1J_{\text{B-C}} = i\text{-BPh}_4$), 139,0, 136,5, 134,0, 133,5, 131,4, 130,5, 128,8, 127,5, 125,6, 121,7, (C2, C3a, C5, C6, C7a, $\text{Ph}_3\text{P}(1)$, $\text{Ph}_3\text{P}(2)$, B- Ph_4), 119,4 et 119,6 (C4 et C7), 103,3 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8,3$, C1), 83,7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 11,1$, C3), 69,9 (C9) et 58,8 (C10), 26,9 (C8). Plusieurs signaux sont difficilement assignables dans la zone aromatique. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : δ 35,7 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 26,7$, P1), 31,8 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 26,7$, P2).

Synthèse d'autres complexes indényl-nickel



L'addition d'un éq. de CH_3CN au composé **1a** dissout dans le CD_2Cl_2 mène à la formation du produit. RMN ^1H (CD_2Cl_2) : δ 7,6-7,3 (m, PPh_3 , H7, H6), 7,10 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6,1$, H5), 6,50 (s, H2), 6,27 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,4$, H4), 5,85 (m, H10), 4,93 (m, H11A/H11B), 4,40 (s, H3), 1,90 (s, H9A et H9B), 0,42 (s, Si- Me), 0,39 (s, Si- Me). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) : δ 34,2.

(IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂)₂Ni, (5). Une solution d'IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂ (300 mg, 1,40 mmol) et du *n*-BuLi (0,62 mL d'une solution 2,5M) dans le THF (30 mL) est agitée toute la nuit, puis transférée goutte à goutte sur une solution de

Ni(acac)₂ (180 mg, 0,7 mmol) dans le THF (30 mL). Le mélange rouge obtenu est agité une heure, évaporé à sec, puis extrait avec du benzène. L'évaporation du solvant donne une huile rouge vif. L'addition d'un minimum d'hexane (5 mL) et la réfrigération de cette solution mènent à la précipitation d'une poudre rouge dans de faibles rendements d'environ 10-15%. Des cristaux uniques sont obtenus par cristallisation dans l'hexane froid. RMN ¹H (C₆D₆) : δ 7,18 (d, ³J_{H-H} = 2,9, H2), 6,45 (m, H4-H7), 5,80 (m, H10), 5,31 (d, ³J_{H-H} = 2,6, H3), 4,96 (d, ³J_{H-H} = 12,4, H11A et H11B), 1,69 (d, ³J_{H-H} = 8,1, H9A et H9B), 0,20 (s, Si-Me), 0,16 (s, Si-Me). RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆) : δ 138,2 et 137,4 (C3a ou C7a), 135,0 (C10), 118,3, 117,5, 113,8 et 113,2 (C4, C5, C6 et C7), 113,7 (C11), 113,2 (C2), 71,6 (C3), 24,1 (C9), -2,25 et -3,18 (C8A et C8B). Le carbone C1 n'a pas été trouvé.

[(η³-Allyl)Ni(PPh₃)₂]⁺BF₄⁻, (6). Des cristaux uniques sont obtenus par cristallisation de **1a** dans CH₂Cl₂/Et₂O. RMN ¹H (C₆D₆) : δ 7,30 (m, PPh₃), 5,75 (m, H2), 3,83 (m, H syn ou anti), 3,17 (m, H syn ou anti). RMN ³¹P{¹H} (C₆D₆) : δ 26,66. Anal. Calc. pour C₃₉H₃₅BF₄NiP₂ : C, 65,87; H, 4,96. trouvé: C, 65,64; H, 5,02.

Procédure générale pour la catalyse de la polymérisation du styrène. Les réactions de polymérisation ont été effectuées en agitant un mélange de catalyseur (1 ou 1a ; environ 10 mg, 0,0175 mmol) et un large excès de styrène pour une certaine période de temps à différentes températures. L'évaporation des volatiles et la précipitation du polymère avec de l'EtOH permettent l'isolation d'un solide gris-blanc. Le produit a été caractérisé par RMN et par analyse GPC. Les poids moléculaires des différents polymères ont été vérifiés par comparaison avec un standard de polystyrène.

Procédure générale pour la catalyse de l'hydrosilylation du styrène. La plupart des essais ont été effectués dans des tubes RMN contenant 0,8 mL de C₆D₆, du catalyseur (0,0175 mmol), du styrène (1,75 mmol) et du silane (1,75 mmol); du NaBPh₄ (0,17 mmol) fut ajouté pour certains essais. L'agitation s'est faite par ultrasons pour la période de temps voulu. Les rendements ont été calculés en comparant les spectres RMN du produit obtenu à une courbe de calibration préalablement effectuée de la façon suivante. Du produit d'hydrosilylation pur est obtenu d'une réaction sur grande échelle et utilisé pour faire un mélange réactif : produit avec le styrène et le phénylsilane dans des proportions de 5-95%. Les spectres ¹H de ces solutions sont ensuite enregistrés pour faire un graphique de l'intégration de chaque produit en fonction de leurs concentrations respectives. Les résultats obtenus suivent une fonction Lorentzienne qui permet la détermination du rendement dans un intervalle de 5%-95% et avec une erreur approximative de 5%.⁴⁵

Références :

-
- ¹ (a) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169 (b) Britovesek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 429 (c) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283
- ² Jardine, F.H. *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, *28*, 63
- ³ Ford, P.C. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 31
- ⁴ Pruet, R.L. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 196
- ⁵ Parshall, G.W. *Homogeneous Catalysis*, Wiley : New-York, 1980
- ⁶ (a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Lett.* **1981**, 879 (b) Miyaura, N.; Suginome, H.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 127
- ⁷ Keim, W et al. (Shell Dev.) US patents 3 635 937, 3 686 159, 3 644 563 et 3 647 914, 1972
- ⁸ (a) Wang, C.; Friedrich, S.; Younkin, T. R.; Li, R. T.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; Day, M. W. *Organometallics* **1998**, *17*, 3149 (b) Younkin, T.R.; Connor, E.F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A. *Science*, **2000**, *287*, 460
- ⁹ Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414
- ¹⁰ (a) Hart-Davis, A. J.; Mawby, R. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2403 (b) White, C.; Mawby, R. *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 261 (c) White, C.; Mawby, R.; Hart-Davis, A. *J. ibid*, **1970**, *4*, 441
- ¹¹ Rerek, M. E.; Ji, L.-N.; Basolo, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1208
- ¹² Curnow, O. J.; Fern, G. M.; Hamilton, M. L.; Jenkins, E. M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1897
- ¹³ Merola, J.S.; Kacmarcik, R.T.; Engen, D.V. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 329
- ¹⁴ Köhler, F.H. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 570
- ¹⁵ Baker, R.T.; Tulip T.H. *Organometallics* **1986**, *5*, 839
- ¹⁶ Westcott, S.A.; Kakkar, A.K.; Stringer, G.; Taylor, N.J.; Marder, T.B. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 777
- ¹⁷ Zargarian, D. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 157
- ¹⁸ Huber, T. A.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 4762

-
- ¹⁹ Huber, T. A.; Bayrakdarian, M.; Dion, S.; Dubuc, I.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 5811
- ²⁰ (a) Dubois, M.-A.; Wang, R.; Zargarian, D.; Tian, J.; Vollmerhaus, R.; Li, Z.; Collins, S. *Organometallics* **2001**, *20*, 663 (b) Wang, R.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 5548 (c) Dubuc, I.; Dubois, M.-A.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 30 (d) Fontaine, F.-G.; Kadkhodazadeh, T.; Zargarian, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1253 (e) Vollmerhaus, R.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 4762
- ²¹ Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 3811
- ²² Fontaine, F.-G.; Nguyen, R.-V.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1299
- ²³ Wang, R.; Groux, L. F.; Zargarian, D. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *660*, 98
- ²⁴ Wang, R.; Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5531
- ²⁵ (a) Groux, L. F.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D.; Vollmerhaus, R. *Organometallics* **2000**, *19*, 1507 (b) Groux, L. F.; Zargarian, D.; Simon, L. C.; Soares, J. B. P. *Organometallics* **2003**, *193*, 51 (c) Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 3124 (d) Groux, L. F.; Zargarian, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *22*, 4759
- ²⁶ Jeffrey, J. C.; Rauchfuss, T. B. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658
- ²⁷ Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 353
- ²⁸ Espinet, P.; Soulantica, K. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193*, 499
- ²⁹ Lehmkuhl, H.; Näser, J.; Mehler, G.; Keil, T.; Danowski, F.; Benn, R.; Mynott, R.; Schroth, G.; Gabor, B.; Krüger, C.; Betz, P. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 441
- ³⁰ Fontaine, F.-G. Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2002
- ³¹ La synthèse du ligand $\text{Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ est décrite dans les références (a) et (b), tandis que la référence (c) décrit la synthèse de $\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. (a) de Armas, J.; Kolis, S.P.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5977 (b) Ready, T.E.; Chien, J.C.W.; Rausch, M.D. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 11 (c) Cano, J.; Gomez-Sal, P.; Heinz, G.; Royo, P. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 15

-
- ³² La synthèse du ligand $\text{Ind}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ est décrite dans la référence Xie, M.-H.; Hao, X.-S.; Ma, H.-Z.; Hu, J.-P. *Hecheng Huaxue* **2000**, *8*, 191
- ³³ (a) Dubois, M.-A. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, 1998 (b) Groux, L. F. Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2003
- ³⁴ Huber, T.A.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1995**, *14*, 4997
- ³⁵ Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, C. M.; Salcedo, I.; Valerga, P.; Costa, S. I.; Silva, L. C. Gomes, P. T. *Organometallics*, **2004**, *23*, 3139
- ³⁶ Collman, J. P. *Principales and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Stanford University, **1987**, 69
- ³⁷ Wang, B.; Zhu, B.; Xu, S.; Zhou, X. *Organometallics* **2003**, *22*, 4842
- ³⁸ (a) Zachmanoglou, C.E.; Docrat, A.; Bridgewater, B.M.; Parkin, G.; Brandow, C.G.; Bercaw, J.E.; Jardine, C.N.; Lyall, M.; Green, J.C.; Keister, J.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9525 (b) Langmaier, J.; Samec, Z.; Varga, V.; Horacek, M.; Choukroun, R.; Mach, K. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 323
- ³⁹ Les seuls composés bis-indényl-nickel trouvés dans la littérature sont dans les références suivantes (a) Fritz, H. P.; Köhler, F. H.; Schwarzhans, K. E. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 449 (b) Babkina, O. N.; Bazhenova, T. A.; Bravaya, N. M.; Strelets, V. V.; Antipin, M. Yu.; Lysenko, K. A. *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya* **1996**, *6*, 1529 (c) Schumann, H.; Stenzel, O.; Dechert, S.; Halterman, R. L. *Organometallics* **2001**, *20*, 1983
- ⁴⁰ Brady, E. D.; Overby, J. S.; Meredith, M. B.; Mussman, A. B.; Cohn, M.A.; Hanusa, T. P.; Yee, G. T.; Pink, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9556
- ⁴¹ Calhorda, M. J.; Veiros, L. F. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 197
- ⁴² Sun, H. M.; Shao, Q.; Hu, D. M.; Li, W. F.; Shen, Q.; Zhang, Y. *Organometallics* **2005**, *24*, 331
- ⁴³ Sylvain Boucher a synthétisé le composé $\text{IndNi}(\text{PPh}_3)\text{SiCl}_3$ en additionnant 1 éq. de PPh_3 et 2 éq. de HSiCl_3 à du $(\text{Ind})_2\text{Ni}$, travaux non publiés.
- ⁴⁴ (a) Sun, H.; Li, W.; Han, X.; Shen, Q.; Zhang, Y. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 132 (b) Wu, S.-Z.; Lu, S.-W. *Chinese J. of Chem.* **2003**, *21*, 372
- ⁴⁵ Chen, Y.; Sui-Seng, C.; Boucher, S.; Zargarian D. *Organometallics* **2005**, *24*, 149

-
- ⁴⁶ Castro, B.; Neibecker, D. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, C-39
- ⁴⁷ Lehmkuhl, H.; Keil, T.; Benn, R.; Rufinska, A.; Krüger, C.; Poplawska, J.; Bellenbaum, M. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1931
- ⁴⁸ Lehmkuhl, H.; Naydowski, C.; Benn, R.; Rufinska, A.; Schroth, G.; Mynott, R.; Krüger, C. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1931
- ⁴⁹ Battiste, M. A.; Griggs Jr, B. G.; Sackett, D.; Coxon, J. M.; Steel, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 437
- ⁵⁰ Krüger, C.; Tsang, Y.-H. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, 387
- ⁵¹ Zocchi, M.; Albinati, A. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, C40
- ⁵² Wang, R. Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2003
- ⁵³ (a) Weissermel, K.; Arpe, H. *J. Industrial Organic Chemistry*; Verlag Chemie: Berlin, 1978 (b) Wender, I.; Pino, P. Eds.; Wiley: New-York, *Organic Synthesis with Metal Carbonyls*; 1968, Vol. 1 et 1977, vol. 2
- ⁵⁴ Tamao, K. *Oxidative Cleavage of the silicon-carbon bond : Development, Mechanism, Scope and Limitations, In Advances in Silicon Chemistry*, Larson, G. L. Ed, JAI Press : Greenwich, CT, 1996; Vol. 3, p. 1-61
- ⁵⁵ (a) Ojima, I. *In the Chemistry of Organosilicon Compounds*; Patai, S; Rappoport, Z. Eds.; John Wiley: Chichester, 1989; p. 1479 (b) Marciniak, B. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; Pergason Press : Oxford, 1991; Vol. 8, p. 763 (c) Hayashi, T. *In Comprehensive Asymmetric Catalysis*; Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A; Yamamoto, H. Eds. Springer, Berlin, 1999; Chapter 7 (d) Nishiyama, H. *ibid.* Chapitre 6
- ⁵⁶ Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16
- ⁵⁷ (a) Kumada, M.; Kiso, Y.; Umeno, M. *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1970**, *10*, 611 (b) Bennett, E. W.; Orenski, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 137
- ⁵⁸ Kiso, Y.; Kumada, M.; Tamao, K.; Umeno, M. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 297
- ⁵⁹ Boucher, S. travaux non publiés, Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) du composé $\text{IndNi}(\text{PPh}_3)\text{SiCl}_3$ montre un singulet à 49 ppm.

⁶⁰ Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, 2^o edition, New-York, 1970, p.113

⁶¹ Kiso, Y.; Tamao, K.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 76, 95

Annexe

Table des matières

A-1	Données cristallographiques pour $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (1).....	1
A-2	Données cristallographiques pour $(\text{Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (2).....	9
A-3	Données cristallographiques pour $(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (3).....	16
A-4	Données cristallographiques pour $(\eta^3:\eta^0\text{-}(1\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\text{-}3\text{-Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (4).....	24
A-5	Données cristallographiques pour $(\text{IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Ni}$ (5).....	30
A-6	Données cristallographiques pour $[(\eta^3:\eta^2\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ (2a)..	39
A-7	Données cristallographiques pour $[(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (2b)	55
A-8	Données cristallographiques pour $[(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (3b).....	63
A-9	Données cristallographiques pour $(\eta^3:\eta^0\text{-IndSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PCy}_3)\text{Cl}$ (1-PCy₃).....	74
A-10	Données cristallographiques pour $[(\eta^3\text{-Allyl})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (6).....	81

A-1 Données cristallographiques pour (IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂)Ni(PPh₃)Cl (1)

Empirical formula	C ₃₂ H ₃₂ Cl Ni P Si
Formula weight	569.80
Temperature	203 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 28.763 (9) Å α = 90° b = 10.667 (10) Å β = 97.44 (3)° c = 19.103 (11) Å γ = 90°
Volume	5812 (7) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.302 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.875 mm ⁻¹
F(000)	2384
Crystal size	0.56 x 0.21 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.43 to 25.98°
Index ranges	-35 ≤ h ≤ 35, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	58362
Independent reflections	5684 [R _{int} = 0.070]
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.9500 and 0.6400
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5684 / 12 / 340
Goodness-of-fit on F ²	0.679
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0445, wR ₂ = 0.1163
R indices (all data)	R ₁ = 0.1620, wR ₂ = 0.1609
Extinction coefficient	0.00264 (15)
Largest diff. peak and hole	0.482 and -0.414 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₃₂ H₃₂ Cl Ni P Si.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Ni	1	3013 (1)	311 (1)	6544 (1)	29 (1)
Cl	1	2989 (1)	-1560 (2)	7012 (1)	45 (1)
P	1	3771 (1)	485 (2)	6687 (1)	27 (1)
C(1)	1	2283 (2)	556 (7)	6275 (3)	29 (2)
C(2)	1	2512 (2)	1686 (6)	6483 (3)	31 (2)
C(3)	1	2839 (2)	1953 (6)	6025 (3)	32 (2)
C(3A)	1	2763 (2)	1111 (7)	5421 (3)	32 (2)
C(4)	1	2963 (2)	1030 (8)	4801 (4)	43 (2)
C(5)	1	2823 (3)	68 (8)	4340 (4)	49 (2)
C(6)	1	2489 (3)	-807 (8)	4490 (4)	50 (2)
C(7)	1	2291 (2)	-742 (7)	5099 (4)	40 (2)
C(7A)	1	2417 (2)	239 (7)	5580 (3)	30 (2)
C(21)	1	4011 (2)	1774 (6)	6201 (3)	26 (2)
C(22)	1	4194 (2)	1568 (8)	5580 (3)	36 (2)
C(23)	1	4344 (3)	2556 (8)	5193 (4)	47 (2)
C(24)	1	4315 (3)	3764 (8)	5434 (4)	53 (2)
C(25)	1	4133 (3)	3978 (8)	6051 (4)	56 (2)
C(26)	1	3977 (2)	3008 (7)	6431 (4)	38 (2)
C(31)	1	4072 (2)	-875 (6)	6383 (3)	29 (2)
C(32)	1	3850 (3)	-1647 (7)	5863 (4)	40 (2)
C(33)	1	4089 (3)	-2613 (8)	5589 (4)	53 (2)
C(34)	1	4549 (3)	-2836 (7)	5826 (5)	53 (2)
C(35)	1	4775 (3)	-2097 (8)	6344 (5)	54 (2)
C(36)	1	4541 (3)	-1120 (8)	6621 (4)	45 (2)
C(41)	1	4045 (2)	694 (6)	7603 (3)	29 (2)
C(42)	1	3860 (3)	38 (7)	8130 (4)	45 (2)
C(43)	1	4055 (3)	131 (9)	8828 (4)	60 (3)
C(44)	1	4435 (3)	901 (9)	9003 (4)	54 (2)
C(45)	1	4622 (3)	1571 (8)	8496 (4)	50 (2)
C(46)	1	4429 (2)	1474 (7)	7801 (4)	40 (2)
Si	1	1816 (1)	-144 (2)	6757 (1)	37 (1)
C(8A)	1	1982 (3)	33 (7)	7724 (3)	45 (2)
C(8B)	1	1691 (3)	-1806 (8)	6522 (4)	56 (2)
C(9A)	0.34	1292 (8)	840 (40)	6420 (20)	70 (20)
C(10A)	0.34	870 (8)	390 (30)	6731 (13)	37 (6)
C(11A)	0.34	711 (11)	880 (30)	7280 (14)	85 (11)
C(9B)	0.26	1247 (6)	540 (30)	6351 (15)	23 (9)
C(10B)	0.26	789 (12)	0 (40)	6510 (20)	96 (18)
C(11B)	0.26	583 (11)	330 (40)	7051 (17)	49 (9)
C(9C)	0.40	1297 (6)	980 (20)	6570 (15)	34 (8)
C(10C)	0.40	884 (8)	760 (30)	6961 (13)	79 (9)
C(11C)	0.40	530 (9)	40 (30)	6722 (17)	114 (12)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C32 H32 Cl Ni P Si.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
H(2)	1	2443	2223	6880	37
H(3)	1	3040	2710	6052	38
H(4)	1	3189	1615	4698	51
H(5)	1	2955	1	3916	59
H(6)	1	2400	-1452	4165	61
H(7)	1	2071	-1348	5198	48
H(22)	1	4217	744	5415	43
H(23)	1	4465	2400	4768	57
H(24)	1	4418	4437	5178	64
H(25)	1	4115	4804	6218	67
H(26)	1	3847	3176	6848	46
H(32)	1	3532	-1512	5693	48
H(33)	1	3932	-3126	5235	63
H(34)	1	4710	-3493	5633	64
H(35)	1	5091	-2252	6514	65
H(36)	1	4701	-613	6976	54
H(42)	1	3597	-478	8010	55
H(43)	1	3930	-328	9179	72
H(44)	1	4569	967	9477	65
H(45)	1	4881	2098	8623	59
H(46)	1	4557	1940	7454	48
H(8AA)	1	2031	913	7838	68
H(8AB)	1	2269	-430	7870	68
H(8AC)	1	1733	-292	7969	68
H(8BA)	1	1473	-2144	6822	84
H(8BB)	1	1980	-2283	6590	84
H(8BC)	1	1553	-1860	6032	84
H(9A)	0.34	1354	1722	6556	85
H(9B)	0.34	1234	797	5907	85
H(10A)	0.34	706	-297	6511	44
H(11A)	0.34	864	1564	7514	102
H(11B)	0.34	442	537	7442	102
H(9C)	0.26	1249	1426	6481	27
H(9D)	0.26	1244	503	5837	27
H(10B)	0.26	643	-613	6202	115
H(11C)	0.26	720	937	7368	58
H(11D)	0.26	296	-43	7123	58
H(9E)	0.40	1412	1831	6677	41
H(9F)	0.40	1187	946	6063	41
H(10C)	0.40	880	1154	7399	95
H(11E)	0.40	526	-372	6285	137
H(11F)	0.40	279	-72	6987	137

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C32 H32 Cl Ni P Si.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	27(1)	25(1)	34(1)	6(1)	1(1)	-1(1)
Cl	44(1)	31(1)	60(1)	16(1)	6(1)	-2(1)
P	28(1)	26(1)	26(1)	3(1)	1(1)	1(1)
C(1)	23(4)	33(5)	29(4)	5(3)	-4(3)	3(3)
C(2)	35(4)	22(4)	36(4)	-1(3)	4(3)	10(3)
C(3)	30(4)	23(4)	40(4)	12(3)	0(3)	3(3)
C(3A)	33(4)	32(4)	28(4)	10(3)	-2(3)	4(3)
C(4)	39(5)	52(6)	37(5)	18(4)	3(4)	4(4)
C(5)	54(5)	70(7)	25(4)	7(4)	11(4)	8(5)
C(6)	67(6)	50(6)	33(5)	-8(4)	0(4)	10(5)
C(7)	36(4)	43(5)	40(5)	-3(4)	-1(4)	-4(4)
C(7A)	29(4)	30(4)	28(4)	3(4)	-3(3)	5(4)
C(21)	24(4)	26(4)	27(4)	3(3)	-2(3)	-6(3)
C(22)	37(4)	43(5)	27(4)	-4(4)	-3(3)	0(4)
C(23)	59(5)	56(6)	27(4)	9(4)	6(4)	-11(5)
C(24)	60(6)	40(6)	57(6)	13(5)	3(5)	-21(5)
C(25)	77(7)	31(5)	60(6)	2(5)	15(5)	-12(5)
C(26)	42(5)	37(5)	38(4)	-7(4)	13(4)	-2(4)
C(31)	38(4)	25(4)	23(4)	5(3)	9(3)	3(3)
C(32)	35(4)	40(5)	44(5)	-8(4)	1(4)	2(4)
C(33)	66(6)	37(5)	57(6)	-14(4)	14(5)	-12(5)
C(34)	53(6)	28(5)	83(7)	-6(5)	29(5)	4(4)
C(35)	36(5)	49(6)	76(6)	-3(5)	7(4)	14(4)
C(36)	36(5)	45(5)	53(5)	-1(4)	0(4)	1(4)
C(41)	29(4)	33(5)	26(4)	2(3)	4(3)	11(3)
C(42)	43(4)	51(6)	38(4)	6(4)	-6(4)	-5(4)
C(43)	65(6)	87(8)	28(4)	15(5)	-1(4)	5(6)
C(44)	46(5)	83(7)	30(5)	-7(5)	-8(4)	13(5)
C(45)	33(5)	71(7)	42(5)	-15(5)	-3(4)	-2(5)
C(46)	27(4)	54(6)	38(5)	-1(4)	3(3)	-3(4)
Si	29(1)	43(2)	37(1)	4(1)	3(1)	-2(1)
C(8A)	64(5)	35(5)	37(4)	3(4)	10(4)	-5(4)
C(8B)	52(5)	64(7)	53(5)	-9(5)	12(4)	-26(5)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C32 H32 Cl Ni P Si

Ni-C(3)	2.043 (7)	C(1) -NI-CL	97.4 (2)
Ni-C(2)	2.049 (6)	P-NI-CL	96.33 (8)
Ni-C(1)	2.112 (6)	C(3) -NI-C(3A)	38.2 (2)
Ni-P	2.172 (2)	C(2) -NI-C(3A)	63.6 (3)
Ni-Cl	2.192 (3)	C(1) -NI-C(3A)	63.5 (2)
Ni-C(3a)	2.334 (7)	P-NI-C(3A)	105.61 (18)
Ni-C(7a)	2.348 (6)	CL-NI-C(3A)	133.31 (19)
P-C(31)	1.822 (7)	C(3) -NI-C(7A)	62.6 (3)
P-C(41)	1.837 (6)	C(2) -NI-C(7A)	62.8 (3)
P-C(21)	1.841 (7)	C(1) -NI-C(7A)	38.0 (2)
C(1) -C(2)	1.407 (9)	P-NI-C(7A)	136.10 (17)
C(1) -C(7a)	1.470 (9)	CL-NI-C(7A)	103.44 (19)
C(1) -Si	1.877 (7)	C(3A) -NI-C(7A)	35.4 (2)
C(2) -C(3)	1.395 (9)	C(31) -P-C(41)	103.8 (3)
C(3) -C(3a)	1.457 (9)	C(31) -P-C(21)	102.1 (3)
C(3a) -C(4)	1.385 (9)	C(41) -P-C(21)	104.3 (3)
C(3a) -C(7a)	1.422 (9)	C(31) -P-NI	113.7 (2)
C(4) -C(5)	1.378 (10)	C(41) -P-NI	115.5 (2)
C(5) -C(6)	1.395 (10)	C(21) -P-NI	115.8 (2)
C(6) -C(7)	1.364 (9)	C(2) -C(1) -C(7A)	106.4 (6)
C(7) -C(7a)	1.409 (9)	C(2) -C(1) -SI	122.8 (5)
C(21) -C(22)	1.377 (9)	C(7A) -C(1) -SI	129.8 (5)
C(21) -C(26)	1.396 (9)	C(2) -C(1) -NI	67.8 (4)
C(22) -C(23)	1.388 (10)	C(7A) -C(1) -NI	79.7 (4)
C(23) -C(24)	1.375 (10)	SI-C(1) -NI	125.7 (3)
C(24) -C(25)	1.369 (10)	C(3) -C(2) -C(1)	109.1 (6)
C(25) -C(26)	1.372 (10)	C(3) -C(2) -NI	69.8 (4)
C(31) -C(32)	1.381 (9)	C(1) -C(2) -NI	72.7 (4)
C(31) -C(36)	1.392 (9)	C(2) -C(3) -C(3A)	109.1 (6)
C(32) -C(33)	1.378 (10)	C(2) -C(3) -NI	70.3 (4)
C(33) -C(34)	1.364 (10)	C(3A) -C(3) -NI	81.8 (4)
C(34) -C(35)	1.362 (11)	C(4) -C(3A) -C(7A)	121.4 (7)
C(35) -C(36)	1.383 (10)	C(4) -C(3A) -C(3)	132.8 (7)
C(41) -C(42)	1.387 (9)	C(7A) -C(3A) -C(3)	105.7 (6)
C(41) -C(46)	1.394 (9)	C(4) -C(3A) -NI	130.6 (5)
C(42) -C(43)	1.381 (9)	C(7A) -C(3A) -NI	72.8 (4)
C(43) -C(44)	1.373 (11)	C(3) -C(3A) -NI	60.0 (3)
C(44) -C(45)	1.367 (10)	C(5) -C(4) -C(3A)	118.3 (7)
C(45) -C(46)	1.376 (9)	C(4) -C(5) -C(6)	121.2 (7)
Si-C(8b)	1.853 (8)	C(7) -C(6) -C(5)	121.2 (8)
Si-C(8a)	1.857 (7)	C(6) -C(7) -C(7A)	119.5 (7)
Si-C(9b)	1.866 (16)	C(7) -C(7A) -C(3A)	118.3 (6)
Si-C(9a)	1.882 (18)	C(7) -C(7A) -C(1)	133.1 (7)
Si-C(9c)	1.910 (14)	C(3A) -C(7A) -C(1)	108.4 (6)
C(9a) -C(10a)	1.497 (10)	C(7) -C(7A) -NI	129.5 (5)
C(10a) -C(11a)	1.305 (10)	C(3A) -C(7A) -NI	71.8 (4)
C(9b) -C(10b)	1.503 (10)	C(1) -C(7A) -NI	62.3 (3)
C(10b) -C(11b)	1.306 (10)	C(22) -C(21) -C(26)	118.1 (6)
C(9c) -C(10c)	1.502 (10)	C(22) -C(21) -P	121.7 (6)
C(10c) -C(11c)	1.31 (1)	C(26) -C(21) -P	120.0 (5)
		C(21) -C(22) -C(23)	121.2 (7)
C(3) -NI-C(2)	39.9 (2)	C(24) -C(23) -C(22)	119.8 (7)
C(3) -NI-C(1)	66.6 (3)	C(25) -C(24) -C(23)	119.5 (8)
C(2) -NI-C(1)	39.5 (2)	C(24) -C(25) -C(26)	121.1 (8)
C(3) -NI-P	99.6 (2)	C(25) -C(26) -C(21)	120.3 (7)
C(2) -NI-P	129.3 (2)	C(32) -C(31) -C(36)	117.5 (7)
C(1) -NI-P	166.18 (19)	C(32) -C(31) -P	120.7 (6)
C(3) -NI-CL	163.8 (2)	C(36) -C(31) -P	121.6 (6)
C(2) -NI-CL	128.1 (2)	C(33) -C(32) -C(31)	120.7 (7)

C(34)-C(33)-C(32)	121.1(8)
C(35)-C(34)-C(33)	119.4(8)
C(34)-C(35)-C(36)	120.3(8)
C(35)-C(36)-C(31)	121.0(7)
C(42)-C(41)-C(46)	118.0(6)
C(42)-C(41)-P	118.2(5)
C(46)-C(41)-P	123.8(5)
C(43)-C(42)-C(41)	121.1(7)
C(44)-C(43)-C(42)	119.3(8)
C(45)-C(44)-C(43)	120.9(7)
C(44)-C(45)-C(46)	119.8(8)
C(45)-C(46)-C(41)	120.8(7)
C(8B)-SI-C(8A)	110.8(3)
C(8B)-SI-C(9B)	98.00(13)
C(8A)-SI-C(9B)	118.2(1)
C(8B)-SI-C(1)	113.0(3)
C(8A)-SI-C(1)	109.8(3)
C(9B)-SI-C(1)	106.6(8)
C(8B)-SI-C(9A)	109.40(17)
C(8A)-SI-C(9A)	111.80(16)
C(9B)-SI-C(9A)	11(2)
C(1)-SI-C(9A)	101.7(8)
C(8B)-SI-C(9C)	115.6(9)
C(8A)-SI-C(9C)	102.5(1)
C(9B)-SI-C(9C)	19.30(14)
C(1)-SI-C(9C)	104.4(6)
C(9A)-SI-C(9C)	9(2)
C(10A)-C(9A)-SI	109.90(17)
C(11A)-C(10A)-C(9A)	125(2)
C(10B)-C(9B)-SI	121(3)
C(11B)-C(10B)-C(9B)	124(2)
C(10C)-C(9C)-SI	117.20(17)
C(11C)-C(10C)-C(9C)	123(2)

Table 6. Torsion angles [°] for C32 H32 Cl Ni P Si.

C(3) -NI-P-C(31)	-128.1(3)	C(1) -NI-C(3) -C(3A)	-76.3(4)
C(2) -NI-P-C(31)	-157.9(3)	P-NI-C(3) -C(3A)	103.1(4)
C(1) -NI-P-C(31)	-125.9(8)	CL-NI-C(3) -C(3A)	-66.3(9)
CL-NI-P-C(31)	48.9(2)	C(7A) -NI-C(3) -C(3A)	-34.2(4)
C(3A) -NI-P-C(31)	-89.4(3)	C(2) -C(3) -C(3A) -C(4)	174.9(7)
C(7A) -NI-P-C(31)	-68.0(4)	NI-C(3) -C(3A) -C(4)	-119.3(8)
C(3) -NI-P-C(41)	112.0(3)	C(2) -C(3) -C(3A) -C(7A)	-6.9(7)
C(2) -NI-P-C(41)	82.3(3)	NI-C(3) -C(3A) -C(7A)	58.9(5)
C(1) -NI-P-C(41)	114.3(9)	C(2) -C(3) -C(3A) -NI	-65.8(4)
CL-NI-P-C(41)	-70.9(3)	C(3) -NI-C(3A) -C(4)	122.6(9)
C(3A) -NI-P-C(41)	150.7(3)	C(2) -NI-C(3A) -C(4)	163.5(8)
C(7A) -NI-P-C(41)	172.2(4)	C(1) -NI-C(3A) -C(4)	-152.2(8)
C(3) -NI-P-C(21)	-10.3(3)	P-NI-C(3A) -C(4)	37.0(8)
C(2) -NI-P-C(21)	-40.1(4)	CL-NI-C(3A) -C(4)	-77.9(8)
C(1) -NI-P-C(21)	-8.1(9)	C(7A) -NI-C(3A) -C(4)	-117.0(9)
CL-NI-P-C(21)	166.7(3)	C(3) -NI-C(3A) -C(7A)	-120.4(6)
C(3A) -NI-P-C(21)	28.4(3)	C(2) -NI-C(3A) -C(7A)	-79.4(4)
C(7A) -NI-P-C(21)	49.8(4)	C(1) -NI-C(3A) -C(7A)	-35.1(4)
C(3) -NI-C(1) -C(2)	-37.8(4)	P-NI-C(3A) -C(7A)	154.0(4)
P-NI-C(1) -C(2)	-40.2(1)	CL-NI-C(3A) -C(7A)	39.1(5)
CL-NI-C(1) -C(2)	145.0(4)	C(2) -NI-C(3A) -C(3)	40.9(4)
C(3A) -NI-C(1) -C(2)	-79.9(4)	C(1) -NI-C(3A) -C(3)	85.3(4)
C(7A) -NI-C(1) -C(2)	-112.6(6)	P-NI-C(3A) -C(3)	-85.6(4)
C(3) -NI-C(1) -C(7A)	74.9(4)	CL-NI-C(3A) -C(3)	159.5(3)
C(2) -NI-C(1) -C(7A)	112.6(6)	C(7A) -NI-C(3A) -C(3)	120.4(6)
P-NI-C(1) -C(7A)	72.5(1)	C(7A) -C(3A) -C(4) -C(5)	-0.7(1)
CL-NI-C(1) -C(7A)	-102.3(4)	C(3) -C(3A) -C(4) -C(5)	177.3(7)
C(3A) -NI-C(1) -C(7A)	32.7(4)	NI-C(3A) -C(4) -C(5)	93.2(8)
C(3) -NI-C(1) -SI	-153.0(5)	C(3A) -C(4) -C(5) -C(6)	-0.20(11)
C(2) -NI-C(1) -SI	-115.3(6)	C(4) -C(5) -C(6) -C(7)	-0.10(12)
P-NI-C(1) -SI	-155.4(5)	C(5) -C(6) -C(7) -C(7A)	1.30(12)
CL-NI-C(1) -SI	29.8(4)	C(6) -C(7) -C(7A) -C(3A)	-2.1(1)
C(3A) -NI-C(1) -SI	164.8(5)	C(6) -C(7) -C(7A) -C(1)	-178.1(7)
C(7A) -NI-C(1) -SI	132.1(7)	C(6) -C(7) -C(7A) -NI	-91.2(9)
C(7A) -C(1) -C(2) -C(3)	-10.6(7)	C(4) -C(3A) -C(7A) -C(7)	1.9(1)
SI-C(1) -C(2) -C(3)	179.7(4)	C(3) -C(3A) -C(7A) -C(7)	-176.6(6)
NI-C(1) -C(2) -C(3)	60.6(4)	NI-C(3A) -C(7A) -C(7)	-125.7(6)
C(7A) -C(1) -C(2) -NI	-71.2(4)	C(4) -C(3A) -C(7A) -C(1)	178.8(6)
SI-C(1) -C(2) -NI	119.1(5)	C(3) -C(3A) -C(7A) -C(1)	0.3(7)
C(1) -NI-C(2) -C(3)	-118.7(6)	NI-C(3A) -C(7A) -C(1)	51.2(4)
P-NI-C(2) -C(3)	49.8(5)	C(4) -C(3A) -C(7A) -NI	127.5(7)
CL-NI-C(2) -C(3)	-164.9(3)	C(3) -C(3A) -C(7A) -NI	-51.0(4)
C(3A) -NI-C(2) -C(3)	-39.2(4)	C(2) -C(1) -C(7A) -C(7)	-177.5(7)
C(7A) -NI-C(2) -C(3)	-79.0(4)	SI-C(1) -C(7A) -C(7)	-8.80(11)
C(3) -NI-C(2) -C(1)	118.7(6)	NI-C(1) -C(7A) -C(7)	119.5(8)
P-NI-C(2) -C(1)	168.5(3)	C(2) -C(1) -C(7A) -C(3A)	6.2(7)
CL-NI-C(2) -C(1)	-46.2(5)	SI-C(1) -C(7A) -C(3A)	174.9(5)
C(3A) -NI-C(2) -C(1)	79.5(4)	NI-C(1) -C(7A) -C(3A)	-56.8(5)
C(7A) -NI-C(2) -C(1)	39.8(4)	C(2) -C(1) -C(7A) -NI	63.0(4)
C(1) -C(2) -C(3) -C(3A)	11.1(7)	SI-C(1) -C(7A) -NI	-128.3(6)
NI-C(2) -C(3) -C(3A)	73.5(5)	C(3) -NI-C(7A) -C(7)	149.0(7)
C(1) -C(2) -C(3) -NI	-62.4(5)	C(2) -NI-C(7A) -C(7)	-165.9(7)
C(1) -NI-C(3) -C(2)	37.4(4)	C(1) -NI-C(7A) -C(7)	-124.6(8)
P-NI-C(3) -C(2)	-143.2(4)	P-NI-C(7A) -C(7)	74.6(7)
CL-NI-C(3) -C(2)	47.4(9)	CL-NI-C(7A) -C(7)	-39.7(7)
C(3A) -NI-C(3) -C(2)	113.7(6)	C(3A) -NI-C(7A) -C(7)	112.1(8)
C(7A) -NI-C(3) -C(2)	79.5(4)	C(3) -NI-C(7A) -C(3A)	36.9(4)
C(2) -NI-C(3) -C(3A)	-113.7(6)	C(2) -NI-C(7A) -C(3A)	82.0(5)

C(1) -NI-C(7A) -C(3A)	123.3(6)	P-C(41) -C(42) -C(43)	178.5(6)
P-NI-C(7A) -C(3A)	-37.5(5)	C(41) -C(42) -C(43) -C(44)	1.00(12)
CL-NI-C(7A) -C(3A)	-151.8(4)	C(42) -C(43) -C(44) -C(45)	-0.10(13)
C(3) -NI-C(7A) -C(1)	-86.4(4)	C(43) -C(44) -C(45) -C(46)	-0.30(13)
C(2) -NI-C(7A) -C(1)	-41.3(4)	C(44) -C(45) -C(46) -C(41)	-0.30(12)
P-NI-C(7A) -C(1)	-160.8(3)	C(42) -C(41) -C(46) -C(45)	1.10(11)
CL-NI-C(7A) -C(1)	84.9(4)	P-C(41) -C(46) -C(45)	-178.9(6)
C(3A) -NI-C(7A) -C(1)	-123.3(6)	C(2) -C(1) -SI-C(8B)	-164.7(5)
C(31) -P-C(21) -C(22)	23.6(6)	C(7A) -C(1) -SI-C(8B)	28.2(7)
C(41) -P-C(21) -C(22)	131.5(6)	NI-C(1) -SI-C(8B)	-79.9(5)
NI-P-C(21) -C(22)	-100.5(6)	C(2) -C(1) -SI-C(8A)	-40.4(6)
C(31) -P-C(21) -C(26)	-161.3(6)	C(7A) -C(1) -SI-C(8A)	152.5(6)
C(41) -P-C(21) -C(26)	-53.5(6)	NI-C(1) -SI-C(8A)	44.4(5)
NI-P-C(21) -C(26)	74.6(6)	C(2) -C(1) -SI-C(9B)	88.80(14)
C(26) -C(21) -C(22) -C(23)	0.4(1)	C(7A) -C(1) -SI-C(9B)	-78.30(14)
P-C(21) -C(22) -C(23)	175.6(5)	NI-C(1) -SI-C(9B)	173.60(13)
C(21) -C(22) -C(23) -C(24)	0.60(11)	C(2) -C(1) -SI-C(9A)	78.20(19)
C(22) -C(23) -C(24) -C(25)	-0.60(12)	C(7A) -C(1) -SI-C(9A)	-88.90(19)
C(23) -C(24) -C(25) -C(26)	-0.40(13)	NI-C(1) -SI-C(9A)	163.00(18)
C(24) -C(25) -C(26) -C(21)	1.40(12)	C(2) -C(1) -SI-C(9C)	68.90(12)
C(22) -C(21) -C(26) -C(25)	-1.40(11)	C(7A) -C(1) -SI-C(9C)	-98.20(12)
P-C(21) -C(26) -C(25)	-176.6(6)	NI-C(1) -SI-C(9C)	153.70(11)
C(41) -P-C(31) -C(32)	151.9(6)	C(8B) -SI-C(9A) -C(10A)	58(3)
C(21) -P-C(31) -C(32)	-99.9(6)	C(8A) -SI-C(9A) -C(10A)	-65(3)
NI-P-C(31) -C(32)	25.6(6)	C(9B) -SI-C(9A) -C(10A)	61(6)
C(41) -P-C(31) -C(36)	-33.2(6)	C(1) -SI-C(9A) -C(10A)	178(3)
C(21) -P-C(31) -C(36)	75.0(6)	C(9C) -SI-C(9A) -C(10A)	-74(7)
NI-P-C(31) -C(36)	-159.5(5)	SI-C(9A) -C(10A) -C(11A)	98(4)
C(36) -C(31) -C(32) -C(33)	-0.60(11)	C(8B) -SI-C(9B) -C(10B)	51(2)
P-C(31) -C(32) -C(33)	174.5(6)	C(8A) -SI-C(9B) -C(10B)	-68(3)
C(31) -C(32) -C(33) -C(34)	0.20(12)	C(1) -SI-C(9B) -C(10B)	168(2)
C(32) -C(33) -C(34) -C(35)	0.50(13)	C(9A) -SI-C(9B) -C(10B)	-126(8)
C(33) -C(34) -C(35) -C(36)	-0.90(13)	C(9C) -SI-C(9B) -C(10B)	-106(4)
C(34) -C(35) -C(36) -C(31)	0.50(12)	SI-C(9B) -C(10B) -C(11B)	86(5)
C(32) -C(31) -C(36) -C(35)	0.30(11)	C(8B) -SI-C(9C) -C(10C)	63(2)
P-C(31) -C(36) -C(35)	-174.8(6)	C(8A) -SI-C(9C) -C(10C)	-58(2)
C(31) -P-C(41) -C(42)	-87.3(6)	C(9B) -SI-C(9C) -C(10C)	88(4)
C(21) -P-C(41) -C(42)	166.1(6)	C(1) -SI-C(9C) -C(10C)	-173(2)
NI-P-C(41) -C(42)	37.8(6)	C(9A) -SI-C(9C) -C(10C)	113(10)
C(31) -P-C(41) -C(46)	92.7(6)	SI-C(9C) -C(10C) -C(11C)	-90(4)
C(21) -P-C(41) -C(46)	-13.9(7)		
NI-P-C(41) -C(46)	-142.2(5)		
C(46) -C(41) -C(42) -C(43)	-1.50(11)		

A-2 Données cristallographiques pour $(\text{Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl} (2)$

Empirical formula	C ₃₁ H ₂₈ Cl Ni P
Formula weight	525.66
Temperature	223 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.15590(10) Å α = 90.5120(10)° b = 10.4614(2) Å β = 106.2650(10)° c = 15.5498(2) Å γ = 113.8330(10)°
Volume	1295.17(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.348 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.731 mm ⁻¹
F(000)	548
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.16 mm
Theta range for data collection	2.99 to 72.91°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	15611
Independent reflections	4932 [R _{int} = 0.028]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7300 and 0.4100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4932 / 0 / 307
Goodness-of-fit on F ²	1.120
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0388, wR ₂ = 0.1072
R indices (all data)	R ₁ = 0.0428, wR ₂ = 0.1210
Largest diff. peak and hole	0.374 and -0.359 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₃₁H₂₈ClNiP.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni	6061(1)	4669(1)	2167(1)	33(1)
Cl	3865(1)	4595(1)	2497(1)	45(1)
P	7851(1)	6733(1)	2911(1)	28(1)
C(1)	4772(3)	2708(2)	1294(1)	38(1)
C(2)	5959(3)	3739(2)	954(2)	42(1)
C(3)	7568(3)	4185(2)	1609(2)	45(1)
C(3A)	7441(3)	3242(2)	2292(2)	44(1)
C(4)	8640(4)	3132(3)	3035(2)	59(1)
C(5)	8100(4)	2102(3)	3562(2)	68(1)
C(6)	6401(5)	1218(3)	3386(2)	67(1)
C(7)	5179(3)	1329(2)	2663(2)	51(1)
C(7A)	5705(3)	2329(2)	2098(1)	41(1)
C(8)	2913(3)	2004(2)	863(2)	45(1)
C(9)	2231(3)	2849(3)	206(2)	53(1)
C(10)	374(4)	2239(4)	-130(2)	85(1)
C(11)	-523(5)	2880(7)	-18(3)	134(2)
C(21)	7668(2)	8137(2)	2267(1)	32(1)
C(22)	9019(3)	9439(2)	2348(1)	41(1)
C(23)	8790(4)	10464(2)	1836(2)	52(1)
C(24)	7230(4)	10207(3)	1252(2)	55(1)
C(25)	5890(3)	8930(3)	1172(2)	55(1)
C(26)	6098(3)	7886(2)	1674(1)	42(1)
C(31)	10067(2)	7076(2)	3202(1)	34(1)
C(32)	10935(3)	6947(2)	4060(2)	45(1)
C(33)	12581(3)	7099(3)	4247(2)	59(1)
C(34)	13340(3)	7353(3)	3586(2)	65(1)
C(35)	12494(3)	7479(3)	2734(2)	59(1)
C(36)	10850(3)	7343(2)	2534(2)	45(1)
C(41)	7632(2)	7150(2)	3996(1)	30(1)
C(42)	7966(2)	8508(2)	4329(1)	35(1)
C(43)	7803(3)	8781(2)	5163(2)	45(1)
C(44)	7322(3)	7699(3)	5674(1)	46(1)
C(45)	7002(3)	6346(2)	5353(1)	46(1)
C(46)	7136(3)	6067(2)	4514(1)	39(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C31 H28 Cl Ni P.

	x	y	z	U _{eq}
H(2)	5716	4072	359	50
H(3)	8634	4878	1538	54
H(4)	9784	3745	3172	71
H(5)	8894	1991	4052	82
H(6)	6075	532	3764	81
H(7)	4033	747	2557	62
H(8A)	2371	1841	1338	54
H(8B)	2611	1081	538	54
H(9A)	2656	3812	508	63
H(9B)	2656	2904	-311	63
H(10)	-197	1320	-448	102
H(11A)	4	3800	297	160
H(11B)	-1700	2424	-251	160
H(22)	10084	9621	2749	49
H(23)	9704	11338	1889	62
H(24)	7081	10903	907	66
H(25)	4826	8762	776	65
H(26)	5179	7013	1612	50
H(32)	10412	6756	4514	54
H(33)	13172	7026	4832	71
H(34)	14445	7441	3715	78
H(35)	13025	7659	2283	71
H(36)	10274	7431	1950	54
H(42)	8305	9247	3987	42
H(43)	8019	9701	5382	54
H(44)	7214	7884	6240	56
H(45)	6694	5615	5705	55
H(46)	6890	5141	4291	47

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C31 H28 Cl Ni P.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	33(1)	27(1)	38(1)	1(1)	16(1)	11(1)
Cl	38(1)	48(1)	50(1)	-2(1)	21(1)	15(1)
P	29(1)	25(1)	32(1)	5(1)	13(1)	12(1)
C(1)	48(1)	28(1)	37(1)	-1(1)	15(1)	13(1)
C(2)	49(1)	37(1)	41(1)	-1(1)	23(1)	13(1)
C(3)	44(1)	38(1)	56(1)	-4(1)	26(1)	13(1)
C(3A)	46(1)	34(1)	54(1)	-8(1)	14(1)	20(1)
C(4)	58(2)	53(2)	66(2)	-14(1)	4(1)	35(1)
C(5)	84(2)	61(2)	62(2)	-4(1)	0(1)	49(2)
C(6)	106(2)	54(2)	58(2)	16(1)	23(2)	51(2)
C(7)	65(2)	35(1)	56(1)	7(1)	21(1)	21(1)
C(7A)	53(1)	32(1)	44(1)	1(1)	18(1)	22(1)
C(8)	46(1)	36(1)	43(1)	0(1)	14(1)	7(1)
C(9)	52(1)	62(2)	40(1)	10(1)	18(1)	17(1)
C(10)	54(2)	110(3)	68(2)	43(2)	12(1)	16(2)
C(11)	79(2)	218(6)	148(4)	119(4)	64(3)	86(3)
C(21)	40(1)	32(1)	33(1)	7(1)	17(1)	18(1)
C(22)	50(1)	32(1)	45(1)	9(1)	21(1)	17(1)
C(23)	75(2)	37(1)	59(1)	19(1)	40(1)	26(1)
C(24)	88(2)	57(1)	52(1)	26(1)	38(1)	49(2)
C(25)	63(2)	67(2)	48(1)	18(1)	17(1)	43(1)
C(26)	43(1)	47(1)	42(1)	10(1)	15(1)	24(1)
C(31)	29(1)	28(1)	46(1)	3(1)	13(1)	13(1)
C(32)	40(1)	46(1)	51(1)	5(1)	10(1)	23(1)
C(33)	42(1)	61(2)	72(2)	-1(1)	2(1)	30(1)
C(34)	32(1)	60(2)	102(2)	-9(2)	14(1)	24(1)
C(35)	39(1)	53(1)	88(2)	0(1)	34(1)	14(1)
C(36)	37(1)	42(1)	58(1)	6(1)	23(1)	14(1)
C(41)	26(1)	33(1)	31(1)	4(1)	11(1)	12(1)
C(42)	35(1)	33(1)	37(1)	4(1)	13(1)	14(1)
C(43)	48(1)	45(1)	43(1)	-4(1)	16(1)	19(1)
C(44)	41(1)	59(1)	35(1)	-1(1)	15(1)	15(1)
C(45)	43(1)	48(1)	38(1)	11(1)	18(1)	8(1)
C(46)	41(1)	32(1)	41(1)	6(1)	16(1)	9(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C31 H28 Cl Ni P

Ni-C(3)	2.034 (2)	C(2)-NI-C(7A)	63.31 (8)
Ni-C(2)	2.075 (2)	C(1)-NI-C(7A)	37.89 (8)
Ni-C(1)	2.1302 (19)	P-NI-C(7A)	139.55 (6)
Ni-P	2.1727 (5)	CL-NI-C(7A)	103.74 (6)
Ni-Cl	2.1835 (6)	C(3A)-NI-C(7A)	35.88 (8)
Ni-C(3a)	2.292 (2)	C(21)-P-C(41)	105.01 (8)
Ni-C(7a)	2.332 (2)	C(21)-P-C(31)	104.94 (9)
P-C(21)	1.8218 (19)	C(41)-P-C(31)	103.11 (9)
P-C(41)	1.8231 (18)	C(21)-P-NI	111.19 (7)
P-C(31)	1.8282 (19)	C(41)-P-NI	115.50 (6)
C(1)-C(2)	1.417 (3)	C(31)-P-NI	115.94 (6)
C(1)-C(7a)	1.461 (3)	C(2)-C(1)-C(7A)	107.6 (2)
C(1)-C(8)	1.493 (3)	C(2)-C(1)-C(8)	126.90 (19)
C(2)-C(3)	1.421 (3)	C(7A)-C(1)-C(8)	125.18 (19)
C(3)-C(3a)	1.452 (3)	C(2)-C(1)-NI	68.19 (11)
C(3a)-C(4)	1.395 (3)	C(7A)-C(1)-NI	78.55 (12)
C(3a)-C(7a)	1.425 (3)	C(8)-C(1)-NI	124.02 (15)
C(4)-C(5)	1.374 (5)	C(1)-C(2)-C(3)	107.93 (19)
C(5)-C(6)	1.394 (5)	C(1)-C(2)-NI	72.43 (11)
C(6)-C(7)	1.390 (4)	C(3)-C(2)-NI	68.22 (12)
C(7)-C(7a)	1.394 (3)	C(2)-C(3)-C(3A)	108.60 (19)
C(8)-C(9)	1.523 (3)	C(2)-C(3)-NI	71.31 (12)
C(9)-C(10)	1.480 (4)	C(3A)-C(3)-NI	80.32 (13)
C(10)-C(11)	1.294 (6)	C(4)-C(3A)-C(7A)	120.7 (2)
C(21)-C(26)	1.390 (3)	C(4)-C(3A)-C(3)	132.4 (2)
C(21)-C(22)	1.396 (3)	C(7A)-C(3A)-C(3)	106.79 (19)
C(22)-C(23)	1.390 (3)	C(4)-C(3A)-NI	129.86 (16)
C(23)-C(24)	1.377 (4)	C(7A)-C(3A)-NI	73.59 (12)
C(24)-C(25)	1.375 (4)	C(3)-C(3A)-NI	61.02 (11)
C(25)-C(26)	1.392 (3)	C(5)-C(4)-C(3A)	118.1 (3)
C(31)-C(32)	1.388 (3)	C(4)-C(5)-C(6)	121.5 (3)
C(31)-C(36)	1.389 (3)	C(7)-C(6)-C(5)	121.5 (3)
C(32)-C(33)	1.393 (3)	C(6)-C(7)-C(7A)	117.9 (3)
C(33)-C(34)	1.366 (4)	C(7)-C(7A)-C(3A)	120.1 (2)
C(34)-C(35)	1.373 (4)	C(7)-C(7A)-C(1)	131.8 (2)
C(35)-C(36)	1.395 (3)	C(3A)-C(7A)-C(1)	108.00 (19)
C(41)-C(42)	1.389 (3)	C(7)-C(7A)-NI	130.13 (15)
C(41)-C(46)	1.394 (3)	C(3A)-C(7A)-NI	70.53 (11)
C(42)-C(43)	1.386 (3)	C(1)-C(7A)-NI	63.56 (10)
C(43)-C(44)	1.385 (3)	C(1)-C(8)-C(9)	113.67 (19)
C(44)-C(45)	1.381 (3)	C(10)-C(9)-C(8)	113.5 (2)
C(45)-C(46)	1.384 (3)	C(11)-C(10)-C(9)	124.8 (4)
C(3)-NI-C(2)	40.47 (9)	C(26)-C(21)-C(22)	119.19 (18)
C(3)-NI-C(1)	66.87 (9)	C(26)-C(21)-P	117.73 (15)
C(2)-NI-C(1)	39.37 (8)	C(22)-C(21)-P	123.08 (15)
C(3)-NI-P	99.51 (7)	C(23)-C(22)-C(21)	120.1 (2)
C(2)-NI-P	127.87 (6)	C(24)-C(23)-C(22)	120.3 (2)
C(1)-NI-P	166.10 (6)	C(25)-C(24)-C(23)	120.0 (2)
C(3)-NI-CL	162.42 (7)	C(24)-C(25)-C(26)	120.5 (2)
C(2)-NI-CL	124.17 (7)	C(21)-C(26)-C(25)	119.9 (2)
C(1)-NI-CL	95.59 (6)	C(32)-C(31)-C(36)	119.30 (19)
P-NI-CL	97.94 (2)	C(32)-C(31)-P	120.85 (16)
C(3)-NI-C(3A)	38.66 (9)	C(36)-C(31)-P	119.59 (16)
C(2)-NI-C(3A)	64.40 (9)	C(31)-C(32)-C(33)	120.1 (2)
C(1)-NI-C(3A)	63.61 (8)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3 (2)
P-NI-C(3A)	107.88 (6)	C(33)-C(34)-C(35)	120.2 (2)
CL-NI-C(3A)	135.40 (7)	C(34)-C(35)-C(36)	120.3 (2)
C(3)-NI-C(7A)	63.45 (8)	C(31)-C(36)-C(35)	119.8 (2)
		C(42)-C(41)-C(46)	118.94 (17)

C(42)-C(41)-P	122.40(14)	C(44)-C(45)-C(46)	120.0(2)
C(46)-C(41)-P	118.65(14)	C(45)-C(46)-C(41)	120.51(19)
C(43)-C(42)-C(41)	120.50(19)		
C(44)-C(43)-C(42)	120.0(2)		
C(45)-C(44)-C(43)	120.07(19)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 6. Torsion angles [°] for C31 H28 Cl Ni P.

C(3)-NI-P-C(21)	96.51(9)	C(7A)-NI-C(2)-C(3)	-79.55(14)
C(2)-NI-P-C(21)	64.38(11)	C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	10.6(2)
C(1)-NI-P-C(21)	85.3(3)	NI-C(2)-C(3)-C(3A)	72.48(14)
CL-NI-P-C(21)	-81.39(7)	C(1)-C(2)-C(3)-NI	-61.91(14)
C(3A)-NI-P-C(21)	135.45(9)	C(1)-NI-C(3)-C(2)	37.40(12)
C(7A)-NI-P-C(21)	156.39(10)	P-NI-C(3)-C(2)	-139.69(12)
C(3)-NI-P-C(41)	-143.98(9)	CL-NI-C(3)-C(2)	33.4(3)
C(2)-NI-P-C(41)	-176.12(10)	C(3A)-NI-C(3)-C(2)	113.53(18)
C(1)-NI-P-C(41)	-155.2(2)	C(7A)-NI-C(3)-C(2)	79.16(13)
CL-NI-P-C(41)	38.12(7)	C(2)-NI-C(3)-C(3A)	-113.53(18)
C(3A)-NI-P-C(41)	-105.04(9)	C(1)-NI-C(3)-C(3A)	-76.13(13)
C(7A)-NI-P-C(41)	-84.11(11)	P-NI-C(3)-C(3A)	106.78(12)
C(3)-NI-P-C(31)	-23.22(10)	CL-NI-C(3)-C(3A)	-80.1(3)
C(2)-NI-P-C(31)	-55.36(11)	C(7A)-NI-C(3)-C(3A)	-34.37(12)
C(1)-NI-P-C(31)	-34.4(3)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	174.5(2)
CL-NI-P-C(31)	158.88(7)	NI-C(3)-C(3A)-C(4)	-119.1(2)
C(3A)-NI-P-C(31)	15.72(10)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	-6.7(2)
C(7A)-NI-P-C(31)	36.65(12)	NI-C(3)-C(3A)-C(7A)	59.70(14)
C(3)-NI-C(1)-C(2)	-38.42(14)	C(2)-C(3)-C(3A)-NI	-66.40(14)
P-NI-C(1)-C(2)	-26.4(3)	C(3)-NI-C(3A)-C(4)	122.9(3)
CL-NI-C(1)-C(2)	140.37(13)	C(2)-NI-C(3A)-C(4)	164.2(3)
C(3A)-NI-C(1)-C(2)	-81.03(14)	C(1)-NI-C(3A)-C(4)	-151.8(3)
C(7A)-NI-C(1)-C(2)	-114.39(19)	P-NI-C(3A)-C(4)	40.1(3)
C(3)-NI-C(1)-C(7A)	75.97(14)	CL-NI-C(3A)-C(4)	-82.2(3)
C(2)-NI-C(1)-C(7A)	114.39(19)	C(7A)-NI-C(3A)-C(4)	-116.6(3)
P-NI-C(1)-C(7A)	88.0(3)	C(3)-NI-C(3A)-C(7A)	-120.49(18)
CL-NI-C(1)-C(7A)	-105.24(12)	C(2)-NI-C(3A)-C(7A)	-79.20(14)
C(3A)-NI-C(1)-C(7A)	33.36(13)	C(1)-NI-C(3A)-C(7A)	-35.18(12)
C(3)-NI-C(1)-C(8)	-159.1(2)	P-NI-C(3A)-C(7A)	156.70(11)
C(2)-NI-C(1)-C(8)	-120.7(2)	CL-NI-C(3A)-C(7A)	34.44(16)
P-NI-C(1)-C(8)	-147.06(19)	C(2)-NI-C(3A)-C(3)	41.29(13)
CL-NI-C(1)-C(8)	19.70(17)	C(1)-NI-C(3A)-C(3)	85.31(14)
C(3A)-NI-C(1)-C(8)	158.3(2)	P-NI-C(3A)-C(3)	-82.81(13)
C(7A)-NI-C(1)-C(8)	124.9(2)	CL-NI-C(3A)-C(3)	154.93(11)
C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	-10.2(2)	C(7A)-NI-C(3A)-C(3)	120.49(18)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	176.18(19)	C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	1.3(3)
NI-C(1)-C(2)-C(3)	59.24(14)	C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	180.0(2)
C(7A)-C(1)-C(2)-NI	-69.45(14)	NI-C(3A)-C(4)-C(5)	95.2(3)
C(8)-C(1)-C(2)-NI	116.9(2)	C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	-2.3(4)
C(3)-NI-C(2)-C(1)	118.30(19)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.8(4)
P-NI-C(2)-C(1)	172.23(10)	C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	1.8(4)
CL-NI-C(2)-C(1)	-50.10(15)	C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	-2.7(3)
C(3A)-NI-C(2)-C(1)	78.87(14)	C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	179.7(2)
C(7A)-NI-C(2)-C(1)	38.76(12)	C(6)-C(7)-C(7A)-NI	-91.9(3)
C(1)-NI-C(2)-C(3)	-118.30(19)	C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	1.2(3)
P-NI-C(2)-C(3)	53.93(15)	C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-177.75(19)
CL-NI-C(2)-C(3)	-168.40(11)	NI-C(3A)-C(7A)-C(7)	-125.82(19)
C(3A)-NI-C(2)-C(3)	-39.43(13)	C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	179.34(18)

C(3) -C(3A) -C(7A) -C(1)	0.4(2)	C(31) -P-C(41) -C(42)	
NI-C(3A) -C(7A) -C(1)	52.31(13)	86.59(17)	
C(4) -C(3A) -C(7A) -NI	127.0(2)	NI-P-C(41) -C(42)	-145.91(14)
C(3) -C(3A) -C(7A) -NI	-51.94(13)	C(21) -P-C(41) -C(46)	157.95(16)
C(2) -C(1) -C(7A) -C(7)	-176.1(2)	C(31) -P-C(41) -C(46)	-92.39(16)
C(8) -C(1) -C(7A) -C(7)	-2.4(4)	NI-P-C(41) -C(46)	35.10(17)
NI-C(1) -C(7A) -C(7)	121.4(2)	C(46) -C(41) -C(42) -C(43)	-0.2(3)
C(2) -C(1) -C(7A) -C(3A)	6.1(2)	P-C(41) -C(42) -C(43)	-179.19(16)
C(8) -C(1) -C(7A) -C(3A)	179.81(19)	C(41) -C(42) -C(43) -C(44)	0.7(3)
NI-C(1) -C(7A) -C(3A)	-56.43(14)	C(42) -C(43) -C(44) -C(45)	-0.1(3)
C(2) -C(1) -C(7A) -NI	62.50(13)	C(43) -C(44) -C(45) -C(46)	-1.0(3)
C(8) -C(1) -C(7A) -NI	-123.8(2)	C(44) -C(45) -C(46) -C(41)	1.6(3)
C(3) -NI-C(7A) -C(7)	150.5(3)	C(42) -C(41) -C(46) -C(45)	-0.9(3)
C(2) -NI-C(7A) -C(7)	-164.0(3)	P-C(41) -C(46) -C(45)	178.08(16)
C(1) -NI-C(7A) -C(7)	-123.7(3)		
P-NI-C(7A) -C(7)	78.0(2)		
CL-NI-C(7A) -C(7)	-42.4(2)		
C(3A) -NI-C(7A) -C(7)	113.5(3)		
C(3) -NI-C(7A) -C(3A)	37.00(13)		
C(2) -NI-C(7A) -C(3A)	82.52(14)		
C(1) -NI-C(7A) -C(3A)	122.81(19)		
P-NI-C(7A) -C(3A)	-35.47(17)		
CL-NI-C(7A) -C(3A)	-155.87(12)		
C(3) -NI-C(7A) -C(1)	-85.81(14)		
C(2) -NI-C(7A) -C(1)	-40.29(13)		
P-NI-C(7A) -C(1)	-158.28(10)		
CL-NI-C(7A) -C(1)	81.32(12)		
C(3A) -NI-C(7A) -C(1)	-122.81(19)		
C(2) -C(1) -C(8) -C(9)	-23.4(3)		
C(7A) -C(1) -C(8) -C(9)	164.08(19)		
NI-C(1) -C(8) -C(9)	63.5(2)		
C(1) -C(8) -C(9) -C(10)	-172.6(3)		
C(8) -C(9) -C(10) -C(11)	119.9(4)		
C(41) -P-C(21) -C(26)	-95.56(16)		
C(31) -P-C(21) -C(26)	156.11(16)		
NI-P-C(21) -C(26)	30.02(17)		
C(41) -P-C(21) -C(22)	84.12(17)		
C(31) -P-C(21) -C(22)	-24.21(18)		
NI-P-C(21) -C(22)	-150.30(15)		
C(26) -C(21) -C(22) -C(23)	-0.3(3)		
P-C(21) -C(22) -C(23)	-179.96(16)		
C(21) -C(22) -C(23) -C(24)	0.4(3)		
C(22) -C(23) -C(24) -C(25)	0.0(4)		
C(23) -C(24) -C(25) -C(26)	-0.5(4)		
C(22) -C(21) -C(26) -C(25)	-0.2(3)		
P-C(21) -C(26) -C(25)	179.48(17)		
C(24) -C(25) -C(26) -C(21)	0.6(4)		
C(21) -P-C(31) -C(32)	137.55(17)		
C(41) -P-C(31) -C(32)	27.84(19)		
NI-P-C(31) -C(32)	-99.38(17)		
C(21) -P-C(31) -C(36)	-48.41(18)		
C(41) -P-C(31) -C(36)	-158.12(16)		
NI-P-C(31) -C(36)	74.66(17)		
C(36) -C(31) -C(32) -C(33)	0.7(3)		
P-C(31) -C(32) -C(33)	174.73(18)		
C(31) -C(32) -C(33) -C(34)	-1.1(4)		
C(32) -C(33) -C(34) -C(35)	0.9(4)		
C(33) -C(34) -C(35) -C(36)	-0.3(4)		
C(32) -C(31) -C(36) -C(35)	-0.1(3)		
P-C(31) -C(36) -C(35)	-174.25(17)		
C(34) -C(35) -C(36) -C(31)	-0.1(4)		
C(21) -P-C(41) -C(42)	-23.07(18)		

A-3 Données cristallographiques pour $(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (3)

Empirical formula	C30 H28 Cl Ni O P
Formula weight	529.65
Temperature	220 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.2334 (5) Å ? = 85.157 (3) ? b = 12.0228 (6) Å ? = 71.861 (4) ? c = 12.8513 (7) Å ? = 75.853 (3) ?
Volume	1314.57 (12) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.338 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.723 mm ⁻¹
F(000)	552
Crystal size	0.53 x 0.34 x 0.20 mm
Theta range for data collection	3.62 to 73.02°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	15857
Independent reflections	5016 [Rint = 0.021]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6400
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5016 / 0 / 309
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0877
R indices (all data)	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0892
Extinction coefficient	0.0025 (3)
Largest diff. peak and hole	0.370 and -0.261 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₃₀ H₂₈ Cl Ni O P.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U _{eq}
Ni	2969 (1)	2061 (1)	8381 (1)	25 (1)
Cl	4900 (1)	566 (1)	7829 (1)	37 (1)
P	3706 (1)	3158 (1)	6969 (1)	23 (1)
O	-99 (2)	256 (1)	11642 (1)	44 (1)
C(1)	2025 (2)	1395 (1)	9971 (1)	28 (1)
C(2)	848 (2)	1896 (1)	9484 (1)	31 (1)
C(3)	885 (2)	3059 (1)	9250 (1)	29 (1)
C(3A)	1909 (2)	3354 (1)	9794 (1)	27 (1)
C(4)	2279 (2)	4388 (1)	9901 (1)	34 (1)
C(5)	3342 (2)	4380 (2)	10456 (2)	42 (1)
C(6)	4079 (2)	3365 (2)	10871 (2)	44 (1)
C(7)	3750 (2)	2322 (2)	10756 (1)	35 (1)
C(7A)	2630 (2)	2319 (1)	10237 (1)	27 (1)
C(8)	2416 (2)	177 (1)	10342 (1)	38 (1)
C(9)	1521 (2)	13 (2)	11531 (2)	41 (1)
C(10)	-1008 (3)	34 (2)	12714 (2)	63 (1)
C(21)	2777 (2)	4685 (1)	7149 (1)	26 (1)
C(22)	1169 (2)	5038 (1)	7288 (1)	30 (1)
C(23)	374 (2)	6158 (2)	7563 (1)	36 (1)
C(24)	1174 (2)	6948 (2)	7689 (2)	40 (1)
C(25)	2773 (2)	6621 (2)	7514 (2)	40 (1)
C(26)	3574 (2)	5493 (1)	7249 (1)	32 (1)
C(31)	3434 (2)	2801 (1)	5703 (1)	27 (1)
C(32)	3568 (2)	1658 (2)	5502 (1)	34 (1)
C(33)	3364 (2)	1350 (2)	4547 (2)	45 (1)
C(34)	3008 (2)	2182 (2)	3802 (2)	45 (1)
C(35)	2867 (2)	3321 (2)	3996 (1)	41 (1)
C(36)	3083 (2)	3637 (2)	4942 (1)	33 (1)
C(41)	5793 (2)	3104 (1)	6647 (1)	27 (1)
C(42)	6385 (2)	3142 (2)	7511 (1)	36 (1)
C(43)	7957 (2)	3120 (2)	7307 (2)	43 (1)
C(44)	8948 (2)	3036 (2)	6250 (2)	46 (1)
C(45)	8374 (2)	2987 (2)	5392 (2)	50 (1)
C(46)	6794 (2)	3024 (2)	5586 (2)	40 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 104$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 103$) for C30 H28 Cl Ni O P.

	x	y	z	Ueq
H(2)	152	1520	9339	37
H(3)	344	3556	8818	35
H(4)	1817	5072	9602	40
H(5)	3576	5074	10557	50
H(6)	4810	3387	11235	52
H(7)	4268	1637	11020	42
H(8A)	3542	-60	10248	46
H(8B)	2168	-316	9883	46
H(9A)	1867	-778	11765	49
H(9B)	1721	529	11995	49
H(10A)	-702	-773	12889	95
H(10B)	-2107	231	12755	95
H(10C)	-837	492	13232	95
H(22)	623	4508	7193	36
H(23)	-709	6384	7665	43
H(24)	631	7704	7894	48
H(25)	3322	7164	7574	48
H(26)	4661	5275	7136	39
H(32)	3798	1090	6013	41
H(33)	3468	575	4410	54
H(34)	2860	1973	3160	55
H(35)	2625	3886	3485	49
H(36)	2992	4413	5070	40
H(42)	5718	3182	8235	43
H(43)	8348	3162	7892	52
H(44)	10016	3013	6115	55
H(45)	9052	2927	4671	60
H(46)	6406	2996	4996	47

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C30 H28 Cl Ni O P.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \sin^2 \theta [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	25(1)	25(1)	21(1)	0(1)	-4(1)	-5(1)
Cl	39(1)	32(1)	31(1)	-2(1)	-6(1)	4(1)
P	22(1)	26(1)	20(1)	-1(1)	-5(1)	-5(1)
O	44(1)	42(1)	42(1)	3(1)	-3(1)	-20(1)
C(1)	31(1)	28(1)	22(1)	0(1)	-1(1)	-9(1)
C(2)	27(1)	36(1)	29(1)	-2(1)	-2(1)	-13(1)
C(3)	25(1)	32(1)	25(1)	-1(1)	-3(1)	-3(1)
C(3A)	27(1)	27(1)	20(1)	-2(1)	0(1)	-5(1)
C(4)	39(1)	28(1)	27(1)	-4(1)	2(1)	-10(1)
C(5)	47(1)	43(1)	35(1)	-11(1)	1(1)	-23(1)
C(6)	38(1)	65(1)	33(1)	-9(1)	-10(1)	-20(1)
C(7)	33(1)	46(1)	25(1)	0(1)	-8(1)	-6(1)
C(7A)	28(1)	28(1)	20(1)	-2(1)	-1(1)	-6(1)
C(8)	44(1)	26(1)	36(1)	3(1)	-2(1)	-7(1)
C(9)	44(1)	32(1)	40(1)	10(1)	-7(1)	-10(1)
C(10)	62(1)	56(1)	55(1)	10(1)	10(1)	-23(1)
C(21)	29(1)	27(1)	21(1)	1(1)	-6(1)	-6(1)
C(22)	30(1)	32(1)	27(1)	2(1)	-7(1)	-7(1)
C(23)	32(1)	37(1)	30(1)	3(1)	-5(1)	1(1)
C(24)	50(1)	27(1)	35(1)	-1(1)	-9(1)	1(1)
C(25)	52(1)	30(1)	42(1)	1(1)	-15(1)	-13(1)
C(26)	32(1)	31(1)	34(1)	2(1)	-9(1)	-9(1)
C(31)	22(1)	34(1)	22(1)	-2(1)	-5(1)	-6(1)
C(32)	39(1)	35(1)	30(1)	-3(1)	-12(1)	-5(1)
C(33)	55(1)	42(1)	38(1)	-13(1)	-14(1)	-8(1)
C(34)	51(1)	62(1)	27(1)	-8(1)	-14(1)	-15(1)
C(35)	46(1)	54(1)	27(1)	6(1)	-16(1)	-14(1)
C(36)	37(1)	38(1)	27(1)	3(1)	-10(1)	-12(1)
C(41)	24(1)	26(1)	30(1)	1(1)	-7(1)	-6(1)
C(42)	32(1)	43(1)	34(1)	-3(1)	-11(1)	-9(1)
C(43)	37(1)	48(1)	52(1)	-2(1)	-22(1)	-13(1)
C(44)	26(1)	50(1)	62(1)	5(1)	-10(1)	-13(1)
C(45)	31(1)	72(1)	42(1)	6(1)	0(1)	-15(1)
C(46)	30(1)	55(1)	30(1)	5(1)	-6(1)	-11(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C30 H28 Cl Ni O P

Ni-C(3)	2.0372 (15)	C(36)-H(36)	0.9400
Ni-C(2)	2.0737 (15)	C(41)-C(46)	1.384 (2)
Ni-C(1)	2.1292 (15)	C(41)-C(42)	1.390 (2)
Ni-P	2.1811 (4)	C(42)-C(43)	1.386 (2)
Ni-Cl	2.1849 (5)	C(42)-H(42)	0.9400
Ni-C(3A)	2.3022 (15)	C(43)-C(44)	1.377 (3)
Ni-C(7A)	2.3444 (15)	C(43)-H(43)	0.9400
P-C(31)	1.8224 (15)	C(44)-C(45)	1.376 (3)
P-C(41)	1.8259 (15)	C(44)-H(44)	0.9400
P-C(21)	1.8280 (15)	C(45)-C(46)	1.391 (3)
O-C(10)	1.415 (2)	C(45)-H(45)	0.9400
O-C(9)	1.415 (2)	C(46)-H(46)	0.9400
C(1)-C(2)	1.405 (2)		
C(1)-C(7A)	1.466 (2)	C(3)-Ni-C(2)	40.13 (6)
C(1)-C(8)	1.495 (2)	C(3)-Ni-C(1)	66.55 (6)
C(2)-C(3)	1.411 (2)	C(2)-Ni-C(1)	39.04 (6)
C(2)-H(2)	0.9400	C(3)-Ni-P	101.83 (5)
C(3)-C(3A)	1.459 (2)	C(2)-Ni-P	135.67 (5)
C(3)-H(3)	0.9400	C(1)-Ni-P	165.41 (4)
C(3A)-C(4)	1.396 (2)	C(3)-Ni-Cl	160.97 (5)
C(3A)-C(7A)	1.423 (2)	C(2)-Ni-Cl	121.26 (5)
C(4)-C(5)	1.379 (3)	C(1)-Ni-Cl	95.76 (4)
C(4)-H(4)	0.9400	P-Ni-Cl	96.690 (17)
C(5)-C(6)	1.395 (3)	C(3)-Ni-C(3A)	38.68 (6)
C(5)-H(5)	0.9400	C(2)-Ni-C(3A)	63.83 (6)
C(6)-C(7)	1.390 (3)	C(1)-Ni-C(3A)	63.17 (6)
C(6)-H(6)	0.9400	P-Ni-C(3A)	102.28 (4)
C(7)-C(7A)	1.395 (2)	Cl-Ni-C(3A)	140.21 (4)
C(7)-H(7)	0.9400	C(3)-Ni-C(7A)	63.47 (6)
C(8)-C(9)	1.517 (2)	C(2)-Ni-C(7A)	63.03 (6)
C(8)-H(8A)	0.9800	C(1)-Ni-C(7A)	37.88 (5)
C(8)-H(8B)	0.9800	P-Ni-C(7A)	129.89 (4)
C(9)-H(9A)	0.9800	Cl-Ni-C(7A)	107.30 (4)
C(9)-H(9B)	0.9800	C(3A)-Ni-C(7A)	35.66 (5)
C(10)-H(10A)	0.9700	C(31)-P-C(41)	105.70 (7)
C(10)-H(10B)	0.9700	C(31)-P-C(21)	104.16 (7)
C(10)-H(10C)	0.9700	C(41)-P-C(21)	103.97 (7)
C(21)-C(26)	1.389 (2)	C(31)-P-Ni	116.04 (5)
C(21)-C(22)	1.398 (2)	C(41)-P-Ni	110.22 (5)
C(22)-C(23)	1.384 (2)	C(21)-P-Ni	115.62 (5)
C(22)-H(22)	0.9400	C(10)-O-C(9)	112.40 (17)
C(23)-C(24)	1.384 (3)	C(2)-C(1)-C(7A)	107.84 (14)
C(23)-H(23)	0.9400	C(2)-C(1)-C(8)	126.89 (15)
C(24)-C(25)	1.382 (3)	C(7A)-C(1)-C(8)	124.47 (15)
C(24)-H(24)	0.9400	C(2)-C(1)-Ni	68.35 (9)
C(25)-C(26)	1.391 (2)	C(7A)-C(1)-Ni	79.04 (8)
C(25)-H(25)	0.9400	C(8)-C(1)-Ni	126.39 (11)
C(26)-H(26)	0.9400	C(1)-C(2)-C(3)	108.61 (14)
C(31)-C(32)	1.389 (2)	C(1)-C(2)-Ni	72.61 (9)
C(31)-C(36)	1.394 (2)	C(3)-C(2)-Ni	68.54 (9)
C(32)-C(33)	1.390 (2)	C(1)-C(2)-H(2)	125.7
C(32)-H(32)	0.9400	C(3)-C(2)-H(2)	125.7
C(33)-C(34)	1.378 (3)	Ni-C(2)-H(2)	124.7
C(33)-H(33)	0.9400	C(2)-C(3)-C(3A)	107.99 (14)
C(34)-C(35)	1.380 (3)	C(2)-C(3)-Ni	71.33 (9)
C(34)-H(34)	0.9400	C(3A)-C(3)-Ni	80.53 (9)
C(35)-C(36)	1.389 (2)	C(2)-C(3)-H(3)	126.0
C(35)-H(35)	0.9400	C(3A)-C(3)-H(3)	126.0

Ni-C(3)-H(3)	114.3	C(22)-C(23)-C(24)	120.01(16)
C(4)-C(3A)-C(7A)	120.52(15)	C(22)-C(23)-H(23)	120.0
C(4)-C(3A)-C(3)	132.28(15)	C(24)-C(23)-H(23)	120.0
C(7A)-C(3A)-C(3)	107.17(13)	C(25)-C(24)-C(23)	119.85(16)
C(4)-C(3A)-Ni	129.39(11)	C(25)-C(24)-H(24)	120.1
C(7A)-C(3A)-Ni	73.79(8)	C(23)-C(24)-H(24)	120.1
C(3)-C(3A)-Ni	60.79(8)	C(24)-C(25)-C(26)	120.32(17)
C(5)-C(4)-C(3A)	118.23(16)	C(24)-C(25)-H(25)	119.8
C(5)-C(4)-H(4)	120.9	C(26)-C(25)-H(25)	119.8
C(3A)-C(4)-H(4)	120.9	C(21)-C(26)-C(25)	120.32(16)
C(4)-C(5)-C(6)	121.51(16)	C(21)-C(26)-H(26)	119.8
C(4)-C(5)-H(5)	119.2	C(25)-C(26)-H(26)	119.8
C(6)-C(5)-H(5)	119.2	C(32)-C(31)-C(36)	119.39(14)
C(7)-C(6)-C(5)	121.19(17)	C(32)-C(31)-P	118.45(12)
C(7)-C(6)-H(6)	119.4	C(36)-C(31)-P	122.15(12)
C(5)-C(6)-H(6)	119.4	C(31)-C(32)-C(33)	120.25(16)
C(6)-C(7)-C(7A)	118.18(17)	C(31)-C(32)-H(32)	119.9
C(6)-C(7)-H(7)	120.9	C(33)-C(32)-H(32)	119.9
C(7A)-C(7)-H(7)	120.9	C(34)-C(33)-C(32)	120.05(17)
C(7)-C(7A)-C(3A)	120.29(15)	C(34)-C(33)-H(33)	120.0
C(7)-C(7A)-C(1)	132.44(15)	C(32)-C(33)-H(33)	120.0
C(3A)-C(7A)-C(1)	107.19(14)	C(33)-C(34)-C(35)	120.15(16)
C(7)-C(7A)-Ni	129.22(11)	C(33)-C(34)-H(34)	119.9
C(3A)-C(7A)-Ni	70.55(8)	C(35)-C(34)-H(34)	119.9
C(1)-C(7A)-Ni	63.08(8)	C(34)-C(35)-C(36)	120.29(17)
C(1)-C(8)-C(9)	111.98(14)	C(34)-C(35)-H(35)	119.9
C(1)-C(8)-H(8A)	109.2	C(36)-C(35)-H(35)	119.9
C(9)-C(8)-H(8A)	109.2	C(35)-C(36)-C(31)	119.86(16)
C(1)-C(8)-H(8B)	109.2	C(35)-C(36)-H(36)	120.1
C(9)-C(8)-H(8B)	109.2	C(31)-C(36)-H(36)	120.1
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.9	C(46)-C(41)-C(42)	119.32(15)
O-C(9)-C(8)	108.91(15)	C(46)-C(41)-P	122.72(13)
O-C(9)-H(9A)	109.9	C(42)-C(41)-P	117.96(12)
C(8)-C(9)-H(9A)	109.9	C(43)-C(42)-C(41)	120.11(16)
O-C(9)-H(9B)	109.9	C(43)-C(42)-H(42)	119.9
C(8)-C(9)-H(9B)	109.9	C(41)-C(42)-H(42)	119.9
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.3	C(44)-C(43)-C(42)	120.29(18)
O-C(10)-H(10A)	109.5	C(44)-C(43)-H(43)	119.9
O-C(10)-H(10B)	109.5	C(42)-C(43)-H(43)	119.9
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(45)-C(44)-C(43)	119.90(17)
O-C(10)-H(10C)	109.5	C(45)-C(44)-H(44)	120.0
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(43)-C(44)-H(44)	120.0
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(44)-C(45)-C(46)	120.29(18)
C(26)-C(21)-C(22)	118.74(14)	C(44)-C(45)-H(45)	119.9
C(26)-C(21)-P	122.51(12)	C(46)-C(45)-H(45)	119.9
C(22)-C(21)-P	118.51(12)	C(41)-C(46)-C(45)	120.06(18)
C(23)-C(22)-C(21)	120.69(15)	C(41)-C(46)-H(46)	120.0
C(23)-C(22)-H(22)	119.7	C(45)-C(46)-H(46)	120.0
C(21)-C(22)-H(22)	119.7		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 6. Torsion angles [°] for C30 H28 Cl Ni O P.

C(3)-Ni-P-C(31)	-102.42(7)	C(2)-Ni-C(3)-C(3A)	112.76(13)
C(2)-Ni-P-C(31)	-77.04(9)	C(1)-Ni-C(3)-C(3A)	75.80(9)
C(1)-Ni-P-C(31)	-138.38(19)	P-Ni-C(3)-C(3A)	-94.93(8)
Cl-Ni-P-C(31)	73.17(6)	Cl-Ni-C(3)-C(3A)	98.60(15)
C(3A)-Ni-P-C(31)	-142.01(7)	C(7A)-Ni-C(3)-C(3A)	33.96(8)
C(7A)-Ni-P-C(31)	-167.60(7)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	-174.98(16)
C(3)-Ni-P-C(41)	137.52(7)	Ni-C(3)-C(3A)-C(4)	118.31(17)
C(2)-Ni-P-C(41)	162.90(8)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	7.20(16)
C(1)-Ni-P-C(41)	101.56(19)	Ni-C(3)-C(3A)-C(7A)	-59.51(11)
Cl-Ni-P-C(41)	-46.89(6)	C(2)-C(3)-C(3A)-Ni	66.71(10)
C(3A)-Ni-P-C(41)	97.93(7)	C(3)-Ni-C(3A)-C(4)	-122.57(19)
C(7A)-Ni-P-C(41)	72.34(7)	C(2)-Ni-C(3A)-C(4)	-164.04(18)
C(3)-Ni-P-C(21)	20.01(8)	C(1)-Ni-C(3A)-C(4)	152.13(18)
C(2)-Ni-P-C(21)	45.39(9)	P-Ni-C(3A)-C(4)	-28.90(16)
C(1)-Ni-P-C(21)	-16.0(2)	Cl-Ni-C(3A)-C(4)	87.69(16)
Cl-Ni-P-C(21)	-164.40(6)	C(7A)-Ni-C(3A)-C(4)	116.46(19)
C(3A)-Ni-P-C(21)	-19.58(7)	C(3)-Ni-C(3A)-C(7A)	120.98(13)
C(7A)-Ni-P-C(21)	-45.18(8)	C(2)-Ni-C(3A)-C(7A)	79.51(10)
C(3)-Ni-C(1)-C(2)	37.98(9)	C(1)-Ni-C(3A)-C(7A)	35.67(9)
P-Ni-C(1)-C(2)	76.8(2)	P-Ni-C(3A)-C(7A)	-145.35(8)
Cl-Ni-C(1)-C(2)	-134.72(9)	Cl-Ni-C(3A)-C(7A)	-28.77(12)
C(3A)-Ni-C(1)-C(2)	80.75(10)	C(2)-Ni-C(3A)-C(3)	-41.47(10)
C(7A)-Ni-C(1)-C(2)	114.36(13)	C(1)-Ni-C(3A)-C(3)	-85.31(10)
C(3)-Ni-C(1)-C(7A)	-76.38(10)	P-Ni-C(3A)-C(3)	93.67(9)
C(2)-Ni-C(1)-C(7A)	-114.36(13)	Cl-Ni-C(3A)-C(3)	-149.74(8)
P-Ni-C(1)-C(7A)	-37.6(2)	C(7A)-Ni-C(3A)-C(3)	-120.98(13)
Cl-Ni-C(1)-C(7A)	110.91(8)	C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	-0.8(2)
C(3A)-Ni-C(1)-C(7A)	-33.62(8)	C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	-178.42(16)
C(3)-Ni-C(1)-C(8)	158.63(17)	Ni-C(3A)-C(4)-C(5)	-94.55(18)
C(2)-Ni-C(1)-C(8)	120.65(19)	C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	2.3(2)
P-Ni-C(1)-C(8)	-162.58(13)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.0(3)
Cl-Ni-C(1)-C(8)	-14.08(15)	C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	-1.6(3)
C(3A)-Ni-C(1)-C(8)	-158.61(17)	C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	3.0(2)
C(7A)-Ni-C(1)-C(8)	-124.99(19)	C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	179.17(16)
C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	10.63(17)	C(6)-C(7)-C(7A)-Ni	91.78(18)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.35(15)	C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-1.8(2)
Ni-C(1)-C(2)-C(3)	-59.34(11)	C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	176.33(13)
C(7A)-C(1)-C(2)-Ni	69.97(10)	Ni-C(3A)-C(7A)-C(7)	124.77(14)
C(8)-C(1)-C(2)-Ni	-120.01(16)	C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-178.85(13)
C(3)-Ni-C(2)-C(1)	-118.85(13)	C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-0.72(16)
P-Ni-C(2)-C(1)	-159.46(7)	Ni-C(3A)-C(7A)-C(1)	-52.28(10)
Cl-Ni-C(2)-C(1)	55.79(10)	C(4)-C(3A)-C(7A)-Ni	-126.57(14)
C(3A)-Ni-C(2)-C(1)	-78.90(10)	C(3)-C(3A)-C(7A)-Ni	51.56(9)
C(7A)-Ni-C(2)-C(1)	-38.87(9)	C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	177.42(16)
C(1)-Ni-C(2)-C(3)	118.85(13)	C(8)-C(1)-C(7A)-C(7)	7.1(3)
P-Ni-C(2)-C(3)	-40.61(12)	Ni-C(1)-C(7A)-C(7)	-119.78(17)
Cl-Ni-C(2)-C(3)	174.64(8)	C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	-6.03(16)
C(3A)-Ni-C(2)-C(3)	39.95(9)	C(8)-C(1)-C(7A)-C(3A)	-176.35(14)
C(7A)-Ni-C(2)-C(3)	79.98(10)	Ni-C(1)-C(7A)-C(3A)	56.77(10)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	-11.11(17)	C(2)-C(1)-C(7A)-Ni	-62.80(10)
Ni-C(2)-C(3)-C(3A)	-73.00(10)	C(8)-C(1)-C(7A)-Ni	126.88(16)
C(1)-C(2)-C(3)-Ni	61.89(11)	C(3)-Ni-C(7A)-C(7)	-150.51(17)
C(1)-Ni-C(3)-C(2)	-36.97(9)	C(2)-Ni-C(7A)-C(7)	164.30(17)
P-Ni-C(3)-C(2)	152.31(9)	C(1)-Ni-C(7A)-C(7)	124.23(19)
Cl-Ni-C(3)-C(2)	-14.2(2)	P-Ni-C(7A)-C(7)	-67.32(16)
C(3A)-Ni-C(3)-C(2)	-112.76(13)	Cl-Ni-C(7A)-C(7)	47.47(16)
C(7A)-Ni-C(3)-C(2)	-78.80(10)	C(3A)-Ni-C(7A)-C(7)	-113.71(19)

C(3)-Ni-C(7A)-C(3A)	-36.80(9)
C(2)-Ni-C(7A)-C(3A)	-81.98(10)
C(1)-Ni-C(7A)-C(3A)	-122.06(13)
P-Ni-C(7A)-C(3A)	46.39(10)
Cl-Ni-C(7A)-C(3A)	161.18(8)
C(3)-Ni-C(7A)-C(1)	85.26(10)
C(2)-Ni-C(7A)-C(1)	40.07(10)
P-Ni-C(7A)-C(1)	168.45(8)
Cl-Ni-C(7A)-C(1)	-76.76(9)
C(3A)-Ni-C(7A)-C(1)	122.06(13)
C(2)-C(1)-C(8)-C(9)	-91.3(2)
C(7A)-C(1)-C(8)-C(9)	77.2(2)
Ni-C(1)-C(8)-C(9)	179.86(12)
C(10)-O-C(9)-C(8)	175.25(16)
C(1)-C(8)-C(9)-O	64.2(2)
C(31)-P-C(21)-C(26)	-123.22(13)
C(41)-P-C(21)-C(26)	-12.72(15)
Ni-P-C(21)-C(26)	108.23(13)
C(31)-P-C(21)-C(22)	62.49(13)
C(41)-P-C(21)-C(22)	172.99(12)
Ni-P-C(21)-C(22)	-66.06(13)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-2.6(2)
P-C(21)-C(22)-C(23)	171.86(12)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.9(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	1.6(3)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-2.3(3)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	1.9(2)
P-C(21)-C(26)-C(25)	-172.35(13)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0.5(3)
C(41)-P-C(31)-C(32)	90.24(13)
C(21)-P-C(31)-C(32)	-160.52(13)
Ni-P-C(31)-C(32)	-32.23(14)
C(41)-P-C(31)-C(36)	-90.36(14)
C(21)-P-C(31)-C(36)	18.88(15)
Ni-P-C(31)-C(36)	147.17(12)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	0.4(3)
P-C(31)-C(32)-C(33)	179.80(14)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.8(3)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.6(3)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-0.1(3)
C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-0.3(3)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	0.2(2)
P-C(31)-C(36)-C(35)	-179.22(13)
C(31)-P-C(41)-C(46)	10.96(16)
C(21)-P-C(41)-C(46)	-98.41(15)
Ni-P-C(41)-C(46)	137.09(13)
C(31)-P-C(41)-C(42)	-168.81(13)
C(21)-P-C(41)-C(42)	81.82(14)
Ni-P-C(41)-C(42)	-42.69(14)
C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	1.1(3)
P-C(41)-C(42)-C(43)	-179.08(14)
C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-1.4(3)
C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	0.7(3)
C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	0.2(3)
C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	-0.2(3)
P-C(41)-C(46)-C(45)	180.00(15)
C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	-0.4(3)

A-4 Données cristallographiques pour $(\eta^3:\eta^0\text{-}(1\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{OMe-3-Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (4)

Empirical formula	C35 H38 Cl Ni O P Si
Formula weight	627.87
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.9827(2) Å alpha = 93.017(10) deg. b = 9.9160(2) Å beta = 95.634(10) deg. c = 19.8821(3) Å gamma = 116.985 (10) deg.
Volume	1561.05(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.336 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.732 mm ⁻¹
F(000)	660
Crystal size	0.34 x 0.25 x 0.17 mm
Theta range for data collection	2.25 to 72.82 deg.
Index ranges	-9<=h<=10, -12<=k<=12, -24<=l<=24
Reflections collected	18933
Independent reflections	5964 [R(int) = 0.033]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7300
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5964 / 3 / 374
Goodness-of-fit on F ²	0.643
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0419, wR2 = 0.1131
R indices (all data)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.1192
Largest diff. peak and hole	1.060 and -0.454 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C35 H38 Cl Ni O P Si.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U(eq)
Ni	1	2882 (1)	907 (1)	2522 (1)	18 (1)
Cl	1	1820 (1)	2220 (1)	1990 (1)	26 (1)
O	1	6705 (2)	646 (2)	4361 (1)	24 (1)
P	1	3578 (1)	214 (1)	1594 (1)	19 (1)
Si	1	2227 (1)	3196 (1)	3776 (1)	21 (1)
C(1)	1	2524 (2)	1499 (2)	3504 (1)	18 (1)
C(2)	1	4102 (2)	1490 (2)	3498 (1)	18 (1)
C(3)	1	3832 (2)	-2 (2)	3271 (1)	18 (1)
C(3A)	1	2028 (2)	-1023 (2)	3256 (1)	18 (1)
C(4)	1	1095 (3)	-2609 (2)	3137 (1)	23 (1)
C(5)	1	-629 (3)	-3259 (2)	3162 (1)	28 (1)
C(6)	1	-1421 (3)	-2361 (2)	3284 (1)	29 (1)
C(7)	1	-515 (3)	-784 (2)	3391 (1)	24 (1)
C(7A)	1	1230 (2)	-105 (2)	3396 (1)	18 (1)
C(8A)	1	4016 (3)	4930 (2)	3551 (1)	29 (1)
C(8B)	1	160 (3)	3050 (3)	3413 (1)	31 (1)
C(12)	1	5146 (2)	-541 (2)	3266 (1)	21 (1)
C(13)	1	5708 (2)	-792 (2)	3977 (1)	21 (1)
C(14)	1	7434 (3)	499 (3)	5000 (1)	29 (1)
C(21)	1	4281 (3)	-1252 (2)	1612 (1)	22 (1)
C(22)	1	5946 (3)	-995 (3)	1652 (1)	27 (1)
C(23)	1	6318 (3)	-2207 (3)	1716 (1)	35 (1)
C(24)	1	5046 (3)	-3671 (3)	1732 (1)	35 (1)
C(25)	1	3391 (3)	-3936 (3)	1687 (1)	32 (1)
C(26)	1	3012 (3)	-2735 (2)	1634 (1)	25 (1)
C(31)	1	5290 (3)	1898 (2)	1333 (1)	23 (1)
C(32)	1	5145 (3)	2455 (2)	717 (1)	28 (1)
C(33)	1	6458 (3)	3799 (3)	560 (1)	35 (1)
C(34)	1	7911 (3)	4580 (2)	1017 (1)	34 (1)
C(35)	1	8066 (3)	4036 (2)	1637 (1)	34 (1)
C(36)	1	6749 (3)	2716 (2)	1797 (1)	30 (1)
C(41)	1	1912 (3)	-640 (2)	871 (1)	21 (1)
C(42)	1	263 (3)	-983 (2)	951 (1)	23 (1)
C(43)	1	-1039 (3)	-1767 (2)	417 (1)	26 (1)
C(44)	1	-687 (3)	-2179 (2)	-201 (1)	28 (1)
C(45)	1	952 (3)	-1839 (3)	-285 (1)	30 (1)
C(46)	1	2249 (3)	-1094 (2)	249 (1)	27 (1)
C(9A)	0.662 (5)	2194 (10)	3210 (7)	4734 (3)	26 (2)
C(10A)	0.662 (5)	1709 (4)	4360 (4)	5020 (2)	28 (1)
C(11A)	0.662 (5)	2730 (5)	5809 (4)	5216 (2)	31 (1)
C(11B)	0.34	1794 (9)	5241 (8)	5390 (3)	31 (1)
C(10B)	0.34	2811 (9)	5005 (8)	5029 (3)	28 (1)
C(9B)	0.34	2570 (30)	3468 (17)	4740 (7)	26 (2)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C35 H38 Cl Ni O P Si.

	Occ.	x	y	z	U(eq)
H(2)	1	5229	2384	3650	22
H(4)	1	1625	-3224	3042	27
H(5)	1	-1281	-4335	3095	33
H(6)	1	-2604	-2838	3294	34
H(7)	1	-1072	-181	3460	28
H(8A1)	1	3970	4889	3056	44
H(8A2)	1	5084	4981	3753	44
H(8A3)	1	3940	5836	3727	44
H(8B1)	1	188	4047	3484	46
H(8B2)	1	-739	2310	3640	46
H(8B3)	1	-58	2716	2925	46
H(12A)	1	6135	223	3082	25
H(12B)	1	4684	-1506	2963	25
H(13A)	1	4710	-1400	4200	25
H(13B)	1	6373	-1357	3948	25
H(14A)	1	6544	-204	5242	44
H(14B)	1	8028	1497	5269	44
H(14C)	1	8233	101	4931	44
H(22)	1	6826	2	1636	33
H(23)	1	7457	-2026	1750	42
H(24)	1	5313	-4489	1774	42
H(25)	1	2514	-4939	1692	38
H(26)	1	1873	-2921	1612	30
H(32)	1	4148	1920	401	34
H(33)	1	6349	4175	138	42
H(34)	1	8805	5488	907	41
H(35)	1	9070	4567	1950	41
H(36)	1	6841	2366	2227	36
H(42)	1	21	-684	1372	27
H(43)	1	-2168	-2018	476	31
H(44)	1	-1571	-2695	-568	34
H(45)	1	1190	-2117	-710	36
H(46)	1	3367	-892	193	33
H(9A1)	0.662(5)	1384	2186	4834	31
H(9A2)	0.662(5)	3325	3435	4960	31
H(10A)	0.662(5)	552	4010	5065	34
H(11A)	0.662(5)	3899	6215	5181	37
H(11B)	0.662(5)	2299	6450	5392	37
H(11C)	0.338(5)	804	4404	5491	37
H(11D)	0.338(5)	2045	6250	5552	37
H(10B)	0.338(5)	3787	5875	4940	34
H(9B1)	0.338(5)	1581	2663	4909	31
H(9B2)	0.338(5)	3571	3348	4906	31

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C35 H38 Cl Ni O P Si.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	21(1)	15(1)	15(1)	2(1)	1(1)	7(1)
Cl	41(1)	21(1)	18(1)	2(1)	-2(1)	17(1)
O	26(1)	22(1)	20(1)	3(1)	-2(1)	9(1)
P	22(1)	15(1)	15(1)	2(1)	2(1)	5(1)
Si	25(1)	17(1)	20(1)	1(1)	1(1)	9(1)
C(1)	20(1)	17(1)	13(1)	2(1)	1(1)	6(1)
C(2)	20(1)	18(1)	12(1)	2(1)	0(1)	6(1)
C(3)	19(1)	20(1)	13(1)	4(1)	0(1)	7(1)
C(3A)	22(1)	19(1)	13(1)	4(1)	1(1)	8(1)
C(4)	26(1)	19(1)	22(1)	4(1)	3(1)	10(1)
C(5)	28(1)	17(1)	32(1)	2(1)	5(1)	5(1)
C(6)	19(1)	23(1)	39(1)	4(1)	6(1)	4(1)
C(7)	21(1)	21(1)	28(1)	3(1)	4(1)	9(1)
C(7A)	21(1)	17(1)	15(1)	3(1)	1(1)	8(1)
C(8A)	33(1)	17(1)	31(1)	2(1)	-1(1)	6(1)
C(8B)	30(1)	28(1)	37(1)	6(1)	2(1)	16(1)
C(12)	21(1)	23(1)	18(1)	2(1)	2(1)	10(1)
C(13)	22(1)	20(1)	22(1)	3(1)	3(1)	10(1)
C(14)	29(1)	36(1)	21(1)	5(1)	-1(1)	14(1)
C(21)	28(1)	21(1)	17(1)	2(1)	5(1)	11(1)
C(22)	27(1)	30(1)	24(1)	7(1)	9(1)	12(1)
C(23)	38(1)	49(1)	31(1)	12(1)	13(1)	28(1)
C(24)	54(2)	37(1)	29(1)	11(1)	12(1)	31(1)
C(25)	45(1)	22(1)	29(1)	3(1)	3(1)	15(1)
C(26)	28(1)	20(1)	24(1)	2(1)	-1(1)	9(1)
C(31)	27(1)	16(1)	23(1)	2(1)	8(1)	7(1)
C(32)	28(1)	25(1)	33(1)	11(1)	7(1)	12(1)
C(33)	37(1)	31(1)	42(1)	21(1)	16(1)	17(1)
C(34)	35(1)	20(1)	46(1)	8(1)	16(1)	9(1)
C(35)	34(1)	22(1)	33(1)	-4(1)	7(1)	1(1)
C(36)	33(1)	23(1)	23(1)	0(1)	6(1)	3(1)
C(41)	26(1)	15(1)	18(1)	2(1)	-1(1)	7(1)
C(42)	29(1)	18(1)	18(1)	3(1)	2(1)	8(1)
C(43)	28(1)	21(1)	24(1)	5(1)	0(1)	7(1)
C(44)	39(1)	19(1)	19(1)	0(1)	-7(1)	11(1)
C(45)	45(1)	28(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	19(1)
C(46)	35(1)	27(1)	21(1)	2(1)	2(1)	16(1)
C(9A)	29(5)	22(3)	23(1)	1(1)	4(2)	10(3)
C(10A)	29(2)	30(2)	26(1)	3(1)	5(1)	13(1)
C(11A)	34(2)	30(2)	30(2)	-5(1)	-1(1)	17(2)
C(11B)	34(2)	30(2)	30(2)	-5(1)	-1(1)	17(2)
C(10B)	29(2)	30(2)	26(1)	3(1)	5(1)	13(1)
C(9B)	29(5)	22(3)	23(1)	1(1)	4(2)	10(3)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [deg.] for C₃₅H₃₈ClNiOPSi

Ni-C(2)	2.0470(18)	C(2)-Ni-Cl	124.62(6)
Ni-C(3)	2.0863(18)	C(3)-Ni-Cl	163.56(6)
Ni-C(1)	2.1057(18)	C(1)-Ni-Cl	96.24(5)
Ni-P	2.1797(6)	P-Ni-Cl	92.75(2)
Ni-Cl	2.1893(5)	C(2)-Ni-C(7A)	62.89(7)
Ni-C(7A)	2.3595(19)	C(3)-Ni-C(7A)	62.90(7)
Ni-C(3A)	2.3595(18)	C(1)-Ni-C(7A)	37.93(6)
O-C(14)	1.416(2)	P-Ni-C(7A)	141.63(5)
O-C(13)	1.418(2)	Cl-Ni-C(7A)	106.32(5)
P-C(41)	1.8223(19)	C(2)-Ni-C(3A)	63.14(7)
P-C(31)	1.828(2)	C(3)-Ni-C(3A)	37.89(7)
P-C(21)	1.830(2)	C(1)-Ni-C(3A)	63.12(7)
Si-C(8A)	1.859(2)	P-Ni-C(3A)	111.88(5)
Si-C(8B)	1.863(2)	Cl-Ni-C(3A)	137.82(5)
Si-C(1)	1.881(2)	C(7A)-Ni-C(3A)	35.09(6)
Si-C(9B)	1.896(13)	C(14)-O-C(13)	111.39(15)
Si-C(9A)	1.906(6)	C(41)-P-C(31)	107.50(9)
C(1)-C(2)	1.422(3)	C(41)-P-C(21)	99.06(9)
C(1)-C(7A)	1.471(2)	C(31)-P-C(21)	106.59(9)
C(2)-C(3)	1.426(3)	C(41)-P-Ni	116.21(7)
C(3)-C(3A)	1.466(3)	C(31)-P-Ni	108.00(7)
C(3)-C(12)	1.501(3)	C(21)-P-Ni	118.59(6)
C(3A)-C(4)	1.400(3)	C(8A)-Si-C(8B)	111.36(10)
C(3A)-C(7A)	1.422(3)	C(8A)-Si-C(1)	108.28(10)
C(4)-C(5)	1.389(3)	C(8B)-Si-C(1)	113.73(9)
C(5)-C(6)	1.394(3)	C(8A)-Si-C(9B)	103.0(6)
C(6)-C(7)	1.389(3)	C(8B)-Si-C(9B)	112.4(6)
C(7)-C(7A)	1.397(3)	C(1)-Si-C(9B)	107.4(5)
C(12)-C(13)	1.525(3)	C(8A)-Si-C(9A)	112.2(2)
C(21)-C(22)	1.392(3)	C(8B)-Si-C(9A)	105.5(3)
C(21)-C(26)	1.400(3)	C(1)-Si-C(9A)	105.7(2)
C(22)-C(23)	1.393(3)	C(9B)-Si-C(9A)	9.5(8)
C(23)-C(24)	1.386(4)	C(2)-C(1)-C(7A)	106.23(16)
C(24)-C(25)	1.380(4)	C(2)-C(1)-Si	125.61(14)
C(25)-C(26)	1.385(3)	C(7A)-C(1)-Si	127.05(14)
C(31)-C(32)	1.387(3)	C(2)-C(1)-Ni	67.76(10)
C(31)-C(36)	1.395(3)	C(7A)-C(1)-Ni	80.43(11)
C(32)-C(33)	1.398(3)	Si-C(1)-Ni	125.96(9)
C(33)-C(34)	1.380(4)	C(1)-C(2)-C(3)	109.81(16)
C(34)-C(35)	1.392(3)	C(1)-C(2)-Ni	72.21(10)
C(35)-C(36)	1.388(3)	C(3)-C(2)-Ni	71.31(10)
C(41)-C(42)	1.390(3)	C(2)-C(3)-C(3A)	106.80(17)
C(41)-C(46)	1.400(3)	C(2)-C(3)-C(12)	126.77(17)
C(42)-C(43)	1.395(3)	C(3A)-C(3)-C(12)	123.74(17)
C(43)-C(44)	1.384(3)	C(2)-C(3)-Ni	68.34(10)
C(44)-C(45)	1.382(3)	C(3A)-C(3)-Ni	81.21(11)
C(45)-C(46)	1.388(3)	C(12)-C(3)-Ni	130.52(13)
C(9A)-C(10A)	1.499(7)	C(4)-C(3A)-C(7A)	120.86(17)
C(10A)-C(11A)	1.316(5)	C(4)-C(3A)-C(3)	131.53(18)
C(11B)-C(10B)	1.309(9)	C(7A)-C(3A)-C(3)	107.61(16)
C(10B)-C(9B)	1.510(13)	C(4)-C(3A)-Ni	132.53(13)
		C(7A)-C(3A)-Ni	72.46(10)
C(2)-Ni-C(3)	40.35(7)	C(3)-C(3A)-Ni	60.90(9)
C(2)-Ni-C(1)	40.03(8)	C(5)-C(4)-C(3A)	118.04(19)
C(3)-Ni-C(1)	67.55(7)	C(4)-C(5)-C(6)	121.23(19)
C(2)-Ni-P	130.69(6)	C(7)-C(6)-C(5)	121.35(19)
C(3)-Ni-P	103.26(6)	C(6)-C(7)-C(7A)	118.57(19)
C(1)-Ni-P	170.30(6)	C(7)-C(7A)-C(3A)	119.86(17)

C(7) -C(7A) -C(1)	131.69(18)	C(31) -C(32) -C(33)	120.4(2)
C(3A) -C(7A) -C(1)	108.42(16)	C(34) -C(33) -C(32)	120.1(2)
C(7) -C(7A) -Ni	130.64(13)	C(33) -C(34) -C(35)	120.0(2)
C(3A) -C(7A) -Ni	72.46(10)	C(36) -C(35) -C(34)	119.8(2)
C(1) -C(7A) -Ni	61.64(10)	C(35) -C(36) -C(31)	120.7(2)
C(3) -C(12) -C(13)	111.71(16)	C(42) -C(41) -C(46)	119.26(18)
O -C(13) -C(12)	108.66(15)	C(42) -C(41) -P	120.15(15)
C(22) -C(21) -C(26)	118.77(19)	C(46) -C(41) -P	120.29(16)
C(22) -C(21) -P	125.73(16)	C(41) -C(42) -C(43)	120.24(19)
C(26) -C(21) -P	115.35(16)	C(44) -C(43) -C(42)	120.0(2)
C(21) -C(22) -C(23)	119.8(2)	C(45) -C(44) -C(43)	120.02(19)
C(24) -C(23) -C(22)	120.8(2)	C(44) -C(45) -C(46)	120.4(2)
C(25) -C(24) -C(23)	119.8(2)	C(45) -C(46) -C(41)	120.0(2)
C(24) -C(25) -C(26)	119.9(2)	C(10A) -C(9A) -Si	112.7(5)
C(25) -C(26) -C(21)	121.0(2)	C(11A) -C(10A) -C(9A)	126.4(4)
C(32) -C(31) -C(36)	119.02(19)	C(11B) -C(10B) -C(9B)	125.5(10)
C(32) -C(31) -P	122.72(16)	C(10B) -C(9B) -Si	113.0(9)
C(36) -C(31) -P	118.06(15)		

A-5 Données cristallographiques pour (IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂)₂Ni (5)

Empirical formula	C ₂₈ H ₃₄ Ni Si ₂
Formula weight	485.44
Temperature	220(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 8.24030(10) Å α = 90° b = 17.6070(3) Å β = 99.8710(10)° c = 8.9651(2) Å γ = 90°
Volume	1281.46(4) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.258 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.066 mm ⁻¹
F(000)	516
Crystal size	0.17 x 0.15 x 0.05 mm
Theta range for data collection	5.02 to 72.73°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 21, -10 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	10384
Independent reflections	2518 [R _{int} = 0.025]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8500 and 0.6900
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2518 / 0 / 163
Goodness-of-fit on F ²	1.021
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0375, wR ₂ = 0.1050
R indices (all data)	R ₁ = 0.0474, wR ₂ = 0.1104
Largest diff. peak and hole	0.282 and -0.258 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₂₈ H₃₄ Ni Si₂.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Ni	1	5000	5000	0	39(1)
Si	1	2914(1)	6353(1)	1855(1)	40(1)
C(1)	1	3825(2)	6044(1)	184(2)	36(1)
C(2)	1	3020(3)	5578(1)	-1031(2)	39(1)
C(3)	1	4085(3)	5477(1)	-2100(2)	42(1)
C(3A)	1	5445(3)	6006(1)	-1740(2)	39(1)
C(4)	1	6794(3)	6179(1)	-2435(3)	49(1)
C(5)	1	7917(3)	6706(2)	-1781(3)	56(1)
C(6)	1	7733(3)	7071(1)	-439(3)	53(1)
C(7)	1	6432(3)	6899(1)	294(3)	43(1)
C(7A)	1	5282(3)	6362(1)	-344(2)	36(1)
C(8)	1	2339(3)	7375(1)	1657(3)	56(1)
C(9)	1	4383(3)	6232(2)	3666(3)	57(1)
C(10)	1	1046(3)	5745(2)	1886(3)	54(1)
C(11)	0.653(14)	553(7)	5713(4)	3419(6)	51(2)
C(12)	0.653(14)	-812(9)	6033(3)	3703(8)	67(2)
C(11')	0.347(14)	4(15)	6082(8)	3063(14)	58(3)
C(12')	0.347(14)	70(20)	5879(8)	4340(20)	97(5)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₂₈ H₃₄ Ni Si₂.

	Occ.	x	y	z	U _{eq}
H(2)	1	1957	5372	-1106	47
H(3)	1	3935	5128	-2905	50
H(4)	1	6928	5936	-3339	59
H(5)	1	8827	6823	-2244	67
H(6)	1	8506	7439	-26	64
H(7)	1	6327	7141	1207	52
H(8A)	1	1692	7511	2424	84
H(8B)	1	1696	7464	661	84
H(8C)	1	3330	7683	1784	84
H(9A)	1	5460	6418	3544	85
H(9B)	1	4460	5698	3937	85
H(9C)	1	3993	6517	4461	85
H(10A)	0.653 (14)	125	5946	1155	64
H(10B)	0.653 (14)	1274	5228	1570	64
H(10C)	0.347 (14)	369	5731	875	64
H(10D)	0.347 (14)	1387	5224	2175	64
H(11)	0.653 (14)	1239	5457	4205	61
H(12A)	0.653 (14)	-1512	6292	2930	81
H(12B)	0.653 (14)	-1083	6003	4678	81
H(11')	0.347 (14)	-733	6477	2722	70
H(12C)	0.347 (14)	788	5485	4731	116
H(12D)	0.347 (14)	-599	6113	4959	116

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₂₈ H₃₄ Ni Si₂.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	47(1)	36(1)	34(1)	-1(1)	7(1)	2(1)
Si	40(1)	40(1)	42(1)	-5(1)	10(1)	-2(1)
C(1)	38(1)	32(1)	39(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(2)	36(1)	38(1)	42(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
C(3)	49(1)	41(1)	33(1)	0(1)	3(1)	2(1)
C(3A)	44(1)	36(1)	37(1)	9(1)	6(1)	4(1)
C(4)	53(1)	51(1)	48(1)	19(1)	19(1)	10(1)
C(5)	47(1)	60(2)	64(2)	25(1)	18(1)	1(1)
C(6)	42(1)	46(1)	69(2)	11(1)	4(1)	-8(1)
C(7)	45(1)	34(1)	49(1)	3(1)	3(1)	-3(1)
C(7A)	38(1)	30(1)	40(1)	6(1)	4(1)	2(1)
C(8)	54(1)	46(1)	71(2)	-8(1)	18(1)	3(1)
C(9)	61(2)	68(2)	41(1)	-11(1)	8(1)	5(1)
C(10)	53(1)	53(2)	58(2)	-4(1)	20(1)	-9(1)
C(11)	51(3)	47(3)	60(3)	14(2)	21(2)	5(2)
C(12)	64(4)	67(3)	79(4)	11(3)	35(3)	10(3)
C(11')	54(6)	50(6)	75(6)	4(5)	26(5)	-5(5)
C(12')	100(12)	89(9)	119(13)	25(8)	67(10)	8(8)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C28 H34 Ni Si2

Ni-C(2) #1	2.008 (2)	C(2) #1-NI-C(7A)	118.02 (8)
Ni-C(2)	2.008 (2)	C(2) -NI-C(7A)	61.98 (8)
Ni-C(3) #1	2.082 (2)	C(3) #1-NI-C(7A)	118.99 (8)
Ni-C(3)	2.082 (2)	C(3) -NI-C(7A)	61.01 (8)
Ni-C(1) #1	2.098 (2)	C(1) #1-NI-C(7A)	142.96 (7)
Ni-C(1)	2.098 (2)	C(1) -NI-C(7A)	37.04 (7)
Ni-C(3a)	2.429 (2)	C(3A) -NI-C(7A)	34.12 (7)
Ni-C(3a) #1	2.429 (2)	C(3A) #1-NI-C(7A)	145.88 (7)
Ni-C(7a)	2.434 (2)	C(2) #1-NI-C(7A) #1	61.98 (8)
Ni-C(7a) #1	2.434 (2)	C(2) -NI-C(7A) #1	118.02 (8)
Si-C(8)	1.862 (3)	C(3) #1-NI-C(7A) #1	61.01 (8)
Si-C(9)	1.864 (2)	C(3) -NI-C(7A) #1	118.99 (8)
Si-C(1)	1.867 (2)	C(1) #1-NI-C(7A) #1	37.04 (7)
Si-C(10)	1.879 (2)	C(1) -NI-C(7A) #1	142.96 (7)
C(1) -C(2)	1.433 (3)	C(3A) -NI-C(7A) #1	145.88 (7)
C(1) -C(7a)	1.475 (3)	C(3A) #1-NI-C(7A) #1	34.12 (7)
C(2) -C(3)	1.417 (3)	C(7A) -NI-C(7A) #1	180
C(3) -C(3a)	1.450 (3)	C(8) -SI-C(9)	108.05 (12)
C(3a) -C(4)	1.398 (3)	C(8) -SI-C(1)	109.60 (11)
C(3a) -C(7a)	1.427 (3)	C(9) -SI-C(1)	112.03 (10)
C(4) -C(5)	1.369 (4)	C(8) -SI-C(10)	110.89 (12)
C(5) -C(6)	1.395 (4)	C(9) -SI-C(10)	109.47 (12)
C(6) -C(7)	1.384 (3)	C(1) -SI-C(10)	106.82 (10)
C(7) -C(7a)	1.390 (3)	C(2) -C(1) -C(7A)	105.61 (18)
C(10) -C(11)	1.499 (5)	C(2) -C(1) -SI	125.40 (16)
C(10) -C(11')	1.585 (11)	C(7A) -C(1) -SI	127.52 (15)
C(11) -C(12)	1.321 (12)	C(2) -C(1) -NI	66.25 (12)
C(11') -C(12')	1.19 (3)	C(7A) -C(1) -NI	83.96 (12)
		SI-C(1) -NI	124.93 (11)
C(2) #1-NI-C(2)	180.000 (1)	C(3) -C(2) -C(1)	109.08 (19)
C(2) #1-NI-C(3) #1	40.50 (8)	C(3) -C(2) -NI	72.53 (12)
C(2) -NI-C(3) #1	139.50 (8)	C(1) -C(2) -NI	72.97 (12)
C(2) #1-NI-C(3)	139.50 (8)	C(2) -C(3) -C(3A)	108.27 (19)
C(2) -NI-C(3)	40.50 (8)	C(2) -C(3) -NI	66.97 (11)
C(3) #1-NI-C(3)	180.00 (11)	C(3A) -C(3) -NI	84.89 (12)
C(2) #1-NI-C(1) #1	40.78 (8)	C(4) -C(3A) -C(7A)	119.8 (2)
C(2) -NI-C(1) #1	139.22 (8)	C(4) -C(3A) -C(3)	133.2 (2)
C(3) #1-NI-C(1) #1	67.48 (8)	C(7A) -C(3A) -C(3)	106.99 (18)
C(3) -NI-C(1) #1	112.52 (8)	C(4) -C(3A) -NI	131.63 (15)
C(2) #1-NI-C(1)	139.22 (8)	C(7A) -C(3A) -NI	73.16 (12)
C(2) -NI-C(1)	40.78 (8)	C(3) -C(3A) -NI	58.62 (11)
C(3) #1-NI-C(1)	112.52 (8)	C(5) -C(4) -C(3A)	119.2 (2)
C(3) -NI-C(1)	67.48 (8)	C(4) -C(5) -C(6)	121.0 (2)
C(1) #1-NI-C(1)	180	C(7) -C(6) -C(5)	121.1 (2)
C(2) #1-NI-C(3A)	117.68 (8)	C(6) -C(7) -C(7A)	118.8 (2)
C(2) -NI-C(3A)	62.32 (8)	C(7) -C(7A) -C(3A)	120.0 (2)
C(3) #1-NI-C(3A)	143.51 (8)	C(7) -C(7A) -C(1)	131.3 (2)
C(3) -NI-C(3A)	36.49 (8)	C(3A) -C(7A) -C(1)	108.64 (18)
C(1) #1-NI-C(3A)	117.76 (8)	C(7) -C(7A) -NI	133.69 (15)
C(1) -NI-C(3A)	62.24 (8)	C(3A) -C(7A) -NI	72.73 (12)
C(2) #1-NI-C(3A) #1	62.32 (8)	C(1) -C(7A) -NI	58.99 (10)
C(2) -NI-C(3A) #1	117.68 (8)	C(11) -C(10) -C(11')	30.8 (4)
C(3) #1-NI-C(3A) #1	36.49 (8)	C(11) -C(10) -SI	112.7 (2)
C(3) -NI-C(3A) #1	143.51 (8)	C(11') -C(10) -SI	109.6 (4)
C(1) #1-NI-C(3A) #1	62.24 (8)	C(12) -C(11) -C(10)	122.3 (7)
C(1) -NI-C(3A) #1	117.76 (8)	C(12') -C(11') -C(10)	125.90 (19)
C(3A) -NI-C(3A) #1	180		

Table 6. Torsion angles [°] for C28 H34 Ni Si2.

C(8) -SI-C(1) -C(2)	-105.9(2)	C(1) -C(2) -C(3) -NI	64.30(15)
C(9) -SI-C(1) -C(2)	134.15(19)	C(2) #1-NI-C(3) -C(2)	180
C(10) -SI-C(1) -C(2)	14.3(2)	C(3) #1-NI-C(3) -C(2)	92(100)
C(8) -SI-C(1) -C(7A)	58.2(2)	C(1) #1-NI-C(3) -C(2)	140.97(12)
C(9) -SI-C(1) -C(7A)	-61.7(2)	C(1) -NI-C(3) -C(2)	-39.03(12)
C(10) -SI-C(1) -C(7A)	178.40(18)	C(3A) -NI-C(3) -C(2)	-112.33(18)
C(8) -SI-C(1) -NI	170.19(12)	C(3A) #1-NI-C(3) -C(2)	67.67(18)
C(9) -SI-C(1) -NI	50.26(16)	C(7A) -NI-C(3) -C(2)	-79.73(13)
C(10) -SI-C(1) -NI	-69.60(15)	C(7A) #1-NI-C(3) -C(2)	100.27(13)
C(2) #1-NI-C(1) -C(2)	180	C(2) #1-NI-C(3) -C(3A)	-67.67(18)
C(3) #1-NI-C(1) -C(2)	-141.23(13)	C(2) -NI-C(3) -C(3A)	112.33(18)
C(3) -NI-C(1) -C(2)	38.77(13)	C(3) #1-NI-C(3) -C(3A)	-156(100)
C(1) #1-NI-C(1) -C(2)	25(100)	C(1) #1-NI-C(3) -C(3A)	-106.70(13)
C(3A) -NI-C(1) -C(2)	78.84(13)	C(1) -NI-C(3) -C(3A)	73.30(13)
C(3A) #1-NI-C(1) -C(2)	-101.16(13)	C(3A) #1-NI-C(3) -C(3A)	180
C(7A) -NI-C(1) -C(2)	110.00(18)	C(7A) -NI-C(3) -C(3A)	32.60(12)
C(7A) #1-NI-C(1) -C(2)	-70.00(18)	C(7A) #1-NI-C(3) -C(3A)	-147.40(12)
C(2) #1-NI-C(1) -C(7A)	70.00(18)	C(2) -C(3) -C(3A) -C(4)	-176.7(2)
C(2) -NI-C(1) -C(7A)	-110.00(18)	NI-C(3) -C(3A) -C(4)	119.6(2)
C(3) #1-NI-C(1) -C(7A)	108.76(13)	C(2) -C(3) -C(3A) -C(7A)	6.5(2)
C(3) -NI-C(1) -C(7A)	-71.24(13)	NI-C(3) -C(3A) -C(7A)	-57.23(15)
C(1) #1-NI-C(1) -C(7A)	-85(100)	C(2) -C(3) -C(3A) -NI	63.70(14)
C(3A) -NI-C(1) -C(7A)	-31.17(11)	C(2) #1-NI-C(3A) -C(4)	15.3(3)
C(3A) #1-NI-C(1) -C(7A)	148.83(11)	C(2) -NI-C(3A) -C(4)	-164.7(3)
C(7A) #1-NI-C(1) -C(7A)	180	C(3) #1-NI-C(3A) -C(4)	58.0(3)
C(2) #1-NI-C(1) -SI	-62.31(18)	C(3) -NI-C(3A) -C(4)	-122.0(3)
C(2) -NI-C(1) -SI	117.69(18)	C(1) #1-NI-C(3A) -C(4)	-31.1(3)
C(3) #1-NI-C(1) -SI	-23.55(15)	C(1) -NI-C(3A) -C(4)	148.9(3)
C(3) -NI-C(1) -SI	156.45(15)	C(3A) #1-NI-C(3A) -C(4)	-145(100)
C(1) #1-NI-C(1) -SI	143(100)	C(7A) -NI-C(3A) -C(4)	115.2(3)
C(3A) -NI-C(1) -SI	-163.48(16)	C(7A) #1-NI-C(3A) -C(4)	-64.8(3)
C(3A) #1-NI-C(1) -SI	16.52(16)	C(2) #1-NI-C(3A) -C(7A)	-99.88(13)
C(7A) -NI-C(1) -SI	-132.31(19)	C(2) -NI-C(3A) -C(7A)	80.12(13)
C(7A) #1-NI-C(1) -SI	47.69(19)	C(3) #1-NI-C(3A) -C(7A)	-57.16(18)
C(7A) -C(1) -C(2) -C(3)	12.0(2)	C(3) -NI-C(3A) -C(7A)	122.84(18)
SI-C(1) -C(2) -C(3)	178.94(15)	C(1) #1-NI-C(3A) -C(7A)	-146.23(12)
NI-C(1) -C(2) -C(3)	-64.02(15)	C(1) -NI-C(3A) -C(7A)	33.77(12)
C(7A) -C(1) -C(2) -NI	75.98(14)	C(3A) #1-NI-C(3A) -C(7A)	100(100)
SI-C(1) -C(2) -NI	-117.04(16)	C(7A) #1-NI-C(3A) -C(7A)	180
C(2) #1-NI-C(2) -C(3)	-121(100)	C(2) #1-NI-C(3A) -C(3)	137.28(13)
C(3) #1-NI-C(2) -C(3)	180	C(2) -NI-C(3A) -C(3)	-42.72(13)
C(1) #1-NI-C(2) -C(3)	-62.95(18)	C(3) #1-NI-C(3A) -C(3)	180
C(1) -NI-C(2) -C(3)	117.05(18)	C(1) #1-NI-C(3A) -C(3)	90.93(14)
C(3A) -NI-C(2) -C(3)	38.41(12)	C(1) -NI-C(3A) -C(3)	-89.07(14)
C(3A) #1-NI-C(2) -C(3)	-141.59(12)	C(3A) #1-NI-C(3A) -C(3)	-23(100)
C(7A) -NI-C(2) -C(3)	77.16(13)	C(7A) -NI-C(3A) -C(3)	-122.84(18)
C(7A) #1-NI-C(2) -C(3)	-102.84(13)	C(7A) #1-NI-C(3A) -C(3)	57.16(18)
C(2) #1-NI-C(2) -C(1)	122(100)	C(7A) -C(3A) -C(4) -C(5)	-1.8(3)
C(3) #1-NI-C(2) -C(1)	62.95(18)	C(3) -C(3A) -C(4) -C(5)	-178.3(2)
C(3) -NI-C(2) -C(1)	-117.05(18)	NI-C(3A) -C(4) -C(5)	-95.3(3)
C(1) #1-NI-C(2) -C(1)	180	C(3A) -C(4) -C(5) -C(6)	-0.1(4)
C(3A) -NI-C(2) -C(1)	-78.64(13)	C(4) -C(5) -C(6) -C(7)	1.6(4)
C(3A) #1-NI-C(2) -C(1)	101.36(13)	C(5) -C(6) -C(7) -C(7A)	-1.1(4)
C(7A) -NI-C(2) -C(1)	-39.89(11)	C(6) -C(7) -C(7A) -C(3A)	-0.7(3)
C(7A) #1-NI-C(2) -C(1)	140.11(11)	C(6) -C(7) -C(7A) -C(1)	177.5(2)
C(1) -C(2) -C(3) -C(3A)	-11.7(2)	C(6) -C(7) -C(7A) -NI	93.7(3)
NI-C(2) -C(3) -C(3A)	-75.98(15)	C(4) -C(3A) -C(7A) -C(7)	2.2(3)

C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	179.57(19)	C(3)-NI-C(7A)-C(3A)	-
NI-C(3A)-C(7A)-C(7)	131.0(2)	34.84(12)	
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-176.40(19)	C(1)#1-NI-C(7A)-C(3A)	54.74(18)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	1.0(2)	C(1)-NI-C(7A)-C(3A)	-125.26(18)
NI-C(3A)-C(7A)-C(1)	-47.61(13)	C(3A)#1-NI-C(7A)-C(3A)	180
C(4)-C(3A)-C(7A)-NI	-128.78(19)	C(7A)#1-NI-C(7A)-C(3A)	-104(32)
C(3)-C(3A)-C(7A)-NI	48.59(14)	C(2)#1-NI-C(7A)-C(1)	-135.96(13)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	173.7(2)	C(2)-NI-C(7A)-C(1)	44.04(13)
SI-C(1)-C(7A)-C(7)	7.1(3)	C(3)#1-NI-C(7A)-C(1)	-89.58(13)
NI-C(1)-C(7A)-C(7)	-123.0(2)	C(3)-NI-C(7A)-C(1)	90.42(13)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	-7.9(2)	C(1)#1-NI-C(7A)-C(1)	180
SI-C(1)-C(7A)-C(3A)	-174.49(16)	C(3A)-NI-C(7A)-C(1)	125.26(18)
NI-C(1)-C(7A)-C(3A)	55.37(15)	C(3A)#1-NI-C(7A)-C(1)	-54.74(18)
C(2)-C(1)-C(7A)-NI	-63.25(13)	C(7A)#1-NI-C(7A)-C(1)	22(32)
SI-C(1)-C(7A)-NI	130.14(19)	C(8)-SI-C(10)-C(11)	-82.0(4)
C(2)#1-NI-C(7A)-C(7)	-16.5(3)	C(9)-SI-C(10)-C(11)	37.1(4)
C(2)-NI-C(7A)-C(7)	163.5(3)	C(1)-SI-C(10)-C(11)	158.6(4)
C(3)#1-NI-C(7A)-C(7)	29.9(3)	C(8)-SI-C(10)-C(11')	-49.1(7)
C(3)-NI-C(7A)-C(7)	-150.1(3)	C(9)-SI-C(10)-C(11')	70.0(7)
C(1)#1-NI-C(7A)-C(7)	-60.5(3)	C(1)-SI-C(10)-C(11')	-168.5(7)
C(1)-NI-C(7A)-C(7)	119.5(3)	C(11')-C(10)-C(11)-C(12)	20.6(7)
C(3A)-NI-C(7A)-C(7)	-115.3(3)	SI-C(10)-C(11)-C(12)	111.1(5)
C(3A)#1-NI-C(7A)-C(7)	64.7(3)	C(11)-C(10)-C(11')-C(12')	5.2(1)
C(7A)#1-NI-C(7A)-C(7)	141(32)	SI-C(10)-C(11')-C(12')	-96.50(11)
C(2)#1-NI-C(7A)-C(3A)	98.78(13)		
C(2)-NI-C(7A)-C(3A)	-81.22(13)		
C(3)#1-NI-C(7A)-C(3A)	145.16(12)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y+1, -z

Least-squares planes (x,y,z in crystal coordinates) and deviations from them
 (* indicates atom used to define plane)

$$- 2.5143 (0.0241) x + 14.3801 (0.0235) y - 3.8567 (0.0106) z = 7.6592 (0.0215)$$

* 0.0000 (0.0000) C1
 * 0.0000 (0.0000) C2
 * 0.0000 (0.0000) C3
 -1.7263 (0.0020) Ni
 0.2788 (0.0059) C3A
 0.2945 (0.0057) C7A
 1.7191 (0.0054) C8

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

$$- 4.0177 (0.0102) x + 12.6556 (0.0163) y - 3.6281 (0.0088) z = 6.0493 (0.0137)$$

Angle to previous plane (with approximate esd) = 11.89 (0.27)

* -0.0033 (0.0008) C1
 * 0.0033 (0.0008) C3
 * -0.0053 (0.0012) C3A
 * 0.0053 (0.0012) C7A
 -1.7303 (0.0017) Ni
 0.1704 (0.0033) C2
 -0.0763 (0.0039) C4
 -0.0978 (0.0051) C5
 -0.0487 (0.0051) C6
 -0.0088 (0.0040) C7
 0.1469 (0.0038) Si

Rms deviation of fitted atoms = 0.0044

$$- 3.7574 (0.0064) x + 12.7635 (0.0110) y - 3.8595 (0.0070) z = 6.2779 (0.0099)$$

Angle to previous plane (with approximate esd) = 2.19 (0.17)

* 0.0129 (0.0015) C3A
 * -0.0050 (0.0016) C4
 * -0.0067 (0.0017) C5
 * 0.0105 (0.0017) C6
 * -0.0024 (0.0016) C7
 * -0.0092 (0.0015) C7A
 -1.7749 (0.0024) Ni
 -0.0714 (0.0032) C1
 0.1044 (0.0036) C2
 -0.0113 (0.0033) C3

Rms deviation of fitted atoms = 0.0085

- 2.5143 (0.0241) x + 14.3801 (0.0235) y - 3.8567 (0.0106) z = 7.6592 (0.0215)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 10.25 (0.25)

* 0.0000 (0.0000) C1
* 0.0000 (0.0000) C2
* 0.0000 (0.0000) C3
-1.7263 (0.0020) Ni
0.2788 (0.0059) C3A
0.2945 (0.0057) C7A
0.0282 (0.0040) Si

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

- 3.7843 (0.0136) x + 12.6941 (0.0196) y - 3.8777 (0.0083) z = 6.2130 (0.0222)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 10.54 (0.27)

* 0.0032 (0.0008) C4
* -0.0064 (0.0016) C5
* 0.0063 (0.0016) C6
* -0.0031 (0.0008) C7

Rms deviation of fitted atoms = 0.0050

- 3.6341 (0.0075) x + 13.1654 (0.0125) y - 3.7065 (0.0087) z = 6.5579 (0.0094)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 2.26 (0.21)

* -0.0584 (0.0013) C1
* 0.0701 (0.0014) C2
* -0.0529 (0.0013) C3
* 0.0148 (0.0013) C3A
* 0.0264 (0.0013) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0491

- 3.7574 (0.0064) x + 12.7635 (0.0110) y - 3.8595 (0.0070) z = 6.2779 (0.0099)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 1.94 (0.15)

* -0.0050 (0.0016) C4
* -0.0067 (0.0017) C5
* 0.0105 (0.0017) C6
* -0.0024 (0.0016) C7
* -0.0092 (0.0015) C7A
* 0.0129 (0.0015) C3A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0085

A-6 Données cristallographiques pour $[(\eta^3:\eta^2\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ (2a)

Empirical formula	C ₅₅ H ₄₈ B Ni P
Formula weight	809.42
Temperature	220(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 15.9152(2) Å α = 90° b = 32.7827(3) Å β = 104.5180(10)° c = 16.5352(2) Å γ = 90°
Volume	8351.65(16) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.287 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.308 mm ⁻¹
F(000)	3408
Crystal size	0.19 x 0.16 x 0.16 mm
Theta range for data collection	2.70 to 72.98°
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -40 ≤ k ≤ 40, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	101786
Independent reflections	16463 [R _{int} = 0.030]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8600 and 0.6900
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16463 / 6 / 1063
Goodness-of-fit on F ²	0.958
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0434, wR ₂ = 0.1126
R indices (all data)	R ₁ = 0.0623, wR ₂ = 0.1199
Largest diff. peak and hole	0.476 and -0.222 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C55 H48 B Ni P.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	6910(1)	621(1)	2952(1)	32(1)
P(1)	8154(1)	356(1)	3695(1)	30(1)
C(11)	5721(1)	911(1)	2560(1)	36(1)
C(12)	6407(1)	1204(1)	2738(1)	39(1)
C(13)	6847(1)	1164(1)	3575(1)	37(1)
C(13A)	6351(1)	893(1)	3986(1)	33(1)
C(14)	6468(1)	766(1)	4807(1)	38(1)
C(15)	5845(2)	521(1)	4996(2)	45(1)
C(16)	5115(1)	394(1)	4376(2)	46(1)
C(17)	5014(1)	497(1)	3551(1)	40(1)
C(17A)	5633(1)	752(1)	3352(1)	34(1)
C(18)	5217(1)	783(1)	1705(1)	44(1)
C(19)	5876(2)	701(1)	1198(1)	48(1)
C(110)	6610(2)	436(1)	1677(1)	43(1)
C(111)	6513(2)	122(1)	2179(2)	45(1)
C(121)	8010(1)	-178(1)	3920(1)	37(1)
C(122)	7219(2)	-298(1)	4060(1)	45(1)
C(123)	7084(2)	-699(1)	4263(2)	59(1)
C(124)	7745(2)	-981(1)	4321(2)	68(1)
C(125)	8525(2)	-866(1)	4197(2)	66(1)
C(126)	8667(2)	-465(1)	3992(2)	51(1)
C(131)	9053(1)	371(1)	3196(1)	36(1)
C(132)	8931(2)	200(1)	2402(1)	48(1)
C(133)	9589(2)	221(1)	1991(2)	61(1)
C(134)	10357(2)	418(1)	2350(2)	65(1)
C(135)	10477(2)	585(1)	3131(2)	60(1)
C(136)	9835(1)	560(1)	3550(2)	47(1)
C(141)	8590(1)	580(1)	4728(1)	33(1)
C(142)	8677(1)	353(1)	5458(1)	40(1)
C(143)	8968(2)	538(1)	6229(1)	51(1)
C(144)	9175(2)	945(1)	6286(2)	53(1)
C(145)	9109(1)	1172(1)	5574(2)	49(1)
C(146)	8815(1)	992(1)	4797(1)	40(1)
B(1)	6218(2)	2366(1)	1457(2)	35(1)
C(151)	7045(1)	2048(1)	1728(1)	37(1)
C(152)	7168(2)	1743(1)	1167(2)	46(1)
C(153)	7812(2)	1452(1)	1375(2)	55(1)
C(154)	8377(2)	1447(1)	2161(2)	58(1)
C(155)	8305(2)	1750(1)	2709(2)	55(1)
C(156)	7658(1)	2045(1)	2494(2)	44(1)
C(161)	6161(1)	2684(1)	2218(1)	37(1)
C(162)	6196(1)	2550(1)	3034(1)	46(1)
C(163)	6148(2)	2816(1)	3677(2)	55(1)
C(164)	6062(2)	3229(1)	3540(2)	62(1)
C(165)	6019(2)	3375(1)	2746(2)	56(1)
C(166)	6066(1)	3107(1)	2107(2)	45(1)
C(171)	5322(1)	2083(1)	1208(1)	34(1)
C(172)	4795(1)	1999(1)	1751(1)	41(1)
C(173)	4054(1)	1756(1)	1526(2)	46(1)
C(174)	3818(1)	1577(1)	744(2)	44(1)

C(175)	4324 (1)	1646 (1)	202 (1)	43 (1)
C(176)	5051 (1)	1896 (1)	430 (1)	39 (1)
C(181)	6316 (1)	2633 (1)	640 (1)	36 (1)
C(182)	5623 (2)	2842 (1)	127 (2)	46 (1)
C(183)	5710 (2)	3094 (1)	-521 (2)	54 (1)
C(184)	6510 (2)	3145 (1)	-696 (2)	55 (1)
C(185)	7211 (2)	2943 (1)	-204 (2)	49 (1)
C(186)	7112 (1)	2694 (1)	444 (1)	40 (1)
Ni (2)	3206 (1)	8133 (1)	2683 (1)	37 (1)
P(2)	4482 (1)	7863 (1)	3338 (1)	34 (1)
C(21)	2002 (1)	8406 (1)	2391 (2)	43 (1)
C(22)	2668 (2)	8710 (1)	2575 (2)	44 (1)
C(23)	3154 (1)	8653 (1)	3389 (1)	40 (1)
C(23A)	2714 (1)	8354 (1)	3797 (1)	38 (1)
C(24)	2894 (2)	8201 (1)	4615 (2)	44 (1)
C(25)	2336 (2)	7911 (1)	4797 (2)	49 (1)
C(26)	1626 (2)	7764 (1)	4190 (2)	50 (1)
C(27)	1442 (1)	7906 (1)	3381 (2)	47 (1)
C(27A)	1982 (1)	8208 (1)	3180 (1)	40 (1)
C(28)	1462 (2)	8302 (1)	1540 (2)	56 (1)
C(29)	2084 (2)	8249 (1)	977 (2)	63 (1)
C(210)	2842 (2)	7987 (1)	1394 (2)	56 (1)
C(211)	2794 (2)	7652 (1)	1871 (2)	54 (1)
C(221)	5341 (1)	7909 (1)	2795 (1)	35 (1)
C(222)	5209 (2)	7743 (1)	1994 (1)	43 (1)
C(223)	5832 (2)	7793 (1)	1557 (1)	48 (1)
C(224)	6579 (2)	8011 (1)	1885 (2)	48 (1)
C(225)	6712 (2)	8175 (1)	2671 (2)	50 (1)
C(226)	6100 (1)	8121 (1)	3127 (1)	44 (1)
C(231)	4963 (1)	8046 (1)	4397 (1)	37 (1)
C(232)	5171 (1)	8458 (1)	4528 (2)	44 (1)
C(233)	5503 (2)	8605 (1)	5329 (2)	53 (1)
C(234)	5620 (2)	8345 (1)	6006 (2)	62 (1)
C(235)	5423 (2)	7938 (1)	5881 (2)	59 (1)
C(236)	5105 (2)	7786 (1)	5084 (1)	46 (1)
C(241)	4331 (1)	7319 (1)	3485 (1)	37 (1)
C(242)	4916 (2)	7026 (1)	3387 (2)	60 (1)
C(243)	4743 (2)	6620 (1)	3506 (2)	84 (1)
C(244)	4012 (2)	6504 (1)	3746 (2)	65 (1)
C(245)	3437 (2)	6797 (1)	3861 (2)	55 (1)
C(246)	3592 (1)	7202 (1)	3723 (2)	47 (1)
B(2)	2755 (2)	9875 (1)	1206 (2)	34 (1)
C(251)	2856 (1)	10151 (1)	405 (1)	37 (1)
C(252)	3639 (1)	10209 (1)	190 (1)	40 (1)
C(253)	3731 (2)	10470 (1)	-446 (1)	50 (1)
C(254)	3026 (2)	10683 (1)	-900 (2)	57 (1)
C(255)	2235 (2)	10632 (1)	-714 (2)	59 (1)
C(256)	2153 (2)	10372 (1)	-82 (2)	50 (1)
C(261)	2787 (1)	10177 (1)	2008 (1)	35 (1)
C(262)	2769 (1)	10604 (1)	1948 (1)	42 (1)
C(263)	2759 (2)	10855 (1)	2622 (2)	50 (1)
C(264)	2768 (1)	10695 (1)	3388 (2)	49 (1)
C(265)	2795 (1)	10278 (1)	3485 (1)	46 (1)
C(266)	2809 (1)	10028 (1)	2812 (1)	40 (1)
C(271)	3544 (1)	9532 (1)	1429 (1)	34 (1)
C(272)	4230 (1)	9534 (1)	2143 (2)	47 (1)
C(273)	4886 (2)	9240 (1)	2300 (2)	57 (1)
C(274)	4879 (2)	8931 (1)	1744 (2)	55 (1)
C(275)	4223 (2)	8921 (1)	1027 (2)	57 (1)
C(276)	3575 (2)	9215 (1)	877 (2)	48 (1)
C(281)	1817 (1)	9629 (1)	952 (1)	34 (1)
C(282)	1493 (2)	9463 (1)	153 (1)	47 (1)

C(283)	724 (2)	9247 (1)	-79 (2)	55 (1)
C(284)	218 (2)	9191 (1)	474 (2)	50 (1)
C(285)	506 (2)	9350 (1)	1269 (2)	51 (1)
C(286)	1284 (1)	9561 (1)	1493 (1)	45 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C55 H48 B Ni P.

	x	y	z	U _{eq}
H(12)	6538	1391	2356	47
H(13)	7376	1291	3833	44
H(14)	6960	846	5222	46
H(15)	5907	436	5551	54
H(16)	4686	236	4529	55
H(17)	4542	397	3134	48
H(18A)	4816	1000	1444	53
H(18B)	4880	536	1739	53
H(19A)	5587	565	674	57
H(19B)	6110	960	1058	57
H(110)	7150 (9)	456 (7)	1540 (14)	52
H(11A)	5988 (9)	53 (7)	2313 (14)	54
H(11B)	6934 (11)	-81 (5)	2303 (14)	54
H(122)	6772	-105	4017	54
H(123)	6551	-779	4359	71
H(124)	7654	-1254	4447	81
H(125)	8971	-1060	4250	79
H(126)	9205	-389	3903	61
H(132)	8404	71	2147	58
H(133)	9510	100	1461	73
H(134)	10795	438	2062	78
H(135)	11002	717	3382	72
H(136)	9929	673	4087	56
H(142)	8538	74	5426	48
H(143)	9024	384	6718	61
H(144)	9363	1068	6814	64
H(145)	9262	1450	5615	58
H(146)	8766	1149	4311	47
H(152)	6796	1738	627	55
H(153)	7868	1255	978	66
H(154)	8797	1241	2314	70
H(155)	8698	1759	3238	66
H(156)	7635	2251	2883	53
H(162)	6255	2269	3150	55
H(163)	6175	2712	4213	66
H(164)	6034	3408	3975	74
H(165)	5957	3656	2637	68
H(166)	6034	3215	1573	54
H(172)	4947	2112	2290	49
H(173)	3713	1713	1908	55
H(174)	3321	1412	590	52
H(175)	4179	1525	-330	51
H(176)	5379	1940	37	47
H(182)	5069	2811	224	56
H(183)	5221	3231	-844	65
H(184)	6571	3313	-1138	66

H(185)	7762	2974	-307	59
H(186)	7604	2560	767	47
H(22)	2760	8913	2207	53
H(23)	3679	8785	3638	48
H(24)	3379	8291	5026	52
H(25)	2438	7811	5345	59
H(26)	1267	7564	4336	60
H(27)	967	7804	2974	56
H(28A)	1045	8521	1328	67
H(28B)	1139	8049	1558	67
H(29A)	1775	8123	448	75
H(29B)	2292	8517	851	75
H(210)	3355 (10)	7991 (8)	1205 (15)	67
H(21A)	2263 (10)	7573 (7)	1995 (15)	64
H(21B)	3220 (12)	7445 (6)	1961 (15)	64
H(222)	4698	7597	1756	52
H(223)	5746	7675	1023	58
H(224)	6993	8048	1573	58
H(225)	7221	8323	2901	60
H(226)	6202	8230	3668	52
H(232)	5086	8637	4069	53
H(233)	5650	8882	5413	64
H(234)	5833	8447	6550	74
H(235)	5506	7761	6342	70
H(236)	4984	7507	5004	55
H(242)	5428	7101	3239	72
H(243)	5134	6419	3421	101
H(244)	3906	6227	3830	78
H(245)	2939	6723	4034	65
H(246)	3190	7401	3790	56
H(252)	4129	10065	489	48
H(253)	4275	10500	-564	60
H(254)	3082	10860	-1330	69
H(255)	1747	10776	-1020	70
H(256)	1605	10342	27	60
H(262)	2764	10725	1431	50
H(263)	2746	11140	2551	60
H(264)	2756	10867	3841	59
H(265)	2804	10162	4007	55
H(266)	2834	9744	2897	48
H(272)	4252	9743	2538	56
H(273)	5336	9255	2791	69
H(274)	5314	8729	1851	66
H(275)	4211	8713	632	68
H(276)	3135	9199	378	58
H(282)	1817	9500	-245	57
H(283)	544	9138	-621	65
H(284)	-310	9048	315	60
H(285)	173	9315	1660	62
H(286)	1464	9663	2040	54

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C55 H48 B Ni P.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (1)	30 (1)	32 (1)	32 (1)	-3 (1)	5 (1)	1 (1)
P (1)	29 (1)	31 (1)	31 (1)	-1 (1)	7 (1)	0 (1)
C (11)	32 (1)	33 (1)	41 (1)	2 (1)	5 (1)	7 (1)
C (12)	42 (1)	29 (1)	45 (1)	6 (1)	9 (1)	4 (1)
C (13)	34 (1)	31 (1)	46 (1)	-7 (1)	12 (1)	-3 (1)
C (13A)	32 (1)	28 (1)	39 (1)	-6 (1)	10 (1)	0 (1)
C (14)	35 (1)	38 (1)	40 (1)	-6 (1)	6 (1)	1 (1)
C (15)	49 (1)	45 (1)	41 (1)	5 (1)	12 (1)	1 (1)
C (16)	41 (1)	44 (1)	53 (1)	8 (1)	12 (1)	-8 (1)
C (17)	34 (1)	39 (1)	45 (1)	-2 (1)	5 (1)	-3 (1)
C (17A)	31 (1)	30 (1)	39 (1)	-1 (1)	6 (1)	3 (1)
C (18)	40 (1)	47 (1)	39 (1)	5 (1)	-1 (1)	5 (1)
C (19)	53 (1)	56 (2)	31 (1)	3 (1)	4 (1)	1 (1)
C (110)	42 (1)	54 (1)	31 (1)	-7 (1)	6 (1)	2 (1)
C (111)	48 (1)	40 (1)	41 (1)	-11 (1)	2 (1)	3 (1)
C (121)	40 (1)	33 (1)	34 (1)	-1 (1)	4 (1)	-2 (1)
C (122)	44 (1)	42 (1)	47 (1)	7 (1)	8 (1)	-5 (1)
C (123)	66 (2)	53 (2)	53 (2)	12 (1)	5 (1)	-17 (1)
C (124)	90 (2)	37 (1)	63 (2)	11 (1)	-4 (2)	-12 (1)
C (125)	77 (2)	36 (1)	76 (2)	3 (1)	4 (2)	12 (1)
C (126)	48 (1)	41 (1)	60 (2)	-2 (1)	7 (1)	6 (1)
C (131)	34 (1)	37 (1)	39 (1)	6 (1)	13 (1)	7 (1)
C (132)	42 (1)	63 (2)	40 (1)	2 (1)	13 (1)	12 (1)
C (133)	66 (2)	77 (2)	48 (2)	10 (1)	28 (1)	26 (2)
C (134)	54 (2)	71 (2)	83 (2)	27 (2)	43 (2)	17 (1)
C (135)	41 (1)	62 (2)	82 (2)	7 (2)	25 (1)	0 (1)
C (136)	36 (1)	50 (1)	54 (2)	-1 (1)	13 (1)	2 (1)
C (141)	28 (1)	38 (1)	33 (1)	-3 (1)	6 (1)	0 (1)
C (142)	39 (1)	45 (1)	36 (1)	1 (1)	9 (1)	0 (1)
C (143)	54 (1)	66 (2)	32 (1)	1 (1)	9 (1)	4 (1)
C (144)	50 (1)	63 (2)	41 (1)	-17 (1)	0 (1)	8 (1)
C (145)	42 (1)	42 (1)	56 (2)	-14 (1)	1 (1)	2 (1)
C (146)	38 (1)	37 (1)	42 (1)	0 (1)	5 (1)	1 (1)
B (1)	34 (1)	34 (1)	37 (1)	0 (1)	8 (1)	-2 (1)
C (151)	34 (1)	34 (1)	43 (1)	7 (1)	12 (1)	-3 (1)
C (152)	44 (1)	45 (1)	50 (1)	2 (1)	15 (1)	1 (1)
C (153)	50 (1)	46 (1)	78 (2)	6 (1)	30 (1)	9 (1)
C (154)	40 (1)	48 (2)	89 (2)	22 (1)	21 (1)	9 (1)
C (155)	35 (1)	58 (2)	67 (2)	21 (1)	2 (1)	-4 (1)
C (156)	37 (1)	40 (1)	52 (1)	5 (1)	4 (1)	-9 (1)
C (161)	30 (1)	40 (1)	40 (1)	-4 (1)	6 (1)	-4 (1)
C (162)	46 (1)	48 (1)	44 (1)	-3 (1)	11 (1)	-9 (1)
C (163)	55 (2)	68 (2)	45 (1)	-10 (1)	17 (1)	-13 (1)
C (164)	59 (2)	68 (2)	60 (2)	-26 (1)	20 (1)	-3 (1)
C (165)	54 (2)	45 (1)	69 (2)	-12 (1)	13 (1)	7 (1)
C (166)	38 (1)	44 (1)	51 (1)	-3 (1)	9 (1)	2 (1)
C (171)	32 (1)	32 (1)	37 (1)	3 (1)	7 (1)	4 (1)
C (172)	38 (1)	46 (1)	38 (1)	1 (1)	9 (1)	0 (1)
C (173)	40 (1)	50 (1)	50 (1)	6 (1)	13 (1)	-3 (1)
C (174)	34 (1)	40 (1)	52 (1)	3 (1)	3 (1)	-3 (1)

C(175)	44 (1)	39 (1)	41 (1)	-2 (1)	2 (1)	-2 (1)
C(176)	38 (1)	40 (1)	39 (1)	0 (1)	10 (1)	-2 (1)
C(181)	41 (1)	31 (1)	36 (1)	-5 (1)	8 (1)	-5 (1)
C(182)	44 (1)	42 (1)	48 (1)	4 (1)	5 (1)	-3 (1)
C(183)	61 (2)	44 (1)	47 (1)	5 (1)	-6 (1)	-2 (1)
C(184)	84 (2)	42 (1)	38 (1)	1 (1)	12 (1)	-15 (1)
C(185)	59 (2)	43 (1)	49 (1)	-8 (1)	22 (1)	-11 (1)
C(186)	44 (1)	37 (1)	38 (1)	-4 (1)	11 (1)	-3 (1)
Ni (2)	37 (1)	36 (1)	36 (1)	-5 (1)	7 (1)	3 (1)
P(2)	33 (1)	35 (1)	33 (1)	-3 (1)	8 (1)	1 (1)
C(21)	38 (1)	38 (1)	52 (1)	0 (1)	7 (1)	10 (1)
C(22)	51 (1)	32 (1)	49 (1)	1 (1)	13 (1)	6 (1)
C(23)	41 (1)	33 (1)	49 (1)	-9 (1)	15 (1)	-1 (1)
C(23A)	40 (1)	32 (1)	45 (1)	-10 (1)	13 (1)	3 (1)
C(24)	42 (1)	44 (1)	46 (1)	-9 (1)	15 (1)	3 (1)
C(25)	56 (1)	47 (1)	48 (1)	1 (1)	22 (1)	7 (1)
C(26)	50 (1)	43 (1)	64 (2)	-5 (1)	26 (1)	-4 (1)
C(27)	37 (1)	41 (1)	62 (2)	-8 (1)	14 (1)	-2 (1)
C(27A)	36 (1)	35 (1)	49 (1)	-6 (1)	11 (1)	4 (1)
C(28)	53 (2)	52 (2)	53 (2)	4 (1)	-5 (1)	12 (1)
C(29)	72 (2)	65 (2)	44 (2)	-2 (1)	1 (1)	9 (1)
C(210)	59 (2)	71 (2)	35 (1)	-11 (1)	7 (1)	8 (1)
C(211)	60 (2)	48 (2)	46 (1)	-18 (1)	-2 (1)	9 (1)
C(221)	35 (1)	36 (1)	34 (1)	3 (1)	9 (1)	6 (1)
C(222)	44 (1)	48 (1)	38 (1)	0 (1)	11 (1)	4 (1)
C(223)	54 (1)	56 (2)	37 (1)	4 (1)	16 (1)	12 (1)
C(224)	44 (1)	56 (2)	51 (1)	16 (1)	22 (1)	16 (1)
C(225)	33 (1)	62 (2)	55 (2)	3 (1)	12 (1)	3 (1)
C(226)	35 (1)	57 (2)	38 (1)	0 (1)	8 (1)	4 (1)
C(231)	31 (1)	46 (1)	34 (1)	-4 (1)	9 (1)	0 (1)
C(232)	41 (1)	43 (1)	46 (1)	-5 (1)	9 (1)	0 (1)
C(233)	46 (1)	55 (2)	56 (2)	-17 (1)	6 (1)	-5 (1)
C(234)	58 (2)	84 (2)	39 (1)	-19 (1)	5 (1)	-3 (2)
C(235)	60 (2)	77 (2)	37 (1)	2 (1)	10 (1)	-2 (1)
C(236)	49 (1)	53 (1)	39 (1)	2 (1)	14 (1)	-4 (1)
C(241)	37 (1)	37 (1)	36 (1)	0 (1)	7 (1)	1 (1)
C(242)	54 (2)	46 (1)	91 (2)	18 (1)	37 (2)	12 (1)
C(243)	81 (2)	45 (2)	145 (3)	28 (2)	62 (2)	23 (2)
C(244)	66 (2)	38 (1)	92 (2)	15 (1)	23 (2)	1 (1)
C(245)	43 (1)	52 (2)	70 (2)	8 (1)	16 (1)	-6 (1)
C(246)	40 (1)	42 (1)	61 (2)	-4 (1)	17 (1)	0 (1)
B(2)	34 (1)	33 (1)	33 (1)	1 (1)	7 (1)	2 (1)
C(251)	42 (1)	33 (1)	33 (1)	-2 (1)	6 (1)	-2 (1)
C(252)	45 (1)	39 (1)	34 (1)	-5 (1)	7 (1)	-7 (1)
C(253)	60 (2)	51 (1)	39 (1)	-5 (1)	16 (1)	-17 (1)
C(254)	85 (2)	46 (2)	38 (1)	5 (1)	11 (1)	-16 (1)
C(255)	67 (2)	50 (2)	52 (2)	14 (1)	2 (1)	5 (1)
C(256)	49 (1)	49 (1)	50 (1)	10 (1)	9 (1)	5 (1)
C(261)	28 (1)	38 (1)	36 (1)	-1 (1)	5 (1)	0 (1)
C(262)	39 (1)	39 (1)	45 (1)	0 (1)	6 (1)	0 (1)
C(263)	45 (1)	41 (1)	61 (2)	-11 (1)	9 (1)	-1 (1)
C(264)	35 (1)	60 (2)	51 (2)	-20 (1)	8 (1)	-4 (1)
C(265)	35 (1)	65 (2)	38 (1)	-5 (1)	10 (1)	-8 (1)
C(266)	37 (1)	41 (1)	41 (1)	-1 (1)	9 (1)	-4 (1)
C(271)	34 (1)	32 (1)	40 (1)	5 (1)	12 (1)	0 (1)
C(272)	42 (1)	41 (1)	52 (1)	-2 (1)	1 (1)	4 (1)
C(273)	43 (1)	59 (2)	62 (2)	10 (1)	-2 (1)	9 (1)
C(274)	52 (1)	46 (2)	70 (2)	12 (1)	19 (1)	18 (1)
C(275)	64 (2)	48 (2)	63 (2)	-8 (1)	24 (1)	12 (1)
C(276)	48 (1)	54 (2)	42 (1)	-4 (1)	10 (1)	9 (1)
C(281)	33 (1)	32 (1)	36 (1)	1 (1)	6 (1)	3 (1)
C(282)	48 (1)	57 (2)	37 (1)	-1 (1)	9 (1)	-8 (1)

C(283)	57(2)	58(2)	41(1)	-4(1)	-3(1)	-13(1)
C(284)	39(1)	48(1)	57(2)	5(1)	1(1)	-8(1)
C(285)	45(1)	56(2)	56(2)	0(1)	19(1)	-6(1)
C(286)	43(1)	50(1)	41(1)	-6(1)	10(1)	-2(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C55 H48 B Ni P

Ni(1)-C(12)	2.069(2)	C(154)-C(155)	1.369(4)
Ni(1)-C(13)	2.073(2)	C(155)-C(156)	1.392(3)
Ni(1)-C(11)	2.0726(19)	C(161)-C(166)	1.402(3)
Ni(1)-C(111)	2.072(2)	C(161)-C(162)	1.407(3)
Ni(1)-C(110)	2.130(2)	C(162)-C(163)	1.391(3)
Ni(1)-P(1)	2.2276(6)	C(163)-C(164)	1.374(4)
Ni(1)-C(13a)	2.297(2)	C(164)-C(165)	1.383(4)
Ni(1)-C(17a)	2.330(2)	C(165)-C(166)	1.389(3)
P(1)-C(121)	1.817(2)	C(171)-C(176)	1.393(3)
P(1)-C(131)	1.823(2)	C(171)-C(172)	1.401(3)
P(1)-C(141)	1.827(2)	C(172)-C(173)	1.395(3)
C(11)-C(12)	1.427(3)	C(173)-C(174)	1.383(3)
C(11)-C(17a)	1.448(3)	C(174)-C(175)	1.367(3)
C(11)-C(18)	1.500(3)	C(175)-C(176)	1.389(3)
C(12)-C(13)	1.392(3)	C(181)-C(182)	1.393(3)
C(13)-C(13a)	1.465(3)	C(181)-C(186)	1.398(3)
C(13a)-C(14)	1.387(3)	C(182)-C(183)	1.385(3)
C(13a)-C(17a)	1.421(3)	C(183)-C(184)	1.386(3)
C(14)-C(15)	1.373(3)	C(184)-C(185)	1.376(3)
C(15)-C(16)	1.406(3)	C(185)-C(186)	1.386(3)
C(16)-C(17)	1.375(3)	Ni(2)-C(21)	2.060(2)
C(17)-C(17a)	1.395(3)	Ni(2)-C(22)	2.065(2)
C(18)-C(19)	1.522(3)	Ni(2)-C(211)	2.069(2)
C(19)-C(110)	1.511(3)	Ni(2)-C(23)	2.080(2)
C(110)-C(111)	1.356(3)	Ni(2)-C(210)	2.119(2)
C(121)-C(126)	1.388(3)	Ni(2)-P(2)	2.2313(6)
C(121)-C(122)	1.393(3)	Ni(2)-C(23a)	2.293(2)
C(122)-C(123)	1.387(3)	Ni(2)-C(27a)	2.310(2)
C(123)-C(124)	1.386(4)	P(2)-C(221)	1.819(2)
C(124)-C(125)	1.361(4)	P(2)-C(241)	1.823(2)
C(125)-C(126)	1.389(3)	P(2)-C(231)	1.829(2)
C(131)-C(136)	1.382(3)	C(21)-C(22)	1.429(3)
C(131)-C(132)	1.394(3)	C(21)-C(27a)	1.466(3)
C(132)-C(133)	1.386(3)	C(21)-C(28)	1.494(3)
C(133)-C(134)	1.379(4)	C(22)-C(23)	1.386(3)
C(134)-C(135)	1.371(4)	C(23)-C(23a)	1.464(3)
C(135)-C(136)	1.373(3)	C(23a)-C(24)	1.403(3)
C(141)-C(146)	1.395(3)	C(23a)-C(27a)	1.424(3)
C(141)-C(142)	1.396(3)	C(24)-C(25)	1.383(3)
C(142)-C(143)	1.382(3)	C(25)-C(26)	1.396(3)
C(143)-C(144)	1.369(3)	C(26)-C(27)	1.377(3)
C(144)-C(145)	1.376(3)	C(27)-C(27a)	1.403(3)
C(145)-C(146)	1.385(3)	C(28)-C(29)	1.529(3)
B(1)-C(181)	1.649(3)	C(29)-C(210)	1.501(3)
B(1)-C(151)	1.651(3)	C(210)-C(211)	1.368(4)
B(1)-C(161)	1.655(3)	C(221)-C(226)	1.382(3)
B(1)-C(171)	1.664(3)	C(221)-C(222)	1.399(3)
C(151)-C(156)	1.392(3)	C(222)-C(223)	1.375(3)
C(151)-C(152)	1.410(3)	C(223)-C(224)	1.378(3)
C(152)-C(153)	1.380(3)	C(224)-C(225)	1.372(3)
C(153)-C(154)	1.382(4)	C(225)-C(226)	1.385(3)

C(231) -C(236)	1.391 (3)	P(1) -NI1-C(13A)	
C(231) -C(232)	1.394 (3)	101.35 (5)	
C(232) -C(233)	1.384 (3)	C(12) -NI1-C(17A)	63.22 (8)
C(233) -C(234)	1.381 (4)	C(13) -NI1-C(17A)	62.98 (7)
C(234) -C(235)	1.376 (4)	C(11) -NI1-C(17A)	37.84 (7)
C(235) -C(236)	1.381 (3)	C(111) -NI1-C(17A)	99.66 (9)
C(241) -C(242)	1.377 (3)	C(110) -NI1-C(17A)	109.78 (8)
C(241) -C(246)	1.384 (3)	P(1) -NI1-C(17A)	129.29 (5)
C(242) -C(243)	1.383 (3)	C(13A) -NI1-C(17A)	35.77 (7)
C(243) -C(244)	1.374 (4)	C(121) -P(1) -C(131)	105.77 (10)
C(244) -C(245)	1.374 (3)	C(121) -P(1) -C(141)	103.51 (9)
C(245) -C(246)	1.378 (3)	C(131) -P(1) -C(141)	104.79 (9)
		C(121) -P(1) -NI1	110.38 (7)
B(2) -C(261)	1.646 (3)		
B(2) -C(251)	1.646 (3)	C(131) -P(1) -NI1	115.40 (7)
B(2) -C(271)	1.657 (3)	C(141) -P(1) -NI1	115.86 (7)
B(2) -C(281)	1.656 (3)	C(12) -C(11) -C(17A)	107.36 (18)
C(251) -C(252)	1.391 (3)	C(12) -C(11) -C(18)	125.6 (2)
C(251) -C(256)	1.406 (3)	C(17A) -C(11) -C(18)	126.95 (19)
C(252) -C(253)	1.390 (3)	C(12) -C(11) -NI1	69.71 (11)
C(253) -C(254)	1.374 (3)	C(17A) -C(11) -NI1	80.76 (12)
C(254) -C(255)	1.380 (4)	C(18) -C(11) -NI1	113.36 (14)
C(255) -C(256)	1.379 (3)	C(13) -C(12) -C(11)	108.10 (19)
C(261) -C(262)	1.403 (3)	C(13) -C(12) -NI1	70.52 (12)
C(261) -C(266)	1.409 (3)	C(11) -C(12) -NI1	69.99 (11)
C(262) -C(263)	1.389 (3)	C(12) -C(13) -C(13A)	108.82 (18)
C(263) -C(264)	1.368 (3)	C(12) -C(13) -NI1	70.20 (12)
C(264) -C(265)	1.376 (3)	C(13A) -C(13) -NI1	78.92 (11)
C(265) -C(266)	1.386 (3)	C(14) -C(13A) -C(17A)	120.75 (19)
C(271) -C(276)	1.393 (3)	C(14) -C(13A) -C(13)	132.87 (19)
C(271) -C(272)	1.393 (3)	C(17A) -C(13A) -C(13)	106.37 (18)
C(272) -C(273)	1.398 (3)	C(14) -C(13A) -NI1	129.11 (14)
C(273) -C(274)	1.367 (3)	C(17A) -C(13A) -NI1	73.40 (11)
C(274) -C(275)	1.370 (4)	C(13) -C(13A) -NI1	62.34 (10)
C(275) -C(276)	1.386 (3)	C(15) -C(14) -C(13A)	118.1 (2)
C(281) -C(286)	1.395 (3)	C(14) -C(15) -C(16)	121.3 (2)
C(281) -C(282)	1.402 (3)	C(17) -C(16) -C(15)	121.4 (2)
C(282) -C(283)	1.382 (3)	C(16) -C(17) -C(17A)	117.9 (2)
C(283) -C(284)	1.373 (3)	C(17) -C(17A) -C(13A)	120.41 (19)
C(284) -C(285)	1.381 (3)	C(17) -C(17A) -C(11)	131.6 (2)
C(285) -C(286)	1.385 (3)	C(13A) -C(17A) -C(11)	107.93 (18)
		C(17) -C(17A) -NI1	132.40 (15)
C(12) -NI1-C(13)	39.28 (8)	C(13A) -C(17A) -NI1	70.84 (11)
C(12) -NI1-C(11)	40.30 (8)	C(11) -C(17A) -NI1	61.4 (1)
C(13) -NI1-C(11)	66.80 (8)	C(11) -C(18) -C(19)	106.85 (18)
C(12) -NI1-C(111)	125.29 (9)	C(110) -C(19) -C(18)	111.26 (18)
C(13) -NI1-C(111)	159.80 (9)	C(111) -C(110) -C(19)	124.4 (2)
C(11) -NI1-C(111)	93.23 (9)	C(111) -C(110) -NI1	68.88 (13)
C(12) -NI1-C(110)	96.42 (9)	C(19) -C(110) -NI1	107.92 (15)
C(13) -NI1-C(110)	135.17 (9)	C(110) -C(111) -NI1	73.50 (14)
C(11) -NI1-C(110)	81.98 (9)	C(126) -C(121) -C(122)	119.2 (2)
C(111) -NI1-C(110)	37.62 (9)	C(126) -C(121) -P(1)	122.70 (17)
C(12) -NI1-P(1)	134.97 (6)	C(122) -C(121) -P(1)	118.03 (16)
C(13) -NI1-P(1)	101.96 (6)	C(123) -C(122) -C(121)	120.5 (2)
C(11) -NI1-P(1)	165.26 (6)	C(124) -C(123) -C(122)	119.3 (3)
C(111) -NI1-P(1)	97.17 (7)	C(125) -C(124) -C(123)	120.7 (2)
C(110) -NI1-P(1)	112.56 (6)	C(124) -C(125) -C(126)	120.6 (2)
C(12) -NI1-C(13A)	64.06 (8)	C(121) -C(126) -C(125)	119.8 (2)
C(13) -NI1-C(13A)	38.74 (7)	C(136) -C(131) -C(132)	118.4 (2)
C(11) -NI1-C(13A)	63.91 (8)	C(136) -C(131) -P(1)	123.06 (17)
C(111) -NI1-C(13A)	130.56 (9)	C(132) -C(131) -P(1)	118.42 (17)
C(110) -NI1-C(13A)	144.60 (8)	C(133) -C(132) -C(131)	119.9 (2)

C(134)-C(133)-C(132)	120.6(3)	C(22)-NI2-P(2)	
C(135)-C(134)-C(133)	119.5(2)	135.45(7)	
C(134)-C(135)-C(136)	120.3(3)	C(211)-NI2-P(2)	96.55(7)
C(135)-C(136)-C(131)	121.3(2)	C(23)-NI2-P(2)	102.27(6)
C(146)-C(141)-C(142)	118.5(2)	C(210)-NI2-P(2)	112.61(8)
C(146)-C(141)-P(1)	119.65(16)	C(21)-NI2-C(23A)	64.25(9)
C(142)-C(141)-P(1)	121.79(16)	C(22)-NI2-C(23A)	64.01(9)
C(143)-C(142)-C(141)	120.1(2)	C(211)-NI2-C(23A)	130.2(1)
C(144)-C(143)-C(142)	120.7(2)	C(23)-NI2-C(23A)	38.73(8)
C(143)-C(144)-C(145)	120.2(2)	C(210)-NI2-C(23A)	144.83(9)
C(144)-C(145)-C(146)	119.9(2)	P(2)-NI2-C(23A)	100.87(6)
C(145)-C(146)-C(141)	120.6(2)	C(21)-NI2-C(27A)	38.66(8)
C(181)-B(1)-C(151)	108.95(17)	C(22)-NI2-C(27A)	64.17(8)
		C(211)-NI2-C(27A)	98.84(10)
C(181)-B(1)-C(161)	108.81(17)		
C(151)-B(1)-C(161)	112.59(18)	C(23)-NI2-C(27A)	63.68(8)
C(181)-B(1)-C(171)	110.17(17)	C(210)-NI2-C(27A)	109.89(10)
C(151)-B(1)-C(171)	106.88(16)	P(2)-NI2-C(27A)	128.02(6)
C(161)-B(1)-C(171)	109.44(16)	C(23A)-NI2-C(27A)	36.05(7)
C(156)-C(151)-C(152)	114.4(2)	C(221)-P(2)-C(241)	106.77(9)
C(156)-C(151)-B(1)	125.5(2)	C(221)-P(2)-C(231)	105.05(9)
C(152)-C(151)-B(1)	120.11(19)	C(241)-P(2)-C(231)	103.32(10)
C(153)-C(152)-C(151)	122.9(2)	C(221)-P(2)-NI2	115.64(7)
C(152)-C(153)-C(154)	120.7(3)	C(241)-P(2)-NI2	108.53(7)
C(155)-C(154)-C(153)	118.1(2)	C(231)-P(2)-NI2	116.47(7)
C(154)-C(155)-C(156)	120.9(2)	C(22)-C(21)-C(27A)	107.4(2)
C(155)-C(156)-C(151)	122.9(2)	C(22)-C(21)-C(28)	125.6(2)
C(166)-C(161)-C(162)	114.3(2)	C(27A)-C(21)-C(28)	126.9(2)
C(166)-C(161)-B(1)	123.3(2)	C(22)-C(21)-NI2	69.91(12)
C(162)-C(161)-B(1)	122.41(19)	C(27A)-C(21)-NI2	79.95(13)
C(163)-C(162)-C(161)	122.7(2)	C(28)-C(21)-NI2	113.77(16)
C(164)-C(163)-C(162)	120.9(2)	C(23)-C(22)-C(21)	108.5(2)
C(163)-C(164)-C(165)	118.5(2)	C(23)-C(22)-NI2	71.05(12)
C(164)-C(165)-C(166)	120.3(2)	C(21)-C(22)-NI2	69.55(12)
C(165)-C(166)-C(161)	123.3(2)	C(22)-C(23)-C(23A)	108.8(2)
C(176)-C(171)-C(172)	114.20(19)	C(22)-C(23)-NI2	69.87(12)
C(176)-C(171)-B(1)	121.44(18)	C(23A)-C(23)-NI2	78.53(12)
C(172)-C(171)-B(1)	124.32(19)	C(24)-C(23A)-C(27A)	120.2(2)
C(173)-C(172)-C(171)	122.9(2)	C(24)-C(23A)-C(23)	132.7(2)
C(174)-C(173)-C(172)	120.3(2)	C(27A)-C(23A)-C(23)	107.2(2)
C(175)-C(174)-C(173)	118.5(2)	C(24)-C(23A)-NI2	129.21(15)
C(174)-C(175)-C(176)	120.5(2)	C(27A)-C(23A)-NI2	72.65(12)
C(175)-C(176)-C(171)	123.6(2)	C(23)-C(23A)-NI2	62.74(11)
C(182)-C(181)-C(186)	114.3(2)	C(25)-C(24)-C(23A)	117.9(2)
C(182)-C(181)-B(1)	122.51(19)	C(24)-C(25)-C(26)	122.0(2)
C(186)-C(181)-B(1)	122.98(19)	C(27)-C(26)-C(25)	121.1(2)
C(183)-C(182)-C(181)	123.2(2)	C(26)-C(27)-C(27A)	118.4(2)
C(182)-C(183)-C(184)	120.6(2)	C(27)-C(27A)-C(23A)	120.4(2)
C(185)-C(184)-C(183)	118.0(2)	C(27)-C(27A)-C(21)	132.5(2)
C(184)-C(185)-C(186)	120.5(2)	C(23A)-C(27A)-C(21)	106.95(19)
C(185)-C(186)-C(181)	123.3(2)	C(27)-C(27A)-NI2	129.05(15)
C(21)-NI2-C(22)	40.53(8)	C(23A)-C(27A)-NI2	71.30(12)
C(21)-NI2-C(211)	93.15(10)	C(21)-C(27A)-NI2	61.38(11)
C(22)-NI2-C(211)	125.83(10)	C(21)-C(28)-C(29)	107.0(2)
C(21)-NI2-C(23)	66.99(9)	C(210)-C(29)-C(28)	110.7(2)
C(22)-NI2-C(23)	39.08(8)	C(211)-C(210)-C(29)	124.8(3)
C(211)-NI2-C(23)	159.82(10)	C(211)-C(210)-NI2	68.96(14)
C(21)-NI2-C(210)	81.89(10)	C(29)-C(210)-NI2	108.58(17)
C(22)-NI2-C(210)	96.72(10)	C(210)-C(211)-NI2	72.93(15)
C(211)-NI2-C(210)	38.1(1)	C(226)-C(221)-C(222)	118.7(2)
C(23)-NI2-C(210)	135.28(10)	C(226)-C(221)-P(2)	122.43(16)
C(21)-NI2-P(2)	165.10(7)	C(222)-C(221)-P(2)	118.81(16)

C(223) -C(222) -C(221)	119.7 (2)	C(254) -C(253) -C(252)	119.9 (2)
C(222) -C(223) -C(224)	121.3 (2)	C(253) -C(254) -C(255)	118.8 (2)
C(225) -C(224) -C(223)	119.3 (2)	C(256) -C(255) -C(254)	120.6 (2)
C(224) -C(225) -C(226)	120.2 (2)	C(255) -C(256) -C(251)	122.7 (2)
C(221) -C(226) -C(225)	120.8 (2)	C(262) -C(261) -C(266)	114.1 (2)
C(236) -C(231) -C(232)	118.9 (2)	C(262) -C(261) -B(2)	123.22 (19)
C(236) -C(231) -P(2)	121.62 (17)	C(266) -C(261) -B(2)	122.63 (18)
C(232) -C(231) -P(2)	119.48 (17)		
C(233) -C(232) -C(231)	120.2 (2)	C(263) -C(262) -C(261)	122.5 (2)
C(234) -C(233) -C(232)	120.2 (2)	C(264) -C(263) -C(262)	121.2 (2)
C(235) -C(234) -C(233)	119.9 (2)	C(263) -C(264) -C(265)	118.7 (2)
C(234) -C(235) -C(236)	120.5 (2)	C(264) -C(265) -C(266)	120.1 (2)
C(235) -C(236) -C(231)	120.3 (2)	C(265) -C(266) -C(261)	123.4 (2)
C(242) -C(241) -C(246)	119.1 (2)	C(276) -C(271) -C(272)	114.3 (2)
		C(276) -C(271) -B(2)	120.70 (19)
C(242) -C(241) -P(2)	123.43 (17)	C(272) -C(271) -B(2)	125.00 (19)
C(246) -C(241) -P(2)	117.43 (16)	C(271) -C(272) -C(273)	122.9 (2)
C(241) -C(242) -C(243)	119.4 (2)	C(274) -C(273) -C(272)	120.6 (2)
C(244) -C(243) -C(242)	121.4 (2)	C(273) -C(274) -C(275)	118.3 (2)
C(243) -C(244) -C(245)	119.2 (2)	C(274) -C(275) -C(276)	120.6 (2)
C(244) -C(245) -C(246)	119.9 (2)	C(275) -C(276) -C(271)	123.3 (2)
C(245) -C(246) -C(241)	121.0 (2)	C(286) -C(281) -C(282)	113.81 (19)
C(261) -B(2) -C(251)	109.12 (16)	C(286) -C(281) -B(2)	124.67 (19)
C(261) -B(2) -C(271)	111.14 (17)	C(282) -C(281) -B(2)	121.52 (19)
C(251) -B(2) -C(271)	109.24 (17)	C(283) -C(282) -C(281)	123.4 (2)
C(261) -B(2) -C(281)	110.02 (16)	C(284) -C(283) -C(282)	120.7 (2)
C(251) -B(2) -C(281)	109.14 (17)	C(283) -C(284) -C(285)	118.2 (2)
C(271) -B(2) -C(281)	108.14 (16)	C(284) -C(285) -C(286)	120.2 (2)
C(252) -C(251) -C(256)	114.7 (2)	C(285) -C(286) -C(281)	123.7 (2)
C(252) -C(251) -B(2)	123.84 (19)		
C(256) -C(251) -B(2)	121.34 (19)		
C(251) -C(252) -C(253)	123.3 (2)		

Table 6. Torsion angles [°] for C55 H48 B Ni P.

C(12)-NI1-P(1)-C(121)	158.38(11)	C(11)-C(12)-C(13)-C(13A)	-10.0(2)
C(13)-NI1-P(1)-C(121)	133.45(9)	NI1-C(12)-C(13)-C(13A)	-70.21(14)
C(11)-NI1-P(1)-C(121)	94.5(3)	C(11)-C(12)-C(13)-NI1	60.17(14)
C(111)-NI1-P(1)-C(121)	-40.06(10)	C(11)-NI1-C(13)-C(12)	-38.14(12)
C(110)-NI1-P(1)-C(121)	-75.74(10)	C(111)-NI1-C(13)-C(12)	-47.1(3)
C(13A)-NI1-P(1)-C(121)	93.86(9)	C(110)-NI1-C(13)-C(12)	11.59(18)
C(17A)-NI1-P(1)-C(121)	68.7(1)	P(1)-NI1-C(13)-C(12)	151.89(11)
C(12)-NI1-P(1)-C(131)	-81.79(12)	C(13A)-NI1-C(13)-C(12)	-114.83(17)
C(13)-NI1-P(1)-C(131)	-106.73(10)	C(17A)-NI1-C(13)-C(12)	-79.90(13)
C(11)-NI1-P(1)-C(131)	-145.7(2)	C(12)-NI1-C(13)-C(13A)	114.83(17)
C(111)-NI1-P(1)-C(131)	79.77(11)	C(11)-NI1-C(13)-C(13A)	76.69(12)
C(110)-NI1-P(1)-C(131)	44.08(11)	C(111)-NI1-C(13)-C(13A)	67.7(3)
C(13A)-NI1-P(1)-C(131)	-146.31(9)	C(110)-NI1-C(13)-C(13A)	126.42(14)
C(17A)-NI1-P(1)-C(131)	-171.48(10)	P(1)-NI1-C(13)-C(13A)	-93.29(11)
C(12)-NI1-P(1)-C(141)	41.18(12)	C(17A)-NI1-C(13)-C(13A)	34.93(11)
C(13)-NI1-P(1)-C(141)	16.25(10)	C(12)-C(13)-C(13A)-C(14)	-176.5(2)
C(11)-NI1-P(1)-C(141)	-22.7(3)	NI1-C(13)-C(13A)-C(14)	119.0(2)
C(111)-NI1-P(1)-C(141)	-157.26(10)	C(12)-C(13)-C(13A)-C(17A)	3.8(2)
C(110)-NI1-P(1)-C(141)	167.06(10)	NI1-C(13)-C(13A)-C(17A)	-60.64(14)
C(13A)-NI1-P(1)-C(141)	-23.34(9)	C(12)-C(13)-C(13A)-NI1	64.44(14)
C(17A)-NI1-P(1)-C(141)	-48.5(1)	C(12)-NI1-C(13A)-C(14)	-164.0(2)
C(13)-NI1-C(11)-C(12)	37.19(12)	C(13)-NI1-C(13A)-C(14)	-124.3(2)
C(111)-NI1-C(11)-C(12)	-145.90(14)	C(11)-NI1-C(13A)-C(14)	150.9(2)
C(110)-NI1-C(11)-C(12)	-109.91(14)	C(111)-NI1-C(13A)-C(14)	80.5(2)
P(1)-NI1-C(11)-C(12)	79.2(3)	C(110)-NI1-C(13A)-C(14)	134.0(2)
C(13A)-NI1-C(11)-C(12)	79.88(13)	P(1)-NI1-C(13A)-C(14)	-29.30(19)
C(17A)-NI1-C(11)-C(12)	112.48(17)	C(17A)-NI1-C(13A)-C(14)	116.4(2)
C(12)-NI1-C(11)-C(17A)	-112.48(17)	C(12)-NI1-C(13A)-C(17A)	79.52(13)
C(13)-NI1-C(11)-C(17A)	-75.30(12)	C(13)-NI1-C(13A)-C(17A)	119.23(17)
C(111)-NI1-C(11)-C(17A)	101.62(13)	C(11)-NI1-C(13A)-C(17A)	34.44(12)
C(110)-NI1-C(11)-C(17A)	137.61(13)	C(111)-NI1-C(13A)-C(17A)	-35.90(16)
P(1)-NI1-C(11)-C(17A)	-33.3(3)	C(110)-NI1-C(13A)-C(17A)	17.6(2)
C(13A)-NI1-C(11)-C(17A)	-32.61(11)	P(1)-NI1-C(13A)-C(17A)	-145.73(11)
C(12)-NI1-C(11)-C(18)	121.1(2)	C(12)-NI1-C(13A)-C(13)	-39.71(12)
C(13)-NI1-C(11)-C(18)	158.33(18)	C(11)-NI1-C(13A)-C(13)	-84.79(13)
C(111)-NI1-C(11)-C(18)	-24.76(17)	C(111)-NI1-C(13A)-C(13)	-155.13(13)
C(110)-NI1-C(11)-C(18)	11.23(16)	C(110)-NI1-C(13A)-C(13)	-101.68(17)
P(1)-NI1-C(11)-C(18)	-159.66(17)	P(1)-NI1-C(13A)-C(13)	95.03(11)
C(13A)-NI1-C(11)-C(18)	-158.98(18)	C(17A)-NI1-C(13A)-C(13)	-119.23(17)
C(17A)-NI1-C(11)-C(18)	-126.4(2)	C(17A)-C(13A)-C(14)-C(15)	-3.7(3)
C(17A)-C(11)-C(12)-C(13)	12.3(2)	C(13)-C(13A)-C(14)-C(15)	176.7(2)
C(18)-C(11)-C(12)-C(13)	-165.27(19)	NI1-C(13A)-C(14)-C(15)	-96.9(2)
NI1-C(11)-C(12)-C(13)	-60.50(14)	C(13A)-C(14)-C(15)-C(16)	1.2(3)
C(17A)-C(11)-C(12)-NI1	72.85(14)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	2.7(4)
C(18)-C(11)-C(12)-NI1	-104.8(2)	C(15)-C(16)-C(17)-C(17A)	-3.9(3)
C(11)-NI1-C(12)-C(13)	118.66(18)	C(16)-C(17)-C(17A)-C(13A)	1.3(3)
C(111)-NI1-C(12)-C(13)	161.96(13)	C(16)-C(17)-C(17A)-C(11)	179.3(2)
C(110)-NI1-C(12)-C(13)	-171.80(13)	C(16)-C(17)-C(17A)-NI1	92.5(3)
P(1)-NI1-C(12)-C(13)	-40.66(16)	C(14)-C(13A)-C(17A)-C(17)	2.5(3)
C(13A)-NI1-C(12)-C(13)	39.17(12)	C(13)-C(13A)-C(17A)-C(17-177.74(18)	
C(17A)-NI1-C(12)-C(13)	79.24(13)	NI1-C(13A)-C(17A)-C(17)	128.59(19)
C(13)-NI1-C(12)-C(11)	-118.66(18)	C(14)-C(13A)-C(17A)-C(11-175.87(18)	
C(111)-NI1-C(12)-C(11)	43.30(17)	C(13)-C(13A)-C(17A)-C(11)	3.8(2)
C(110)-NI1-C(12)-C(11)	69.54(14)	NI1-C(13A)-C(17A)-C(11)	-49.83(13)
P(1)-NI1-C(12)-C(11)	-159.31(10)	C(14)-C(13A)-C(17A)-NI1	-126.05(19)
C(13A)-NI1-C(12)-C(11)	-79.49(13)	C(13)-C(13A)-C(17A)-NI1	53.67(13)
C(17A)-NI1-C(12)-C(11)	-39.41(12)	C(12)-C(11)-C(17A)-C(17)	171.9(2)
		C(18)-C(11)-C(17A)-C(17)	-10.5(4)

NI1-C(11)-C(17A)-C(17) -122.9(2)
 C(12)-C(11)-C(17A)-C(13A) -9.9(2)
 C(18)-C(11)-C(17A)-C(13A) 167.64(19)
 NI1-C(11)-C(17A)-C(13A) 55.29(14)
 C(12)-C(11)-C(17A)-NI1 -65.23(13)
 C(18)-C(11)-C(17A)-NI1 112.3(2)
 C(12)-NI1-C(17A)-C(17) 163.8(2)
 C(13)-NI1-C(17A)-C(17) -151.9(2)
 C(11)-NI1-C(17A)-C(17) 121.8(3)
 C(111)-NI1-C(17A)-C(17) 39.0(2)
 C(110)-NI1-C(17A)-C(17) 76.6(2)
 P(1)-NI1-C(17A)-C(17) -68.6(2)
 C(13A)-NI1-C(17A)-C(17) -114.1(3)
 C(12)-NI1-C(17A)-C(13A) -82.08(13)
 C(13)-NI1-C(17A)-C(13A) -37.80(12)
 C(11)-NI1-C(17A)-C(13A) -124.10(17)
 C(111)-NI1-C(17A)-C(13A) 153.14(13)
 C(110)-NI1-C(17A)-C(13A) -169.30(12)
 P(1)-NI1-C(17A)-C(13A) 45.50(13)
 C(12)-NI1-C(17A)-C(11) 42.02(12)
 C(13)-NI1-C(17A)-C(11) 86.30(13)
 C(111)-NI1-C(17A)-C(11) -82.76(13)
 C(110)-NI1-C(17A)-C(11) -45.20(14)
 P(1)-NI1-C(17A)-C(11) 169.61(10)
 C(13A)-NI1-C(17A)-C(11) 124.10(17)
 C(12)-C(11)-C(18)-C(19) 46.7(3)
 C(17A)-C(11)-C(18)-C(19) -130.4(2)
 NI1-C(11)-C(18)-C(19) -34.4(2)
 C(11)-C(18)-C(19)-C(110) 47.8(3)
 C(18)-C(19)-C(110)-C(111) 37.7(3)
 C(18)-C(19)-C(110)-NI1 -38.6(2)
 C(12)-NI1-C(110)-C(111) -143.75(15)
 C(13)-NI1-C(110)-C(111) -151.11(14)
 C(11)-NI1-C(110)-C(111) -106.02(15)
 P(1)-NI1-C(110)-C(111) 71.48(15)
 C(13A)-NI1-C(110)-C(111) -90.74(19)
 C(17A)-NI1-C(110)-C(111) -79.94(15)
 C(12)-NI1-C(110)-C(19) -22.98(17)
 C(13)-NI1-C(110)-C(19) -30.3(2)
 C(11)-NI1-C(110)-C(19) 14.76(16)
 C(111)-NI1-C(110)-C(19) 120.8(2)
 P(1)-NI1-C(110)-C(19) -167.74(14)
 C(13A)-NI1-C(110)-C(19) 30.0(2)
 C(17A)-NI1-C(110)-C(19) 40.83(18)
 C(19)-C(110)-C(111)-NI1 -97.8(2)
 C(12)-NI1-C(111)-C(110) 46.04(18)
 C(13)-NI1-C(111)-C(110) 80.7(3)
 C(11)-NI1-C(111)-C(110) 72.42(15)
 P(1)-NI1-C(111)-C(110) -118.05(13)
 C(13A)-NI1-C(111)-C(110) 130.32(14)
 C(17A)-NI1-C(111)-C(110) 109.97(14)
 C(131)-P(1)-C(121)-C(126) 22.4(2)
 C(141)-P(1)-C(121)-C(126) -87.5(2)
 NI1-P(1)-C(121)-C(126) 147.90(18)
 C(131)-P(1)-C(121)-C(122) -160.38(17)
 C(141)-P(1)-C(121)-C(122) 89.70(18)
 NI1-P(1)-C(121)-C(122) -34.91(19)
 C(126)-C(121)-C(122)-C(123) -0.5(3)
 P(1)-C(121)-C(122)-C(123) -177.77(18)
 C(121)-C(122)-C(123)-C(124) -0.3(4)
 C(122)-C(123)-C(124)-C(125) 1.2(4)
 C(123)-C(124)-C(125)-C(126) -1.4(4)
 C(122)-C(121)-C(126)-C(125) 0.4(4)
 P(1)-C(121)-C(126)-C(125) 177.54(19)
 C(124)-C(125)-C(126)-C(121) 0.5(4)
 C(121)-P(1)-C(131)-C(136) -115.15(19)
 C(141)-P(1)-C(131)-C(136) -6.1(2)
 NI1-P(1)-C(131)-C(136) 122.53(17)
 C(121)-P(1)-C(131)-C(132) 67.86(19)
 C(141)-P(1)-C(131)-C(132) 176.87(17)
 NI1-P(1)-C(131)-C(132) -54.46(19)
 C(136)-C(131)-C(132)-C(133) 0.2(3)
 P(1)-C(131)-C(132)-C(133) 177.35(18)
 C(131)-C(132)-C(133)-C(134) -1.5(4)
 C(132)-C(133)-C(134)-C(135) 1.7(4)
 C(133)-C(134)-C(135)-C(136) -0.6(4)
 C(134)-C(135)-C(136)-C(131) -0.7(4)
 C(132)-C(131)-C(136)-C(135) 0.9(3)
 P(1)-C(131)-C(136)-C(135) -176.11(18)
 C(121)-P(1)-C(141)-C(146) 177.59(16)
 C(131)-P(1)-C(141)-C(146) 66.95(18)
 NI1-P(1)-C(141)-C(146) -61.44(18)
 C(121)-P(1)-C(141)-C(142) -4.82(19)
 C(131)-P(1)-C(141)-C(142) -115.46(18)
 NI1-P(1)-C(141)-C(142) 116.15(16)
 C(146)-C(141)-C(142)-C(143) 1.0(3)
 P(1)-C(141)-C(142)-C(143) -176.66(17)
 C(141)-C(142)-C(143)-C(144) -0.1(4)
 C(142)-C(143)-C(144)-C(145) -1.0(4)
 C(143)-C(144)-C(145)-C(146) 1.3(4)
 C(144)-C(145)-C(146)-C(141) -0.5(3)
 C(142)-C(141)-C(146)-C(145) -0.7(3)
 P(1)-C(141)-C(146)-C(145) 177.02(16)
 C(181)-B(1)-C(151)-C(156) 118.8(2)
 C(161)-B(1)-C(151)-C(156) -2.0(3)
 C(171)-B(1)-C(151)-C(156) -122.2(2)
 C(181)-B(1)-C(151)-C(152) -62.0(2)
 C(161)-B(1)-C(151)-C(152) 177.17(18)
 C(171)-B(1)-C(151)-C(152) 57.0(2)
 C(156)-C(151)-C(152)-C(153) 3.6(3)
 B(1)-C(151)-C(152)-C(153) -175.7(2)
 C(151)-C(152)-C(153)-C(154) 0.0(4)
 C(152)-C(153)-C(154)-C(155) -3.2(4)
 C(153)-C(154)-C(155)-C(156) 2.7(4)
 C(154)-C(155)-C(156)-C(151) 1.0(4)
 C(152)-C(151)-C(156)-C(155) -4.1(3)
 B(1)-C(151)-C(156)-C(155) 175.1(2)
 C(181)-B(1)-C(161)-C(166) 9.6(3)
 C(151)-B(1)-C(161)-C(166) 130.5(2)
 C(171)-B(1)-C(161)-C(166) -110.8(2)
 C(181)-B(1)-C(161)-C(162) -170.85(19)
 C(151)-B(1)-C(161)-C(162) -50.0(3)
 C(171)-B(1)-C(161)-C(162) 68.7(2)
 C(166)-C(161)-C(162)-C(163) -0.4(3)
 B(1)-C(161)-C(162)-C(163) -180.0(2)
 C(161)-C(162)-C(163)-C(164) 0.0(4)
 C(162)-C(163)-C(164)-C(165) 0.4(4)
 C(163)-C(164)-C(165)-C(166) -0.3(4)
 C(164)-C(165)-C(166)-C(161) -0.1(4)
 C(162)-C(161)-C(166)-C(165) 0.5(3)
 B(1)-C(161)-C(166)-C(165) -179.9(2)
 C(181)-B(1)-C(171)-C(176) 38.0(3)
 C(151)-B(1)-C(171)-C(176) -80.2(2)
 C(161)-B(1)-C(171)-C(176) 157.57(19)

C(181) -B(1) -C(171) -C(172)-144.2(2)	P(2) -NI2-C(21) -C(28)	-
C(151) -B(1) -C(171) -C(172) 97.5(2)	156.43(19)	
C(161) -B(1) -C(171) -C(172) -24.7(3)	C(23A) -NI2-C(21) -C(28)	-159.6(2)
C(176) -C(171) -C(172) -C(173)-1.2(3)	C(27A) -NI2-C(21) -C(28)	-126.1(2)
B(1) -C(171) -C(172) -C(173)-179.1(2)	C(27A) -C(21) -C(22) -C(23)	11.3(2)
C(171) -C(172) -C(173) -C(174) 1.4(3)	C(28) -C(21) -C(22) -C(23)	-166.1(2)
C(172) -C(173) -C(174) -C(175)-0.3(3)	NI2-C(21) -C(22) -C(23)	-60.65(15)
C(173) -C(174) -C(175) -C(176)-0.9(3)	C(27A) -C(21) -C(22) -NI2	71.97(14)
C(174) -C(175) -C(176) -C(171) 1.1(3)	C(28) -C(21) -C(22) -NI2	-105.4(2)
C(172) -C(171) -C(176) -C(175)-0.1(3)	C(21) -NI2-C(22) -C(23)	119.1(2)
B(1) -C(171) -C(176) -C(175) 177.92(19)	C(211) -NI2-C(22) -C(23)	161.33(15)
C(151) -B(1) -C(181) -C(182) 161.89(19)	C(210) -NI2-C(22) -C(23)	-171.81(15)
C(161) -B(1) -C(181) -C(182) -75.0(2)	P(2) -NI2-C(22) -C(23)	-39.62(17)
C(171) -B(1) -C(181) -C(182) 45.0(3)	C(23A) -NI2-C(22) -C(23)	39.07(12)
C(151) -B(1) -C(181) -C(186) -23.2(3)	C(27A) -NI2-C(22) -C(23)	79.31(14)
C(161) -B(1) -C(181) -C(186) 99.9(2)	C(211) -NI2-C(22) -C(21)	42.26(19)
C(171) -B(1) -C(181) -C(186)-140.16(19)	C(23) -NI2-C(22) -C(21)	-119.1(2)
C(186) -C(181) -C(182) -C(183)-0.6(3)	C(210) -NI2-C(22) -C(21)	69.12(15)
B(1) -C(181) -C(182) -C(183) 174.7(2)	P(2) -NI2-C(22) -C(21)	-158.69(11)
C(181) -C(182) -C(183) -C(184) 0.8(4)	C(23A) -NI2-C(22) -C(21)	-80.00(14)
C(182) -C(183) -C(184) -C(185)-0.7(4)	C(27A) -NI2-C(22) -C(21)	-39.76(13)
C(183) -C(184) -C(185) -C(186) 0.4(3)	C(21) -C(22) -C(23) -C(23A)	-9.9(2)
C(184) -C(185) -C(186) -C(181)-0.2(3)	NI2-C(22) -C(23) -C(23A)	-69.61(14)
C(182) -C(181) -C(186) -C(185) 0.3(3)	C(21) -C(22) -C(23) -NI2	59.71(15)
B(1) -C(181) -C(186) -C(185)-175.0(2)	C(21) -NI2-C(23) -C(22)	-38.11(14)
C(21) -NI2-P(2) -C(221) -149.4(3)	C(211) -NI2-C(23) -C(22)	-48.8(3)
C(22) -NI2-P(2) -C(221) -82.71(12)	C(210) -NI2-C(23) -C(22)	11.6(2)
C(211) -NI2-P(2) -C(221) 80.32(11)	P(2) -NI2-C(23) -C(22)	152.76(12)
C(23) -NI2-P(2) -C(221) -107.01(10)	C(23A) -NI2-C(23) -C(22)	-115.11(19)
C(210) -NI2-P(2) -C(221) 44.44(12)	C(27A) -NI2-C(23) -C(22)	-80.68(14)
C(23A) -NI2-P(2) -C(221) -146.55(9)	C(21) -NI2-C(23) -C(23A)	77.00(13)
C(27A) -NI2-P(2) -C(221) -173.05(10)	C(22) -NI2-C(23) -C(23A)	115.11(19)
C(21) -NI2-P(2) -C(241) 90.7(3)	C(211) -NI2-C(23) -C(23A)	66.3(3)
C(22) -NI2-P(2) -C(241) 157.40(12)	C(210) -NI2-C(23) -C(23A)	126.70(16)
C(211) -NI2-P(2) -C(241) -39.57(11)	P(2) -NI2-C(23) -C(23A)	-92.14(12)
C(23) -NI2-P(2) -C(241) 133.1(1)	C(27A) -NI2-C(23) -C(23A)	34.42(12)
C(210) -NI2-P(2) -C(241) -75.45(12)	C(22) -C(23) -C(23A) -C(24)	-176.6(2)
C(23A) -NI2-P(2) -C(241) 93.56(9)	NI2-C(23) -C(23A) -C(24)	119.5(2)
C(27A) -NI2-P(2) -C(241) 67.05(10)	C(22) -C(23) -C(23A) -C(27A)	4.6(2)
C(21) -NI2-P(2) -C(231) -25.3(3)	NI2-C(23) -C(23A) -C(27A)	-59.32(14)
C(22) -NI2-P(2) -C(231) 41.40(13)	C(22) -C(23) -C(23A) -NI2	63.90(15)
C(211) -NI2-P(2) -C(231) -155.56(12)	C(21) -NI2-C(23A) -C(24)	151.0(2)
C(23) -NI2-P(2) -C(231) 17.11(10)	C(22) -NI2-C(23A) -C(24)	-163.7(2)
C(210) -NI2-P(2) -C(231) 168.56(12)	C(211) -NI2-C(23A) -C(24)	80.1(2)
C(23A) -NI2-P(2) -C(231) -22.43(10)	C(23) -NI2-C(23A) -C(24)	-124.3(3)
C(27A) -NI2-P(2) -C(231) -48.94(11)	C(210) -NI2-C(23A) -C(24)	134.0(2)
C(211) -NI2-C(21) -C(22) -146.90(15)	P(2) -NI2-C(23A) -C(24)	-28.2(2)
C(23) -NI2-C(21) -C(22) 36.77(13)	C(27A) -NI2-C(23A) -C(24)	115.1(3)
C(210) -NI2-C(21) -C(22) -110.40(15)	C(21) -NI2-C(23A) -C(27A)	35.86(13)
P(2) -NI2-C(21) -C(22) 82.5(3)	C(22) -NI2-C(23A) -C(27A)	81.15(14)
C(23A) -NI2-C(21) -C(22) 79.37(14)	C(211) -NI2-C(23A) -C(27A)	-35.00(18)
C(27A) -NI2-C(21) -C(22) 112.87(19)	C(23) -NI2-C(23A) -C(27A)	120.57(18)
C(22) -NI2-C(21) -C(27A) -112.87(19)	C(210) -NI2-C(23A) -C(27A)	18.9(2)
C(211) -NI2-C(21) -C(27A) 100.23(14)	P(2) -NI2-C(23A) -C(27A)	-143.31(12)
C(23) -NI2-C(21) -C(27A) -76.10(13)	C(21) -NI2-C(23A) -C(23)	-84.71(14)
C(210) -NI2-C(21) -C(27A) 136.73(15)	C(22) -NI2-C(23A) -C(23)	-39.43(13)
P(2) -NI2-C(21) -C(27A) -30.4(3)	C(211) -NI2-C(23A) -C(23)	-155.57(14)
C(23A) -NI2-C(21) -C(27A) -33.50(12)	C(210) -NI2-C(23A) -C(23)	-101.7(2)
C(22) -NI2-C(21) -C(28) 121.1(2)	P(2) -NI2-C(23A) -C(23)	96.11(12)
C(211) -NI2-C(21) -C(28) -25.84(19)	C(27A) -NI2-C(23A) -C(23)	-120.57(18)
C(23) -NI2-C(21) -C(28) 157.8(2)	C(27A) -C(23A) -C(24) -C(25)	-0.9(3)
C(210) -NI2-C(21) -C(28) 10.65(19)	C(23) -C(23A) -C(24) -C(25)	-179.5(2)

NI2-C(23A)-C(24)-C(25)	-92.5(2)	C(21)-NI2-C(211)-C(210)	
C(23A)-C(24)-C(25)-C(26)	1.8(3)	72.60(17)	
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.1(4)	C(22)-NI2-C(211)-C(210)	46.6(2)
C(25)-C(26)-C(27)-C(27A)	-0.7(3)	C(23)-NI2-C(211)-C(210)	82.4(3)
C(26)-C(27)-C(27A)-C(23A)	1.6(3)	P(2)-NI2-C(211)-C(210)	-118.74(15)
C(26)-C(27)-C(27A)-C(21)	176.1(2)	C(23A)-NI2-C(211)-C(210)	131.05(16)
C(26)-C(27)-C(27A)-NI2	91.5(3)	C(27A)-NI2-C(211)-C(210)	111.08(17)
C(24)-C(23A)-C(27A)-C(27)	-0.8(3)	C(241)-P(2)-C(221)-C(226)	-120.94(18)
C(23)-C(23A)-C(27A)-C(27)	178.15(19)	C(231)-P(2)-C(221)-C(226)	-11.7(2)
NI2-C(23A)-C(27A)-C(27)	124.9(2)	NI2-P(2)-C(221)-C(226)	118.22(17)
C(24)-C(23A)-C(27A)-C(21)	-176.58(19)	C(241)-P(2)-C(221)-C(222)	62.54(19)
C(23)-C(23A)-C(27A)-C(21)	2.4(2)	C(231)-P(2)-C(221)-C(222)	171.82(17)
NI2-C(23A)-C(27A)-C(21)	-50.82(14)	NI2-P(2)-C(221)-C(222)	-58.30(18)
C(24)-C(23A)-C(27A)-NI2	-125.76(19)	C(226)-C(221)-C(222)-C(223)	0.0(3)
C(23)-C(23A)-C(27A)-NI2	53.22(13)	P(2)-C(221)-C(222)-C(223)	176.66(17)
C(22)-C(21)-C(27A)-C(27)	176.6(2)	C(221)-C(222)-C(223)-C(224)	-1.3(3)
C(28)-C(21)-C(27A)-C(27)	-6.0(4)	C(222)-C(223)-C(224)-C(225)	1.4(4)
NI2-C(21)-C(27A)-C(27)	-118.3(2)	C(223)-C(224)-C(225)-C(226)	-0.2(4)
C(22)-C(21)-C(27A)-C(23A)	-8.3(2)	C(222)-C(221)-C(226)-C(225)	1.2(3)
C(28)-C(21)-C(27A)-C(23A)	169.0(2)	P(2)-C(221)-C(226)-C(225)	-175.37(17)
NI2-C(21)-C(27A)-C(23A)	56.76(15)	C(224)-C(225)-C(226)-C(221)	-1.1(4)
C(22)-C(21)-C(27A)-NI2	-65.09(14)	C(221)-P(2)-C(231)-C(236)	-113.55(18)
C(28)-C(21)-C(27A)-NI2	112.3(2)	C(241)-P(2)-C(231)-C(236)	-1.8(2)
C(21)-NI2-C(27A)-C(27)	123.2(3)	NI2-P(2)-C(231)-C(236)	117.07(17)
C(22)-NI2-C(27A)-C(27)	164.9(2)	C(221)-P(2)-C(231)-C(232)	68.28(19)
C(211)-NI2-C(27A)-C(27)	39.3(2)	C(241)-P(2)-C(231)-C(232)	-179.96(17)
C(23)-NI2-C(27A)-C(27)	-151.4(2)	NI2-P(2)-C(231)-C(232)	-61.10(18)
C(210)-NI2-C(27A)-C(27)	77.0(2)	C(236)-C(231)-C(232)-C(233)	-0.8(3)
P(2)-NI2-C(27A)-C(27)	-66.3(2)	P(2)-C(231)-C(232)-C(233)	177.43(17)
C(23A)-NI2-C(27A)-C(27)	-114.4(3)	C(231)-C(232)-C(233)-C(234)	-0.9(4)
C(21)-NI2-C(27A)-C(23A)	-122.37(18)	C(232)-C(233)-C(234)-C(235)	1.4(4)
C(22)-NI2-C(27A)-C(23A)	-80.66(14)	C(233)-C(234)-C(235)-C(236)	-0.4(4)
C(211)-NI2-C(27A)-C(23A)	153.68(14)	C(234)-C(235)-C(236)-C(231)	-1.3(4)
C(23)-NI2-C(27A)-C(23A)	-36.94(13)	C(232)-C(231)-C(236)-C(235)	1.8(3)
C(210)-NI2-C(27A)-C(23A)	-168.56(14)	P(2)-C(231)-C(236)-C(235)	-176.33(18)
P(2)-NI2-C(27A)-C(23A)	48.14(14)	C(221)-P(2)-C(241)-C(242)	14.6(2)
C(22)-NI2-C(27A)-C(21)	41.70(13)	C(231)-P(2)-C(241)-C(242)	-95.9(2)
C(211)-NI2-C(27A)-C(21)	-83.95(15)	NI2-P(2)-C(241)-C(242)	139.9(2)
C(23)-NI2-C(27A)-C(21)	85.43(14)	C(221)-P(2)-C(241)-C(246)	-166.52(17)
C(210)-NI2-C(27A)-C(21)	-46.19(16)	C(231)-P(2)-C(241)-C(246)	82.99(19)
P(2)-NI2-C(27A)-C(21)	170.50(11)	NI2-P(2)-C(241)-C(246)	-41.24(19)
C(23A)-NI2-C(27A)-C(21)	122.37(18)	C(246)-C(241)-C(242)-C(243)	1.6(4)
C(22)-C(21)-C(28)-C(29)	48.1(3)	P(2)-C(241)-C(242)-C(243)	-179.5(2)
C(27A)-C(21)-C(28)-C(29)	-128.8(2)	C(241)-C(242)-C(243)-C(244)	-2.0(5)
NI2-C(21)-C(28)-C(29)	-33.5(2)	C(242)-C(243)-C(244)-C(245)	0.6(5)
C(21)-C(28)-C(29)-C(210)	46.9(3)	C(243)-C(244)-C(245)-C(246)	1.1(5)
C(28)-C(29)-C(210)-C(211)	38.5(4)	C(244)-C(245)-C(246)-C(241)	-1.4(4)
C(28)-C(29)-C(210)-NI2	-38.4(3)	C(242)-C(241)-C(246)-C(245)	0.1(4)
C(21)-NI2-C(210)-C(211)	-105.76(17)	P(2)-C(241)-C(246)-C(245)	-178.9(2)
C(22)-NI2-C(210)-C(211)	-143.59(17)	C(261)-B(2)-C(251)-C(252)	96.6(2)
C(23)-NI2-C(210)-C(211)	-150.92(16)	C(271)-B(2)-C(251)-C(252)	-25.0(3)
P(2)-NI2-C(210)-C(211)	70.67(17)	C(281)-B(2)-C(251)-C(252)	-143.09(19)
C(23A)-NI2-C(210)-C(211)	-90.4(2)	C(261)-B(2)-C(251)-C(256)	-78.6(2)
C(27A)-NI2-C(210)-C(211)	-78.67(17)	C(271)-B(2)-C(251)-C(256)	159.74(19)
C(21)-NI2-C(210)-C(29)	15.26(19)	C(281)-B(2)-C(251)-C(256)	41.7(3)
C(22)-NI2-C(210)-C(29)	-22.6(2)	C(256)-C(251)-C(252)-C(253)	1.0(3)
C(211)-NI2-C(210)-C(29)	121.0(3)	B(2)-C(251)-C(252)-C(253)	-174.5(2)
C(23)-NI2-C(210)-C(29)	-29.9(3)	C(251)-C(252)-C(253)-C(254)	-0.4(3)
P(2)-NI2-C(210)-C(29)	-168.31(17)	C(252)-C(253)-C(254)-C(255)	-0.1(4)
C(23A)-NI2-C(210)-C(29)	30.7(3)	C(253)-C(254)-C(255)-C(256)	0.1(4)
C(27A)-NI2-C(210)-C(29)	42.4(2)	C(254)-C(255)-C(256)-C(251)	0.6(4)
C(29)-C(210)-C(211)-NI2	-98.5(2)	C(252)-C(251)-C(256)-C(255)	-1.1(3)

B(2) -C(251) -C(256) -C(255) 174.6(2)
C(251) -B(2) -C(261) -C(262) 8.9(3)
C(271) -B(2) -C(261) -C(262) 129.4(2)
C(281) -B(2) -C(261) -C(262) -110.8(2)
C(251) -B(2) -C(261) -C(266) -173.11(18)
C(271) -B(2) -C(261) -C(266) -52.6(2)
C(281) -B(2) -C(261) -C(266) 67.2(2)
C(266) -C(261) -C(262) -C(263) -1.0(3)
B(2) -C(261) -C(262) -C(263) 177.1(2)
C(261) -C(262) -C(263) -C(264) 0.1(3)
C(262) -C(263) -C(264) -C(265) 0.5(3)
C(263) -C(264) -C(265) -C(266) -0.3(3)
C(264) -C(265) -C(266) -C(261) -0.7(3)
C(262) -C(261) -C(266) -C(265) 1.3(3)
B(2) -C(261) -C(266) -C(265) -176.84(19)
C(261) -B(2) -C(271) -C(276) 172.14(19)
C(251) -B(2) -C(271) -C(276) -67.4(2)
C(281) -B(2) -C(271) -C(276) 51.3(3)
C(261) -B(2) -C(271) -C(272) -9.5(3)
C(251) -B(2) -C(271) -C(272) 110.9(2)
C(281) -B(2) -C(271) -C(272) -130.4(2)
C(276) -C(271) -C(272) -C(273) -0.9(3)
B(2) -C(271) -C(272) -C(273) -179.4(2)

C(271) -C(272) -C(273) -C(274) -0.1(4)
C(272) -C(273) -C(274) -C(275) 1.1(4)
C(273) -C(274) -C(275) -C(276) -1.0(4)
C(274) -C(275) -C(276) -C(271) -0.1(4)
C(272) -C(271) -C(276) -C(275) 1.0(3)
B(2) -C(271) -C(276) -C(275) 179.5(2)
C(261) -B(2) -C(281) -C(286) -22.7(3)
C(251) -B(2) -C(281) -C(286) -142.4(2)
C(271) -B(2) -C(281) -C(286) 98.9(2)
C(261) -B(2) -C(281) -C(282) 158.27(19)
C(251) -B(2) -C(281) -C(282) 38.6(3)
C(271) -B(2) -C(281) -C(282) -80.2(2)
C(286) -C(281) -C(282) -C(283) -0.6(3)
B(2) -C(281) -C(282) -C(283) 178.5(2)
C(281) -C(282) -C(283) -C(284) 1.2(4)
C(282) -C(283) -C(284) -C(285) -0.9(4)
C(283) -C(284) -C(285) -C(286) 0.2(4)
C(284) -C(285) -C(286) -C(281) 0.4(4)
C(282) -C(281) -C(286) -C(285) -0.2(3)
B(2) -C(281) -C(286) -C(285) -179.2(2)

A-7 Données cristallographiques pour $[(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+(2b)$

Empirical formula	C73 H63 B Ni P2
Formula weight	1071.69
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 10.3056(7) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 16.2965(11) Å $\beta = 96.119(5)^\circ$ c = 33.568(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	5605.4(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.270 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.368 mm ⁻¹
F(000)	2256
Crystal size	0.50 x 0.43 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.65 to 73.20°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 20, -36 ≤ l ≤ 40
Reflections collected	48977
Independent reflections	10703 [R _{int} = 0.115]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9300 and 0.0400
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10703 / 0 / 694
Goodness-of-fit on F ²	0.998
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0787, wR ₂ = 0.1966
R indices (all data)	R ₁ = 0.1059, wR ₂ = 0.2172
Largest diff. peak and hole	1.624 and -1.068 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C73 H63 B Ni P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni	4435 (1)	2410 (1)	1017 (1)	27 (1)
C(1)	4525 (4)	1122 (2)	893 (1)	31 (1)
C(2)	3225 (4)	1411 (2)	853 (1)	33 (1)
C(3)	2949 (4)	1745 (2)	1222 (1)	31 (1)
C(3A)	4023 (4)	1528 (2)	1524 (1)	28 (1)
C(4)	4207 (4)	1633 (2)	1944 (1)	35 (1)
C(5)	5332 (5)	1322 (2)	2148 (1)	45 (1)
C(6)	6275 (5)	927 (3)	1953 (1)	47 (1)
C(7)	6133 (4)	832 (2)	1537 (1)	40 (1)
C(7A)	4990 (4)	1135 (2)	1326 (1)	31 (1)
C(8)	5191 (4)	655 (2)	588 (1)	40 (1)
C(9)	4811 (4)	-249 (2)	567 (1)	37 (1)
C(10)	3437 (5)	-395 (2)	400 (1)	47 (1)
C(11)	2579 (5)	-801 (4)	577 (2)	73 (2)
P(1)	3843 (1)	3569 (1)	1278 (1)	27 (1)
C(111)	5237 (4)	4099 (2)	1544 (1)	34 (1)
C(112)	5462 (4)	4937 (2)	1524 (1)	41 (1)
C(113)	6507 (5)	5283 (3)	1763 (1)	54 (1)
C(114)	7319 (5)	4802 (3)	2023 (1)	58 (1)
C(115)	7090 (4)	3967 (3)	2046 (1)	46 (1)
C(116)	6064 (4)	3614 (3)	1806 (1)	38 (1)
C(121)	2668 (4)	3537 (2)	1656 (1)	28 (1)
C(122)	1360 (4)	3411 (2)	1529 (1)	33 (1)
C(123)	430 (4)	3452 (2)	1792 (1)	34 (1)
C(124)	800 (4)	3629 (2)	2195 (1)	33 (1)
C(125)	2114 (4)	3743 (2)	2328 (1)	33 (1)
C(126)	3053 (4)	3695 (2)	2064 (1)	29 (1)
C(131)	2938 (4)	4262 (2)	920 (1)	32 (1)
C(132)	2439 (4)	4999 (2)	1045 (1)	37 (1)
C(133)	1675 (4)	5483 (2)	779 (1)	45 (1)
C(134)	1392 (4)	5233 (3)	380 (1)	50 (1)
C(135)	1853 (4)	4495 (3)	256 (1)	44 (1)
C(136)	2620 (4)	4003 (2)	525 (1)	37 (1)
P(2)	6024 (1)	2805 (1)	666 (1)	26 (1)
C(211)	7478 (4)	2178 (2)	788 (1)	30 (1)
C(212)	7980 (4)	2124 (2)	1194 (1)	36 (1)
C(213)	9041 (4)	1617 (2)	1307 (1)	43 (1)
C(214)	9576 (4)	1143 (3)	1027 (2)	49 (1)
C(215)	9085 (4)	1194 (2)	630 (1)	45 (1)
C(216)	8052 (4)	1711 (2)	508 (1)	38 (1)
C(221)	5615 (4)	2719 (2)	125 (1)	30 (1)
C(222)	4410 (4)	2429 (2)	-40 (1)	29 (1)
C(223)	4097 (4)	2391 (2)	-455 (1)	34 (1)
C(224)	4994 (4)	2639 (2)	-705 (1)	40 (1)
C(225)	6197 (5)	2932 (2)	-548 (1)	44 (1)
C(226)	6518 (4)	2982 (2)	-133 (1)	38 (1)
C(231)	6616 (4)	3866 (2)	703 (1)	28 (1)
C(232)	7817 (4)	4084 (2)	907 (1)	31 (1)
C(233)	8207 (4)	4905 (2)	931 (1)	36 (1)
C(234)	7406 (4)	5512 (2)	756 (1)	38 (1)

C(235)	6218 (4)	5298 (2)	545 (1)	36 (1)
C(236)	5827 (4)	4485 (2)	517 (1)	31 (1)
B	9302 (4)	8105 (2)	1538 (1)	30 (1)
C(311)	10171 (4)	7303 (2)	1709 (1)	28 (1)
C(312)	9674 (4)	6500 (2)	1666 (1)	32 (1)
C(313)	10390 (4)	5810 (2)	1800 (1)	34 (1)
C(314)	11641 (4)	5894 (2)	1987 (1)	37 (1)
C(315)	12166 (4)	6672 (2)	2035 (1)	42 (1)
C(316)	11431 (4)	7356 (2)	1897 (1)	36 (1)
C(321)	9253 (3)	8136 (2)	1044 (1)	31 (1)
C(322)	8926 (4)	8859 (2)	822 (1)	37 (1)
C(323)	8849 (4)	8888 (3)	404 (1)	45 (1)
C(324)	9129 (4)	8202 (3)	188 (1)	46 (1)
C(325)	9474 (4)	7490 (3)	390 (1)	42 (1)
C(326)	9533 (4)	7464 (2)	810 (1)	34 (1)
C(331)	7803 (4)	8054 (2)	1664 (1)	34 (1)
C(332)	6787 (4)	8556 (3)	1486 (1)	46 (1)
C(333)	5540 (5)	8563 (3)	1596 (1)	51 (1)
C(334)	5209 (5)	8033 (3)	1887 (1)	50 (1)
C(335)	6160 (5)	7544 (3)	2077 (2)	58 (1)
C(336)	7425 (5)	7571 (3)	1970 (1)	52 (1)
C(341)	10002 (4)	8956 (2)	1718 (1)	30 (1)
C(342)	9537 (4)	9421 (2)	2028 (1)	34 (1)
C(343)	10181 (4)	10120 (2)	2180 (1)	39 (1)
C(344)	11305 (4)	10386 (2)	2040 (1)	39 (1)
C(345)	11806 (4)	9938 (2)	1732 (1)	37 (1)
C(346)	11144 (4)	9246 (2)	1580 (1)	33 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C73 H63 B Ni P2.

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	2634	1384	616	39
H(3)	2198	2055	1266	37
H(4)	3576	1909	2081	42
H(5)	5465	1379	2431	54
H(6)	7033	717	2105	56
H(7)	6787	571	1402	48
H(8A)	6147	700	654	49
H(8B)	4964	907	321	49
H(9A)	5396	-543	400	45
H(9B)	4947	-485	841	45
H(10)	3165	-173	143	56
H(11A)	2812	-1033	834	88
H(11B)	1718	-866	449	88
H(112)	4906	5273	1348	49
H(113)	6666	5856	1747	64
H(114)	8030	5044	2185	69
H(115)	7636	3636	2227	55
H(116)	5920	3039	1818	45
H(122)	1103	3295	1254	40
H(123)	-462	3360	1700	41
H(124)	159	3671	2377	40
H(125)	2368	3854	2603	40
H(126)	3949	3768	2156	35
H(132)	2624	5168	1316	45
H(133)	1340	5988	865	54
H(134)	880	5575	195	60
H(135)	1648	4322	-14	53
H(136)	2928	3489	440	44
H(212)	7595	2434	1390	43
H(213)	9398	1597	1580	51
H(214)	10280	783	1107	59
H(215)	9461	870	437	54
H(216)	7735	1746	232	45
H(222)	3789	2253	132	35
H(223)	3265	2196	-564	41
H(224)	4785	2608	-988	48
H(225)	6812	3102	-723	52
H(226)	7343	3193	-27	46
H(232)	8373	3672	1031	37
H(233)	9030	5047	1068	43
H(234)	7662	6072	779	46
H(235)	5671	5713	419	43
H(236)	5017	4346	370	37
H(312)	8813	6425	1539	38
H(313)	10015	5279	1762	40
H(314)	12131	5426	2081	44
H(315)	13027	6743	2163	51
H(316)	11816	7884	1933	44
H(322)	8752	9345	963	44
H(323)	8601	9384	268	54
H(324)	9084	8223	-96	55
H(325)	9672	7013	246	51
H(326)	9777	6962	941	41

H(332)	6978	8914	1276	55
H(333)	4909	8932	1470	62
H(334)	4339	8008	1955	60
H(335)	5955	7183	2283	69
H(336)	8068	7239	2115	62
H(342)	8763	9252	2135	41
H(343)	9833	10420	2387	46
H(344)	11739	10864	2148	47
H(345)	12588	10108	1630	45
H(346)	11488	8954	1370	39

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C73 H63 B Ni P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	35(1)	28(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
C(1)	47(2)	26(2)	18(2)	-2(1)	3(2)	-5(2)
C(2)	40(2)	29(2)	27(2)	-2(1)	-1(2)	-10(2)
C(3)	34(2)	28(2)	31(2)	0(1)	5(2)	-4(2)
C(3A)	40(2)	28(2)	17(2)	2(1)	4(1)	-8(2)
C(4)	55(3)	33(2)	20(2)	0(1)	9(2)	-10(2)
C(5)	65(3)	48(2)	21(2)	8(2)	-6(2)	-17(2)
C(6)	54(3)	50(3)	34(2)	15(2)	-10(2)	-9(2)
C(7)	47(2)	37(2)	34(2)	9(2)	0(2)	-3(2)
C(7A)	45(2)	26(2)	21(2)	3(1)	-2(2)	-8(2)
C(8)	61(3)	33(2)	28(2)	-4(1)	9(2)	-6(2)
C(9)	52(3)	33(2)	26(2)	-3(1)	1(2)	-1(2)
C(10)	58(3)	44(2)	37(2)	-13(2)	0(2)	-4(2)
C(11)	61(3)	95(4)	66(4)	-38(3)	20(3)	-25(3)
P(1)	34(1)	29(1)	18(1)	-2(1)	0(1)	-2(1)
C(111)	35(2)	44(2)	25(2)	-11(1)	8(2)	-7(2)
C(112)	48(3)	40(2)	36(2)	-11(2)	13(2)	-11(2)
C(113)	60(3)	56(3)	49(3)	-24(2)	23(2)	-29(2)
C(114)	45(3)	96(4)	32(2)	-30(2)	9(2)	-28(3)
C(115)	38(2)	72(3)	27(2)	-13(2)	1(2)	-10(2)
C(116)	37(2)	56(2)	21(2)	-8(2)	6(2)	-4(2)
C(121)	37(2)	28(2)	19(2)	-2(1)	6(1)	1(2)
C(122)	39(2)	42(2)	18(2)	-2(1)	-1(1)	-3(2)
C(123)	37(2)	40(2)	24(2)	2(1)	-2(2)	-3(2)
C(124)	40(2)	39(2)	21(2)	1(1)	5(2)	2(2)
C(125)	44(2)	37(2)	17(2)	1(1)	-2(2)	-4(2)
C(126)	35(2)	29(2)	22(2)	1(1)	-3(1)	-1(2)
C(131)	38(2)	33(2)	24(2)	2(1)	5(1)	0(2)
C(132)	45(2)	33(2)	36(2)	2(2)	10(2)	3(2)
C(133)	41(2)	37(2)	59(3)	10(2)	14(2)	6(2)
C(134)	35(2)	55(3)	58(3)	28(2)	0(2)	1(2)
C(135)	35(2)	66(3)	29(2)	11(2)	-2(2)	1(2)
C(136)	38(2)	49(2)	23(2)	-1(2)	0(2)	4(2)
P(2)	34(1)	28(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
C(211)	32(2)	30(2)	28(2)	1(1)	-2(1)	-5(2)
C(212)	44(2)	33(2)	28(2)	5(1)	-4(2)	-4(2)

C(213)	37(2)	43(2)	45(3)	11(2)	-10(2)	-4(2)
C(214)	37(2)	33(2)	75(3)	11(2)	-2(2)	0(2)
C(215)	46(3)	32(2)	58(3)	-6(2)	7(2)	0(2)
C(216)	40(2)	34(2)	38(2)	-5(2)	3(2)	-2(2)
C(221)	41(2)	28(2)	19(2)	0(1)	-2(1)	-2(2)
C(222)	41(2)	28(2)	19(2)	0(1)	-1(1)	-1(2)
C(223)	49(2)	32(2)	20(2)	-2(1)	-6(2)	-2(2)
C(224)	59(3)	37(2)	22(2)	-2(1)	0(2)	-6(2)
C(225)	67(3)	45(2)	20(2)	0(2)	9(2)	-13(2)
C(226)	47(2)	44(2)	24(2)	-6(2)	1(2)	-10(2)
C(231)	38(2)	28(2)	17(2)	-2(1)	3(1)	-4(2)
C(232)	39(2)	36(2)	18(2)	0(1)	-1(1)	-5(2)
C(233)	45(2)	38(2)	24(2)	-2(1)	-1(2)	-10(2)
C(234)	55(3)	32(2)	27(2)	-3(1)	4(2)	-10(2)
C(235)	50(2)	33(2)	24(2)	2(1)	0(2)	0(2)
C(236)	38(2)	31(2)	23(2)	-1(1)	0(2)	-3(2)
B	42(2)	24(2)	22(2)	-2(1)	0(2)	-5(2)
C(311)	39(2)	30(2)	16(2)	-2(1)	2(1)	-2(2)
C(312)	42(2)	31(2)	21(2)	-2(1)	3(2)	-4(2)
C(313)	50(2)	30(2)	20(2)	-2(1)	4(2)	-6(2)
C(314)	53(3)	33(2)	24(2)	3(1)	1(2)	8(2)
C(315)	48(3)	43(2)	33(2)	5(2)	-9(2)	-5(2)
C(316)	45(2)	28(2)	34(2)	1(1)	-7(2)	-4(2)
C(321)	32(2)	33(2)	26(2)	1(1)	-4(1)	-3(2)
C(322)	41(2)	37(2)	29(2)	2(1)	-8(2)	-4(2)
C(323)	48(3)	52(3)	33(2)	18(2)	-8(2)	-10(2)
C(324)	50(3)	64(3)	22(2)	6(2)	-5(2)	-9(2)
C(325)	49(3)	57(3)	20(2)	-5(2)	-1(2)	-1(2)
C(326)	38(2)	41(2)	24(2)	0(1)	0(2)	3(2)
C(331)	47(2)	28(2)	27(2)	-8(1)	3(2)	-2(2)
C(332)	47(3)	65(3)	23(2)	-1(2)	0(2)	1(2)
C(333)	50(3)	78(3)	25(2)	-5(2)	-4(2)	6(2)
C(334)	52(3)	57(3)	41(3)	-15(2)	10(2)	-11(2)
C(335)	70(3)	42(3)	67(3)	5(2)	34(3)	5(2)
C(336)	61(3)	43(2)	56(3)	13(2)	23(2)	13(2)
C(341)	40(2)	29(2)	18(2)	1(1)	-6(1)	2(2)
C(342)	46(2)	33(2)	23(2)	0(1)	-3(2)	-2(2)
C(343)	56(3)	33(2)	24(2)	-7(1)	-5(2)	1(2)
C(344)	56(3)	32(2)	25(2)	-1(1)	-13(2)	-6(2)
C(345)	48(2)	34(2)	29(2)	6(1)	-5(2)	-9(2)
C(346)	44(2)	33(2)	19(2)	2(1)	-4(2)	-4(2)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C73 H63 B Ni P2

Ni-C(3)	2.052 (4)	C(232)-C(233)	1.397 (5)
Ni-C(2)	2.089 (3)	C(233)-C(234)	1.379 (5)
Ni-C(1)	2.143 (3)	C(234)-C(235)	1.392 (5)
Ni-P(1)	2.1956 (10)	C(235)-C(236)	1.385 (5)
Ni-P(2)	2.2136 (11)	B-C(331)	1.646 (6)
Ni-C(3a)	2.299 (3)	B-C(341)	1.650 (5)
Ni-C(7a)	2.364 (3)	B-C(311)	1.653 (5)
C(1)-C(2)	1.413 (5)	B-C(321)	1.655 (5)
C(1)-C(7a)	1.482 (5)	C(311)-C(316)	1.385 (5)
C(1)-C(8)	1.500 (5)	C(311)-C(312)	1.407 (5)
C(2)-C(3)	1.409 (5)	C(312)-C(313)	1.392 (5)
C(3)-C(3a)	1.462 (5)	C(313)-C(314)	1.381 (5)
C(3a)-C(7a)	1.408 (5)	C(314)-C(315)	1.382 (5)
C(3a)-C(4)	1.412 (4)	C(315)-C(316)	1.399 (5)
C(4)-C(5)	1.379 (6)	C(321)-C(326)	1.397 (5)
C(5)-C(6)	1.387 (6)	C(321)-C(322)	1.416 (5)
C(6)-C(7)	1.397 (6)	C(322)-C(323)	1.396 (5)
C(7)-C(7a)	1.399 (5)	C(323)-C(324)	1.380 (6)
C(8)-C(9)	1.525 (5)	C(324)-C(325)	1.373 (6)
C(9)-C(10)	1.485 (6)	C(325)-C(326)	1.402 (5)
C(10)-C(11)	1.298 (7)	C(331)-C(336)	1.383 (5)
P(1)-C(111)	1.827 (4)	C(331)-C(332)	1.410 (5)
P(1)-C(131)	1.832 (4)	C(332)-C(333)	1.374 (6)
P(1)-C(121)	1.846 (4)	C(333)-C(334)	1.375 (6)
C(111)-C(112)	1.389 (5)	C(334)-C(335)	1.367 (7)
C(111)-C(116)	1.401 (5)	C(335)-C(336)	1.389 (7)
C(112)-C(113)	1.391 (6)	C(341)-C(346)	1.394 (5)
C(113)-C(114)	1.387 (7)	C(341)-C(342)	1.410 (5)
C(114)-C(115)	1.385 (6)	C(342)-C(343)	1.388 (5)
C(115)-C(116)	1.385 (5)	C(343)-C(344)	1.367 (6)
C(121)-C(122)	1.385 (5)	C(344)-C(345)	1.408 (5)
C(121)-C(126)	1.406 (5)	C(345)-C(346)	1.388 (5)
C(122)-C(123)	1.372 (5)		
C(123)-C(124)	1.396 (5)	C(3)-NI-C(2)	39.76 (13)
C(124)-C(125)	1.392 (5)	C(3)-NI-C(1)	66.27 (14)
C(125)-C(126)	1.382 (5)	C(2)-NI-C(1)	38.97 (14)
C(131)-C(132)	1.389 (5)	C(3)-NI-P(1)	94.12 (11)
C(131)-C(136)	1.396 (5)	C(2)-NI-P(1)	126.33 (11)
C(132)-C(133)	1.376 (5)	C(1)-NI-P(1)	159.96 (11)
C(133)-C(134)	1.398 (6)	C(3)-NI-P(2)	162.24 (10)
C(134)-C(135)	1.375 (6)	C(2)-NI-P(2)	122.74 (11)
C(135)-C(136)	1.391 (5)	C(1)-NI-P(2)	97.55 (10)
P(2)-C(211)	1.824 (4)	P(1)-NI-P(2)	102.42 (4)
P(2)-C(221)	1.824 (3)	C(3)-NI-C(3A)	38.75 (13)
P(2)-C(231)	1.834 (3)	C(2)-NI-C(3A)	63.68 (13)
C(211)-C(216)	1.388 (5)	C(1)-NI-C(3A)	63.11 (12)
C(211)-C(212)	1.408 (5)	P(1)-NI-C(3A)	99.28 (9)
C(212)-C(213)	1.390 (5)	P(2)-NI-C(3A)	141.36 (10)
C(213)-C(214)	1.376 (6)	C(3)-NI-C(7A)	62.86 (14)
C(214)-C(215)	1.376 (6)	C(2)-NI-C(7A)	62.67 (13)
C(215)-C(216)	1.385 (6)	C(1)-NI-C(7A)	37.99 (12)
C(221)-C(222)	1.388 (5)	P(1)-NI-C(7A)	130.18 (9)
C(221)-C(226)	1.405 (5)	P(2)-NI-C(7A)	109.34 (10)
C(222)-C(223)	1.398 (5)	C(3A)-NI-C(7A)	35.12 (13)
C(223)-C(224)	1.374 (6)	C(2)-C(1)-C(7A)	107.0 (3)
C(224)-C(225)	1.381 (6)	C(2)-C(1)-C(8)	127.0 (3)
C(225)-C(226)	1.399 (5)	C(7A)-C(1)-C(8)	123.6 (3)
C(231)-C(232)	1.396 (5)	C(2)-C(1)-NI	68.43 (19)
C(231)-C(236)	1.400 (5)	C(7A)-C(1)-NI	79.11 (19)

C(8) -C(1) -NI	131.5(3)	C(216) -C(211) -C(212)	118.8(4)
C(3) -C(2) -C(1)	108.9(3)	C(216) -C(211) -P(2)	123.7(3)
C(3) -C(2) -NI	68.74(19)	C(212) -C(211) -P(2)	117.4(3)
C(1) -C(2) -NI	72.6(2)	C(213) -C(212) -C(211)	119.9(4)
C(2) -C(3) -C(3A)	107.9(3)	C(214) -C(213) -C(212)	120.5(4)
C(2) -C(3) -NI	71.5(2)	C(215) -C(214) -C(213)	119.7(4)
C(3A) -C(3) -NI	79.8(2)	C(214) -C(215) -C(216)	120.9(4)
C(7A) -C(3A) -C(4)	119.9(3)	C(215) -C(216) -C(211)	120.2(4)
C(7A) -C(3A) -C(3)	107.7(3)	C(222) -C(221) -C(226)	118.8(3)
C(4) -C(3A) -C(3)	132.4(4)	C(222) -C(221) -P(2)	121.7(3)
C(7A) -C(3A) -NI	74.95(19)	C(226) -C(221) -P(2)	119.5(3)
C(4) -C(3A) -NI	130.3(2)	C(221) -C(222) -C(223)	121.0(4)
C(3) -C(3A) -NI	61.47(17)	C(224) -C(223) -C(222)	119.8(4)
C(5) -C(4) -C(3A)	117.9(4)	C(223) -C(224) -C(225)	120.2(4)
C(4) -C(5) -C(6)	122.0(4)	C(224) -C(225) -C(226)	120.6(4)
C(5) -C(6) -C(7)	121.3(4)	C(225) -C(226) -C(221)	119.6(4)
C(6) -C(7) -C(7A)	117.3(4)	C(232) -C(231) -C(236)	118.6(3)
C(7) -C(7A) -C(3A)	121.5(3)	C(232) -C(231) -P(2)	123.0(3)
C(7) -C(7A) -C(1)	131.1(4)	C(236) -C(231) -P(2)	118.4(3)
C(3A) -C(7A) -C(1)	107.3(3)	C(231) -C(232) -C(233)	120.4(3)
C(7) -C(7A) -NI	133.2(3)	C(234) -C(233) -C(232)	120.5(4)
C(3A) -C(7A) -NI	69.93(19)	C(233) -C(234) -C(235)	119.4(3)
C(1) -C(7A) -NI	62.90(18)	C(236) -C(235) -C(234)	120.6(3)
C(1) -C(8) -C(9)	112.8(3)	C(235) -C(236) -C(231)	120.5(3)
C(10) -C(9) -C(8)	113.6(3)	C(331) -B-C(341)	109.5(3)
C(11) -C(10) -C(9)	125.3(5)	C(331) -B-C(311)	111.2(3)
C(111) -P(1) -C(131)	110.34(18)	C(341) -B-C(311)	109.8(3)
C(111) -P(1) -C(121)	102.51(16)	C(331) -B-C(321)	109.2(3)
C(131) -P(1) -C(121)	98.27(16)	C(341) -B-C(321)	107.9(3)
C(111) -P(1) -NI	111.36(13)	C(311) -B-C(321)	109.2(3)
C(131) -P(1) -NI	114.36(12)	C(316) -C(311) -C(312)	114.8(3)
C(121) -P(1) -NI	118.77(11)	C(316) -C(311) -B	123.8(3)
C(112) -C(111) -C(116)	119.5(4)	C(312) -C(311) -B	121.4(3)
C(112) -C(111) -P(1)	124.6(3)	C(313) -C(312) -C(311)	122.9(4)
C(116) -C(111) -P(1)	115.7(3)	C(314) -C(313) -C(312)	120.3(3)
C(111) -C(112) -C(113)	119.6(4)	C(313) -C(314) -C(315)	118.6(3)
C(114) -C(113) -C(112)	120.8(4)	C(314) -C(315) -C(316)	120.1(4)
C(115) -C(114) -C(113)	119.7(4)	C(311) -C(316) -C(315)	123.3(3)
C(116) -C(115) -C(114)	120.0(4)	C(326) -C(321) -C(322)	114.0(3)
C(115) -C(116) -C(111)	120.5(4)	C(326) -C(321) -B	123.7(3)
C(122) -C(121) -C(126)	119.5(3)	C(322) -C(321) -B	122.3(3)
C(122) -C(121) -P(1)	118.6(3)	C(323) -C(322) -C(321)	122.8(4)
C(126) -C(121) -P(1)	121.7(3)	C(324) -C(323) -C(322)	120.5(4)
C(123) -C(122) -C(121)	121.2(3)	C(325) -C(324) -C(323)	118.8(4)
C(122) -C(123) -C(124)	119.7(4)	C(324) -C(325) -C(326)	120.3(4)
C(125) -C(124) -C(123)	119.6(4)	C(321) -C(326) -C(325)	123.5(4)
C(126) -C(125) -C(124)	120.7(3)	C(336) -C(331) -C(332)	112.9(4)
C(125) -C(126) -C(121)	119.3(3)	C(336) -C(331) -B	124.4(4)
C(132) -C(131) -C(136)	119.5(3)	C(332) -C(331) -B	122.5(3)
C(132) -C(131) -P(1)	120.9(3)	C(333) -C(332) -C(331)	124.4(4)
C(136) -C(131) -P(1)	119.2(3)	C(332) -C(333) -C(334)	119.7(4)
C(133) -C(132) -C(131)	120.2(4)	C(335) -C(334) -C(333)	118.5(5)
C(132) -C(133) -C(134)	120.2(4)	C(334) -C(335) -C(336)	120.5(4)
C(135) -C(134) -C(133)	120.1(4)	C(331) -C(336) -C(335)	123.8(5)
C(134) -C(135) -C(136)	119.8(4)	C(346) -C(341) -C(342)	115.4(3)
C(135) -C(136) -C(131)	120.1(4)	C(346) -C(341) -B	121.0(3)
C(211) -P(2) -C(221)	106.08(17)	C(342) -C(341) -B	123.6(3)
C(211) -P(2) -C(231)	104.71(16)	C(343) -C(342) -C(341)	121.7(4)
C(221) -P(2) -C(231)	100.36(15)	C(344) -C(343) -C(342)	121.5(4)
C(211) -P(2) -NI	110.76(12)	C(343) -C(344) -C(345)	118.6(3)
C(221) -P(2) -NI	113.70(13)	C(346) -C(345) -C(344)	119.2(4)
C(231) -P(2) -NI	119.88(12)	C(345) -C(346) -C(341)	123.5(4)

A-8 Données cristallographiques pour $[(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+(3b)$

Empirical formula	C72 H63 B Ni O P2	
Formula weight	1075.68	
Temperature	220(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 10.3115(12) Å b = 16.3873(19) Å c = 34.004(4) Å	alpha = 90 deg. beta = 95.971(6) deg. gamma = 90 deg.
Volume	5714.7(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.250 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.356 mm ⁻¹	
F(000)	2264	
Crystal size	0.27 x 0.13 x 0.04 mm	
Theta range for data collection	2.61 to 55.19 deg.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -35 ≤ l ≤ 35	
Reflections collected	47695	
Independent reflections	7113 [R(int) = 0.040]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.3300 and 0.2500	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7113 / 0 / 695	
Goodness-of-fit on F ²	0.892	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0798	
R indices (all data)	R1 = 0.0762, wR2 = 0.0888	
Largest diff. peak and hole	0.291 and -0.238 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C72 H63 B Ni O P2.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni	9452 (1)	2497 (1)	1047 (1)	46 (1)
P (1)	8843 (1)	3666 (1)	1293 (1)	45 (1)
P (2)	11043 (1)	2862 (1)	695 (1)	45 (1)
O	8214 (3)	-69 (2)	421 (1)	112 (1)
B	4383 (3)	8191 (2)	1522 (1)	48 (1)
C (1)	9479 (3)	1209 (2)	923 (1)	52 (1)
C (2)	8208 (3)	1522 (2)	897 (1)	55 (1)
C (3)	7983 (3)	1851 (2)	1267 (1)	54 (1)
C (3A)	9064 (3)	1620 (2)	1553 (1)	52 (1)
C (4)	9297 (4)	1711 (2)	1963 (1)	66 (1)
C (5)	10412 (5)	1362 (2)	2154 (1)	84 (1)
C (6)	11302 (4)	955 (3)	1945 (2)	87 (1)
C (7)	11106 (4)	880 (2)	1542 (1)	68 (1)
C (7A)	9979 (3)	1213 (2)	1341 (1)	50 (1)
C (8)	10074 (4)	719 (2)	616 (1)	70 (1)
C (9)	9520 (4)	-130 (2)	582 (1)	79 (1)
C (10)	7464 (5)	-735 (3)	482 (1)	137 (2)
C (111)	7682 (3)	3643 (2)	1668 (1)	43 (1)
C (112)	6364 (3)	3543 (2)	1549 (1)	52 (1)
C (113)	5464 (3)	3578 (2)	1818 (1)	61 (1)
C (114)	5855 (4)	3714 (2)	2210 (1)	61 (1)
C (115)	7150 (4)	3801 (2)	2337 (1)	57 (1)
C (116)	8071 (3)	3763 (2)	2067 (1)	52 (1)
C (121)	7925 (3)	4307 (2)	928 (1)	46 (1)
C (122)	7629 (3)	4028 (2)	545 (1)	62 (1)
C (123)	6860 (4)	4484 (3)	266 (1)	79 (1)
C (124)	6385 (4)	5216 (3)	373 (2)	89 (1)
C (125)	6631 (4)	5498 (2)	753 (2)	80 (1)
C (126)	7397 (3)	5047 (2)	1030 (1)	60 (1)
C (131)	10196 (3)	4242 (2)	1540 (1)	48 (1)
C (132)	11056 (3)	3812 (2)	1805 (1)	59 (1)
C (133)	12054 (3)	4211 (3)	2036 (1)	77 (1)
C (134)	12194 (4)	5043 (4)	1993 (1)	90 (2)
C (135)	11366 (4)	5467 (3)	1727 (1)	85 (1)
C (136)	10366 (3)	5074 (2)	1503 (1)	62 (1)
C (211)	11647 (3)	3916 (2)	718 (1)	42 (1)
C (212)	12829 (3)	4146 (2)	916 (1)	52 (1)
C (213)	13215 (3)	4952 (2)	932 (1)	62 (1)
C (214)	12427 (4)	5540 (2)	746 (1)	64 (1)
C (215)	11257 (3)	5323 (2)	541 (1)	59 (1)
C (216)	10875 (3)	4518 (2)	527 (1)	50 (1)
C (221)	10659 (3)	2749 (2)	163 (1)	45 (1)
C (222)	11552 (3)	2994 (2)	-97 (1)	61 (1)
C (223)	11264 (4)	2922 (2)	-498 (1)	74 (1)
C (224)	10076 (4)	2624 (2)	-655 (1)	69 (1)
C (225)	9172 (3)	2391 (2)	-408 (1)	57 (1)
C (226)	9467 (3)	2450 (2)	-3 (1)	49 (1)
C (231)	12480 (3)	2243 (2)	832 (1)	48 (1)
C (232)	12968 (3)	2211 (2)	1229 (1)	59 (1)
C (233)	14016 (4)	1722 (2)	1356 (1)	73 (1)
C (234)	14577 (4)	1237 (2)	1093 (2)	80 (1)

C(235)	14116 (4)	1261 (2)	700 (2)	79 (1)
C(236)	13076 (3)	1765 (2)	568 (1)	65 (1)
C(311)	5244 (3)	7385 (2)	1678 (1)	46 (1)
C(312)	4713 (3)	6599 (2)	1649 (1)	59 (1)
C(313)	5386 (4)	5906 (2)	1782 (1)	63 (1)
C(314)	6641 (4)	5967 (2)	1959 (1)	68 (1)
C(315)	7213 (4)	6710 (3)	1985 (1)	80 (1)
C(316)	6522 (3)	7404 (2)	1846 (1)	67 (1)
C(321)	4273 (3)	8245 (2)	1036 (1)	52 (1)
C(322)	4612 (3)	7616 (2)	792 (1)	66 (1)
C(323)	4503 (4)	7679 (3)	383 (1)	93 (1)
C(324)	4023 (5)	8368 (4)	198 (2)	109 (2)
C(325)	3683 (4)	9007 (3)	423 (2)	105 (2)
C(326)	3819 (4)	8948 (2)	836 (1)	79 (1)
C(331)	5089 (3)	9023 (2)	1704 (1)	48 (1)
C(332)	6243 (3)	9308 (2)	1569 (1)	54 (1)
C(333)	6912 (3)	9980 (2)	1726 (1)	61 (1)
C(334)	6436 (4)	10423 (2)	2025 (1)	69 (1)
C(335)	5296 (4)	10176 (2)	2164 (1)	65 (1)
C(336)	4640 (3)	9490 (2)	2006 (1)	59 (1)
C(341)	2925 (3)	8107 (2)	1671 (1)	59 (1)
C(342)	1798 (4)	8405 (3)	1469 (1)	100 (2)
C(343)	578 (5)	8342 (4)	1605 (2)	156 (3)
C(344)	446 (7)	7960 (4)	1947 (2)	148 (3)
C(345)	1522 (7)	7654 (3)	2177 (2)	131 (2)
C(346)	2756 (5)	7748 (2)	2034 (1)	99 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C72 H63 B Ni O P2.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7604	1514	671	66
H(3)	7258	2165	1319	65
H(4)	8712	2002	2105	79
H(5)	10570	1402	2431	100
H(6)	12053	726	2083	104
H(7)	11719	609	1402	82
H(8A)	11019	687	686	84
H(8B)	9915	994	360	84
H(9A)	10014	-463	411	95
H(9B)	9572	-387	844	95
H(10A)	7731	-1189	326	206
H(10B)	6555	-609	403	206
H(10C)	7573	-881	760	206
H(112)	6086	3449	1281	62
H(113)	4573	3510	1733	73
H(114)	5231	3748	2392	74
H(115)	7417	3885	2607	68
H(116)	8961	3820	2155	63
H(122)	7954	3521	473	74
H(123)	6671	4289	7	95
H(124)	5880	5532	184	107
H(125)	6278	5998	825	95
H(126)	7564	5243	1290	72
H(132)	10962	3244	1829	71
H(133)	12626	3919	2218	92
H(134)	12862	5320	2149	108
H(135)	11482	6032	1696	102
H(136)	9795	5373	1324	74
H(212)	13379	3746	1042	63
H(213)	14018	5099	1070	75
H(214)	12685	6090	759	77
H(215)	10721	5724	410	70
H(216)	10076	4374	386	60
H(222)	12361	3211	6	73
H(223)	11884	3078	-668	88
H(224)	9884	2579	-931	83
H(225)	8354	2193	-514	69
H(226)	8846	2284	164	58
H(232)	12575	2529	1413	71
H(233)	14346	1722	1625	87
H(234)	15274	890	1180	96
H(235)	14506	934	518	94
H(236)	12775	1782	298	78
H(312)	3851	6538	1532	70
H(313)	4982	5392	1752	76
H(314)	7094	5501	2059	81
H(315)	8081	6761	2097	96
H(316)	6950	7911	1869	80
H(322)	4930	7127	910	79
H(323)	4763	7240	231	111
H(324)	3927	8403	-80	131
H(325)	3355	9489	301	126
H(326)	3596	9401	985	94
H(332)	6578	9026	1361	65

H(333)	7695	10138	1628	74
H(334)	6885	10885	2131	83
H(335)	4958	10472	2367	78
H(336)	3861	9334	2107	70
H(342)	1857	8666	1225	120
H(343)	-157	8568	1457	187
H(344)	-388	7899	2032	177
H(345)	1438	7394	2420	157
H(346)	3498	7559	2192	118

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C72 H63 B Ni O P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	43 (1)	44 (1)	51 (1)	-1 (1)	5 (1)	-6 (1)
P (1)	41 (1)	49 (1)	46 (1)	-2 (1)	4 (1)	-3 (1)
P (2)	41 (1)	46 (1)	46 (1)	-1 (1)	2 (1)	-4 (1)
O	106 (3)	78 (2)	145 (3)	-13 (2)	-27 (2)	-19 (2)
B	44 (2)	49 (3)	51 (3)	-2 (2)	5 (2)	-7 (2)
C (1)	58 (3)	41 (2)	57 (3)	-5 (2)	6 (2)	-10 (2)
C (2)	52 (3)	54 (2)	58 (3)	0 (2)	1 (2)	-16 (2)
C (3)	46 (2)	46 (2)	70 (3)	2 (2)	10 (2)	-8 (2)
C (3A)	56 (2)	41 (2)	58 (3)	4 (2)	13 (2)	-13 (2)
C (4)	85 (3)	60 (3)	55 (3)	1 (2)	17 (2)	-19 (2)
C (5)	114 (4)	78 (3)	55 (3)	19 (2)	-10 (3)	-20 (3)
C (6)	90 (4)	87 (3)	82 (4)	23 (3)	-5 (3)	2 (3)
C (7)	68 (3)	60 (3)	77 (3)	13 (2)	10 (2)	0 (2)
C (7A)	49 (2)	38 (2)	63 (3)	9 (2)	7 (2)	-4 (2)
C (8)	88 (3)	49 (2)	75 (3)	-10 (2)	17 (2)	-4 (2)
C (9)	96 (3)	55 (3)	87 (3)	-11 (2)	8 (3)	-2 (2)
C (10)	136 (5)	137 (5)	139 (4)	-26 (4)	15 (3)	-61 (4)
C (111)	46 (2)	42 (2)	41 (2)	-4 (2)	5 (2)	-5 (2)
C (112)	46 (2)	66 (2)	44 (2)	-3 (2)	7 (2)	-8 (2)
C (113)	47 (2)	74 (3)	62 (3)	4 (2)	6 (2)	-7 (2)
C (114)	59 (3)	75 (3)	53 (3)	10 (2)	19 (2)	-1 (2)
C (115)	63 (3)	68 (3)	39 (2)	4 (2)	2 (2)	-5 (2)
C (116)	48 (2)	54 (2)	55 (3)	1 (2)	5 (2)	-3 (2)
C (121)	37 (2)	53 (2)	49 (2)	-1 (2)	13 (2)	-3 (2)
C (122)	43 (2)	82 (3)	60 (3)	-2 (2)	6 (2)	5 (2)
C (123)	49 (3)	124 (4)	63 (3)	17 (3)	1 (2)	-3 (3)
C (124)	54 (3)	108 (4)	105 (4)	52 (3)	1 (3)	4 (3)
C (125)	54 (3)	62 (3)	123 (4)	22 (3)	18 (3)	10 (2)
C (126)	52 (2)	59 (3)	71 (3)	4 (2)	15 (2)	2 (2)
C (131)	45 (2)	56 (2)	46 (2)	-8 (2)	13 (2)	-6 (2)
C (132)	46 (2)	77 (3)	55 (2)	-9 (2)	10 (2)	-6 (2)
C (133)	39 (2)	136 (4)	55 (3)	-12 (3)	5 (2)	-13 (3)
C (134)	64 (3)	145 (5)	64 (3)	-45 (3)	17 (2)	-54 (3)
C (135)	84 (3)	93 (3)	82 (3)	-34 (3)	26 (3)	-40 (3)
C (136)	59 (2)	67 (3)	61 (3)	-16 (2)	14 (2)	-16 (2)
C (211)	40 (2)	44 (2)	42 (2)	-1 (2)	7 (2)	-4 (2)
C (212)	47 (2)	58 (2)	51 (2)	0 (2)	-2 (2)	-7 (2)
C (213)	63 (3)	61 (3)	62 (3)	-3 (2)	-1 (2)	-26 (2)

C(214)	86(3)	52(3)	55(3)	1(2)	11(2)	-21(2)
C(215)	68(3)	48(3)	59(2)	7(2)	7(2)	-3(2)
C(216)	44(2)	53(2)	51(2)	-1(2)	1(2)	-8(2)
C(221)	47(2)	44(2)	45(2)	0(2)	4(2)	-4(2)
C(222)	62(3)	69(3)	52(3)	-7(2)	5(2)	-19(2)
C(223)	88(3)	79(3)	56(3)	-3(2)	20(2)	-26(2)
C(224)	93(3)	69(3)	43(2)	-7(2)	2(2)	-12(2)
C(225)	60(2)	56(2)	54(3)	-9(2)	-3(2)	-4(2)
C(226)	49(2)	50(2)	46(2)	-1(2)	1(2)	-4(2)
C(231)	42(2)	49(2)	53(2)	0(2)	5(2)	-4(2)
C(232)	51(2)	56(2)	69(3)	5(2)	-2(2)	0(2)
C(233)	57(3)	69(3)	88(3)	15(2)	-14(2)	-3(2)
C(234)	47(3)	56(3)	134(4)	14(3)	-4(3)	2(2)
C(235)	58(3)	66(3)	115(4)	-8(3)	20(3)	9(2)
C(236)	52(2)	62(3)	81(3)	-1(2)	6(2)	3(2)
C(311)	50(2)	49(2)	41(2)	-6(2)	7(2)	-10(2)
C(312)	55(2)	58(3)	63(2)	-3(2)	9(2)	-2(2)
C(313)	82(3)	48(3)	61(3)	-4(2)	14(2)	-9(2)
C(314)	88(3)	58(3)	54(3)	6(2)	-2(2)	7(2)
C(315)	71(3)	64(3)	97(3)	7(2)	-22(2)	-6(3)
C(316)	67(3)	47(2)	83(3)	7(2)	-10(2)	-11(2)
C(321)	43(2)	56(2)	55(2)	3(2)	-1(2)	-12(2)
C(322)	59(2)	88(3)	51(3)	-2(2)	6(2)	-5(2)
C(323)	76(3)	152(5)	50(3)	-16(3)	7(2)	-18(3)
C(324)	92(4)	176(6)	54(4)	25(4)	-18(3)	-66(4)
C(325)	108(4)	104(4)	93(4)	39(3)	-38(3)	-51(3)
C(326)	88(3)	70(3)	73(3)	10(2)	-19(2)	-17(2)
C(331)	49(2)	42(2)	51(2)	7(2)	2(2)	-3(2)
C(332)	59(2)	49(2)	54(2)	2(2)	2(2)	-9(2)
C(333)	62(3)	59(3)	62(3)	13(2)	-2(2)	-18(2)
C(334)	83(3)	49(2)	70(3)	5(2)	-16(2)	-18(2)
C(335)	76(3)	56(3)	62(3)	-10(2)	1(2)	-5(2)
C(336)	60(2)	53(2)	61(2)	-3(2)	0(2)	-4(2)
C(341)	54(3)	50(2)	73(3)	-19(2)	13(2)	-8(2)
C(342)	55(3)	170(5)	76(3)	-44(3)	8(3)	2(3)
C(343)	54(4)	301(9)	113(5)	-108(5)	9(3)	0(4)
C(344)	106(5)	191(7)	159(7)	-117(6)	79(5)	-74(5)
C(345)	158(6)	86(4)	166(6)	-28(4)	105(5)	-16(4)
C(346)	107(4)	72(3)	129(4)	5(3)	68(3)	5(3)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [deg.] for C72 H63 B Ni O P2

Ni-C(3)	2.052(3)	C(222)-C(223)	1.373(4)
Ni-C(2)	2.079(3)	C(223)-C(224)	1.374(4)
Ni-C(1)	2.154(3)	C(224)-C(225)	1.373(4)
Ni-P(1)	2.2062(10)	C(225)-C(226)	1.383(4)
Ni-P(2)	2.2116(9)	C(231)-C(236)	1.382(4)
Ni-C(3a)	2.307(3)	C(231)-C(232)	1.390(4)
Ni-C(7a)	2.369(3)	C(232)-C(233)	1.379(4)
P(1)-C(121)	1.816(3)	C(233)-C(234)	1.371(5)
P(1)-C(131)	1.817(3)	C(234)-C(235)	1.372(5)
P(1)-C(111)	1.838(3)	C(235)-C(236)	1.390(4)
P(2)-C(231)	1.817(3)	C(311)-C(316)	1.382(4)
P(2)-C(221)	1.822(3)	C(311)-C(312)	1.400(4)
P(2)-C(211)	1.835(3)	C(312)-C(313)	1.382(4)
O-C(10)	1.367(4)	C(313)-C(314)	1.372(4)
O-C(9)	1.403(4)	C(314)-C(315)	1.352(4)
B-C(331)	1.636(4)	C(315)-C(316)	1.397(4)
B-C(341)	1.641(5)	C(321)-C(322)	1.390(4)
B-C(321)	1.647(5)	C(321)-C(326)	1.392(4)
B-C(311)	1.648(5)	C(322)-C(323)	1.390(5)
C(1)-C(2)	1.402(4)	C(323)-C(324)	1.360(6)
C(1)-C(7a)	1.463(4)	C(324)-C(325)	1.365(6)
C(1)-C(8)	1.496(4)	C(325)-C(326)	1.399(5)
C(2)-C(3)	1.409(4)	C(331)-C(336)	1.398(4)
C(3)-C(3a)	1.451(4)	C(331)-C(332)	1.399(4)
C(3a)-C(4)	1.399(4)	C(332)-C(333)	1.377(4)
C(3a)-C(7a)	1.411(4)	C(333)-C(334)	1.381(4)
C(4)-C(5)	1.385(5)	C(334)-C(335)	1.374(4)
C(5)-C(6)	1.388(5)	C(335)-C(336)	1.391(4)
C(6)-C(7)	1.372(5)	C(341)-C(342)	1.377(5)
C(7)-C(7a)	1.395(4)	C(341)-C(346)	1.394(5)
C(8)-C(9)	1.504(4)	C(342)-C(343)	1.389(6)
C(111)-C(112)	1.387(4)	C(343)-C(344)	1.340(8)
C(111)-C(116)	1.389(4)	C(344)-C(345)	1.383(8)
C(112)-C(113)	1.371(4)	C(345)-C(346)	1.417(6)
C(113)-C(114)	1.371(4)		
C(114)-C(115)	1.368(4)	C(3)-NI-C(2)	39.87(11)
C(115)-C(116)	1.388(4)	C(3)-NI-C(1)	65.87(12)
C(121)-C(122)	1.383(4)	C(2)-NI-C(1)	38.63(11)
C(121)-C(126)	1.387(4)	C(3)-NI-P(1)	93.43(10)
C(122)-C(123)	1.390(5)	C(2)-NI-P(1)	124.57(11)
C(123)-C(124)	1.359(5)	C(1)-NI-P(1)	159.26(9)
C(124)-C(125)	1.371(5)	C(3)-NI-P(2)	162.56(10)
C(125)-C(126)	1.378(5)	C(2)-NI-P(2)	123.27(10)
C(131)-C(136)	1.382(4)	C(1)-NI-P(2)	97.63(9)
C(131)-C(132)	1.390(4)	P(1)-NI-P(2)	103.11(3)
C(132)-C(133)	1.391(4)	C(3)-NI-C(3A)	38.33(11)
C(133)-C(134)	1.380(5)	C(2)-NI-C(3A)	63.46(12)
C(134)-C(135)	1.369(5)	C(1)-NI-C(3A)	62.79(12)
C(135)-C(136)	1.375(4)	P(1)-NI-C(3A)	100.39(9)
C(211)-C(212)	1.380(4)	P(2)-NI-C(3A)	140.13(10)
C(211)-C(216)	1.386(4)	C(3)-NI-C(7A)	62.19(12)
C(212)-C(213)	1.380(4)	C(2)-NI-C(7A)	61.91(12)
C(213)-C(214)	1.371(4)	C(1)-NI-C(7A)	37.37(11)
C(214)-C(215)	1.376(4)	P(1)-NI-C(7A)	132.29(9)
C(215)-C(216)	1.376(4)	P(2)-NI-C(7A)	108.56(9)
C(221)-C(226)	1.387(4)	C(3A)-NI-C(7A)	35.1(1)
C(221)-C(222)	1.398(4)	C(121)-P(1)-C(131)	109.58(15)

C(121) -P(1) -C(111)	98.93 (14)	C(124) -C(125) -C(126)	119.9 (4)
C(131) -P(1) -C(111)	102.33 (14)	C(125) -C(126) -C(121)	120.7 (3)
C(121) -P(1) -NI	113.08 (12)	C(136) -C(131) -C(132)	118.8 (3)
C(131) -P(1) -NI	113.06 (11)	C(136) -C(131) -P(1)	124.7 (3)
C(111) -P(1) -NI	118.5 (1)	C(132) -C(131) -P(1)	116.3 (3)
C(231) -P(2) -C(221)	106.55 (15)	C(131) -C(132) -C(133)	120.8 (4)
C(231) -P(2) -C(211)	104.49 (14)	C(134) -C(133) -C(132)	119.0 (4)
C(221) -P(2) -C(211)	100.17 (13)	C(135) -C(134) -C(133)	120.5 (4)
C(231) -P(2) -NI	109.96 (10)	C(134) -C(135) -C(136)	120.5 (4)
C(221) -P(2) -NI	114.46 (11)	C(135) -C(136) -C(131)	120.5 (4)
C(211) -P(2) -NI	119.93 (10)	C(212) -C(211) -C(216)	118.0 (3)
C(10) -O-C(9)	114.8 (3)	C(212) -C(211) -P(2)	123.8 (3)
C(331) -B-C(341)	109.9 (3)	C(216) -C(211) -P(2)	118.2 (2)
C(331) -B-C(321)	108.4 (3)	C(213) -C(212) -C(211)	121.1 (3)
C(341) -B-C(321)	110.2 (3)	C(214) -C(213) -C(212)	120.0 (3)
C(331) -B-C(311)	110.0 (3)	C(213) -C(214) -C(215)	119.9 (3)
C(341) -B-C(311)	108.3 (3)	C(214) -C(215) -C(216)	119.8 (3)
C(321) -B-C(311)	110.1 (3)	C(215) -C(216) -C(211)	121.2 (3)
C(2) -C(1) -C(7A)	106.9 (3)	C(226) -C(221) -C(222)	117.4 (3)
C(2) -C(1) -C(8)	127.0 (3)	C(226) -C(221) -P(2)	122.0 (2)
C(7A) -C(1) -C(8)	123.5 (3)	C(222) -C(221) -P(2)	120.5 (2)
C(2) -C(1) -NI	67.81 (18)	C(223) -C(222) -C(221)	120.9 (3)
C(7A) -C(1) -NI	79.34 (18)	C(222) -C(223) -C(224)	120.6 (3)
C(8) -C(1) -NI	132.7 (2)	C(225) -C(224) -C(223)	119.6 (3)
C(1) -C(2) -C(3)	109.0 (3)	C(224) -C(225) -C(226)	119.9 (3)
C(1) -C(2) -NI	73.56 (18)	C(225) -C(226) -C(221)	121.5 (3)
C(3) -C(2) -NI	69.03 (17)	C(236) -C(231) -C(232)	117.9 (3)
C(2) -C(3) -C(3A)	108.1 (3)	C(236) -C(231) -P(2)	123.7 (3)
C(2) -C(3) -NI	71.10 (18)	C(232) -C(231) -P(2)	118.2 (3)
C(3A) -C(3) -NI	80.39 (18)	C(233) -C(232) -C(231)	121.4 (3)
C(4) -C(3A) -C(7A)	120.3 (3)	C(234) -C(233) -C(232)	120.1 (4)
C(4) -C(3A) -C(3)	132.8 (4)	C(233) -C(234) -C(235)	119.5 (4)
C(7A) -C(3A) -C(3)	106.9 (3)	C(234) -C(235) -C(236)	120.6 (4)
C(4) -C(3A) -NI	130.6 (2)	C(231) -C(236) -C(235)	120.5 (4)
C(7A) -C(3A) -NI	74.87 (19)	C(316) -C(311) -C(312)	113.5 (3)
C(3) -C(3A) -NI	61.29 (16)	C(316) -C(311) -B	125.1 (3)
C(5) -C(4) -C(3A)	118.1 (4)	C(312) -C(311) -B	121.4 (3)
C(4) -C(5) -C(6)	121.3 (4)	C(313) -C(312) -C(311)	123.6 (3)
C(7) -C(6) -C(5)	121.2 (4)	C(314) -C(313) -C(312)	120.1 (3)
C(6) -C(7) -C(7A)	118.8 (4)	C(315) -C(314) -C(313)	118.7 (3)
C(7) -C(7A) -C(3A)	120.2 (3)	C(314) -C(315) -C(316)	120.5 (3)
C(7) -C(7A) -C(1)	131.7 (4)	C(311) -C(316) -C(315)	123.6 (3)
C(3A) -C(7A) -C(1)	108.1 (3)	C(322) -C(321) -C(326)	114.5 (3)
C(7) -C(7A) -NI	134.1 (2)	C(322) -C(321) -B	124.2 (3)
C(3A) -C(7A) -NI	70.03 (18)	C(326) -C(321) -B	121.3 (3)
C(1) -C(7A) -NI	63.29 (17)	C(323) -C(322) -C(321)	122.9 (4)
C(1) -C(8) -C(9)	111.7 (3)	C(324) -C(323) -C(322)	120.8 (5)
O-C(9) -C(8)	107.8 (3)	C(323) -C(324) -C(325)	118.7 (5)
C(112) -C(111) -C(116)	118.5 (3)	C(324) -C(325) -C(326)	120.4 (5)
C(112) -C(111) -P(1)	119.3 (2)	C(321) -C(326) -C(325)	122.7 (4)
C(116) -C(111) -P(1)	122.2 (2)	C(336) -C(331) -C(332)	114.6 (3)
C(113) -C(112) -C(111)	120.8 (3)	C(336) -C(331) -B	124.4 (3)
C(114) -C(113) -C(112)	120.3 (3)	C(332) -C(331) -B	121.0 (3)
C(115) -C(114) -C(113)	120.2 (3)	C(333) -C(332) -C(331)	123.3 (3)
C(114) -C(115) -C(116)	120.0 (3)	C(332) -C(333) -C(334)	120.2 (3)
C(115) -C(116) -C(111)	120.3 (3)	C(335) -C(334) -C(333)	118.8 (3)
C(122) -C(121) -C(126)	118.0 (3)	C(334) -C(335) -C(336)	120.3 (3)
C(122) -C(121) -P(1)	120.0 (3)	C(335) -C(336) -C(331)	122.7 (3)
C(126) -C(121) -P(1)	121.7 (3)	C(342) -C(341) -C(346)	114.5 (4)
C(121) -C(122) -C(123)	121.3 (4)	C(342) -C(341) -B	124.7 (4)
C(124) -C(123) -C(122)	119.2 (4)	C(346) -C(341) -B	120.8 (4)
C(123) -C(124) -C(125)	120.9 (4)	C(341) -C(342) -C(343)	123.6 (5)

C(344)-C(343)-C(342)	120.1(6)	C(341)-C(346)-C(345)	123.3(5)
C(343)-C(344)-C(345)	120.8(6)		
C(344)-C(345)-C(346)	117.5(6)		

Table 6. Torsion angles [deg.] for C72 H63 B Ni O P2.

C(3)-NI-P(1)-C(121)	-100.82(14)	C(3A)-NI-C(1)-C(8)	-158.7(4)
C(2)-NI-P(1)-C(121)	-73.98(15)	C(7A)-NI-C(1)-C(8)	-126.1(4)
C(1)-NI-P(1)-C(121)	-104.7(3)	C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	10.3(3)
P(2)-NI-P(1)-C(121)	73.63(11)	C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	172.2(3)
C(3A)-NI-P(1)-C(121)	-138.82(14)	NI-C(1)-C(2)-C(3)	-60.2(2)
C(7A)-NI-P(1)-C(121)	-155.57(14)	C(7A)-C(1)-C(2)-NI	70.6(2)
C(3)-NI-P(1)-C(131)	133.92(15)	C(8)-C(1)-C(2)-NI	-127.6(3)
C(2)-NI-P(1)-C(131)	160.75(16)	C(3)-NI-C(2)-C(1)	-118.5(3)
C(1)-NI-P(1)-C(131)	130.0(3)	P(1)-NI-C(2)-C(1)	-163.13(16)
P(2)-NI-P(1)-C(131)	-51.64(12)	P(2)-NI-C(2)-C(1)	55.5(2)
C(3A)-NI-P(1)-C(131)	95.92(15)	C(3A)-NI-C(2)-C(1)	-78.8(2)
C(7A)-NI-P(1)-C(131)	79.17(16)	C(7A)-NI-C(2)-C(1)	-39.18(18)
C(3)-NI-P(1)-C(111)	14.24(16)	C(1)-NI-C(2)-C(3)	118.5(3)
C(2)-NI-P(1)-C(111)	41.07(17)	P(1)-NI-C(2)-C(3)	-44.7(2)
C(1)-NI-P(1)-C(111)	10.3(3)	P(2)-NI-C(2)-C(3)	173.95(16)
P(2)-NI-P(1)-C(111)	-171.32(12)	C(3A)-NI-C(2)-C(3)	39.65(19)
C(3A)-NI-P(1)-C(111)	-23.76(15)	C(7A)-NI-C(2)-C(3)	79.3(2)
C(7A)-NI-P(1)-C(111)	-40.52(17)	C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	-9.6(3)
C(3)-NI-P(2)-C(231)	-70.6(4)	NI-C(2)-C(3)-C(3A)	-72.7(2)
C(2)-NI-P(2)-C(231)	-83.59(17)	C(1)-C(2)-C(3)-NI	63.1(2)
C(1)-NI-P(2)-C(231)	-52.33(15)	C(1)-NI-C(3)-C(2)	-36.96(19)
P(1)-NI-P(2)-C(231)	128.25(12)	P(1)-NI-C(3)-C(2)	144.56(19)
C(3A)-NI-P(2)-C(231)	3.66(19)	P(2)-NI-C(3)-C(2)	-17.1(5)
C(7A)-NI-P(2)-C(231)	-15.54(15)	C(3A)-NI-C(3)-C(2)	-113.0(3)
C(3)-NI-P(2)-C(221)	49.3(4)	C(7A)-NI-C(3)-C(2)	-78.5(2)
C(2)-NI-P(2)-C(221)	36.29(16)	C(2)-NI-C(3)-C(3A)	113.0(3)
C(1)-NI-P(2)-C(221)	67.55(14)	C(1)-NI-C(3)-C(3A)	76.0(2)
P(1)-NI-P(2)-C(221)	-111.87(11)	P(1)-NI-C(3)-C(3A)	-102.44(19)
C(3A)-NI-P(2)-C(221)	123.54(17)	P(2)-NI-C(3)-C(3A)	95.9(4)
C(7A)-NI-P(2)-C(221)	104.34(14)	C(7A)-NI-C(3)-C(3A)	34.47(18)
C(3)-NI-P(2)-C(211)	168.4(4)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	-173.3(3)
C(2)-NI-P(2)-C(211)	155.34(16)	NI-C(3)-C(3A)-C(4)	120.3(3)
C(1)-NI-P(2)-C(211)	-173.40(15)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	4.9(3)
P(1)-NI-P(2)-C(211)	7.18(13)	NI-C(3)-C(3A)-C(7A)	-61.5(2)
C(3A)-NI-P(2)-C(211)	-117.41(18)	C(2)-C(3)-C(3A)-NI	66.4(2)
C(7A)-NI-P(2)-C(211)	-136.61(15)	C(3)-NI-C(3A)-C(4)	-123.4(5)
C(3)-NI-C(1)-C(2)	38.13(19)	C(2)-NI-C(3A)-C(4)	-164.7(4)
P(1)-NI-C(1)-C(2)	42.4(4)	C(1)-NI-C(3A)-C(4)	151.8(4)
P(2)-NI-C(1)-C(2)	-135.97(19)	P(1)-NI-C(3A)-C(4)	-41.1(4)
C(3A)-NI-C(1)-C(2)	80.7(2)	P(2)-NI-C(3A)-C(4)	84.3(4)
C(7A)-NI-C(1)-C(2)	113.3(3)	C(7A)-NI-C(3A)-C(4)	117.1(4)
C(3)-NI-C(1)-C(7A)	-75.2(2)	C(3)-NI-C(3A)-C(7A)	119.5(3)
C(2)-NI-C(1)-C(7A)	-113.3(3)	C(2)-NI-C(3A)-C(7A)	78.2(2)
P(1)-NI-C(1)-C(7A)	-70.9(4)	C(1)-NI-C(3A)-C(7A)	34.66(19)
P(2)-NI-C(1)-C(7A)	110.71(18)	P(1)-NI-C(3A)-C(7A)	-158.23(18)
C(3A)-NI-C(1)-C(7A)	-32.60(17)	P(2)-NI-C(3A)-C(7A)	-32.8(3)
C(3)-NI-C(1)-C(8)	158.7(4)	C(2)-NI-C(3A)-C(3)	-41.27(19)
C(2)-NI-C(1)-C(8)	120.6(4)	C(1)-NI-C(3A)-C(3)	-84.8(2)
P(1)-NI-C(1)-C(8)	163.0(2)	P(1)-NI-C(3A)-C(3)	82.31(19)
P(2)-NI-C(1)-C(8)	-15.4(3)	P(2)-NI-C(3A)-C(3)	-152.29(17)

C(7A)-NI-C(3A)-C(3)	-119.5(3)	C(111)-P(1)-C(121)-C(122-123)	5.2(2)
C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	-2.7(4)	NI-P(1)-C(121)-C(122)	2.8(3)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	175.3(3)	C(131)-P(1)-C(121)-C(126)	-56.4(3)
NI-C(3A)-C(4)-C(5)	-98.6(4)	C(111)-P(1)-C(121)-C(126)	50.2(3)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	2.1(5)	NI-P(1)-C(121)-C(126)	176.5(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.3(6)	C(126)-C(121)-C(122)-C(123)	2.0(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	-0.9(5)	P(1)-C(121)-C(122)-C(123)	176.0(2)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	0.2(5)	C(121)-C(122)-C(123)-C(124)	-0.4(5)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	-177.6(3)	C(122)-C(123)-C(124)-C(125)	-1.4(6)
C(6)-C(7)-C(7A)-NI	91.0(4)	C(123)-C(124)-C(125)-C(126)	1.6(6)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	1.7(4)	C(124)-C(125)-C(126)-C(121)	0.0(5)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-176.8(3)	C(122)-C(121)-C(126)-C(125)	-1.7(5)
NI-C(3A)-C(7A)-C(7)	130.2(3)	P(1)-C(121)-C(126)-C(125)	-175.6(2)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	179.9(3)	C(121)-P(1)-C(131)-C(136)	10.0(3)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	1.4(3)	C(111)-P(1)-C(131)-C(136)	-94.2(3)
NI-C(3A)-C(7A)-C(1)	-51.5(2)	NI-P(1)-C(131)-C(136)	137.2(2)
C(4)-C(3A)-C(7A)-NI	-128.6(3)	C(121)-P(1)-C(131)-C(132-174)	8.2(2)
C(3)-C(3A)-C(7A)-NI	52.96(19)	C(111)-P(1)-C(131)-C(132)	81.0(2)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	170.8(3)	NI-P(1)-C(131)-C(132)	-47.6(3)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(7)	8.1(5)	C(136)-C(131)-C(132)-C(133)	1.3(5)
NI-C(1)-C(7A)-C(7)	-126.6(3)	P(1)-C(131)-C(132)-C(133-174)	2.2(2)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	-7.2(3)	C(131)-C(132)-C(133)-C(134)	-1.0(5)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(3A)	-169.9(3)	C(132)-C(133)-C(134)-C(135)	-0.4(6)
NI-C(1)-C(7A)-C(3A)	55.5(2)	C(133)-C(134)-C(135)-C(136)	1.4(6)
C(2)-C(1)-C(7A)-NI	-62.7(2)	C(134)-C(135)-C(136)-C(131)	-1.1(5)
C(8)-C(1)-C(7A)-NI	134.6(3)	C(132)-C(131)-C(136)-C(135)	-0.3(5)
C(3)-NI-C(7A)-C(7)	-150.8(4)	P(1)-C(131)-C(136)-C(135)	174.8(2)
C(2)-NI-C(7A)-C(7)	163.8(4)	C(231)-P(2)-C(211)-C(212)	-17.7(3)
C(1)-NI-C(7A)-C(7)	123.3(5)	C(221)-P(2)-C(211)-C(212-127)	9.3(3)
P(1)-NI-C(7A)-C(7)	-83.6(4)	NI-P(2)-C(211)-C(212)	106.1(2)
P(2)-NI-C(7A)-C(7)	45.3(4)	C(231)-P(2)-C(211)-C(216)	162.4(2)
C(3A)-NI-C(7A)-C(7)	-113.2(5)	C(221)-P(2)-C(211)-C(216)	52.2(3)
C(3)-NI-C(7A)-C(3A)	-37.62(19)	NI-P(2)-C(211)-C(216)	-73.9(2)
C(2)-NI-C(7A)-C(3A)	-83.0(2)	C(216)-C(211)-C(212)-C(213)	1.7(4)
C(1)-NI-C(7A)-C(3A)	-123.6(3)	P(2)-C(211)-C(212)-C(213-178)	3.2(2)
P(1)-NI-C(7A)-C(3A)	29.5(2)	C(211)-C(212)-C(213)-C(214-0.6)	5.5(2)
P(2)-NI-C(7A)-C(3A)	158.49(18)	C(212)-C(213)-C(214)-C(215-0.7)	5.5(2)
C(3)-NI-C(7A)-C(1)	85.9(2)	C(213)-C(214)-C(215)-C(216)	1.0(5)
C(2)-NI-C(7A)-C(1)	40.53(18)	C(214)-C(215)-C(216)-C(211)	0.1(5)
P(1)-NI-C(7A)-C(1)	153.10(17)	C(212)-C(211)-C(216)-C(215)	-1.5(4)
P(2)-NI-C(7A)-C(1)	-77.94(19)	P(2)-C(211)-C(216)-C(215)	178.5(2)
C(3A)-NI-C(7A)-C(1)	123.6(3)	C(231)-P(2)-C(221)-C(226)	121.2(3)
C(2)-C(1)-C(8)-C(9)	-71.5(4)	C(211)-P(2)-C(221)-C(226-130)	2.3(3)
C(7A)-C(1)-C(8)-C(9)	87.5(4)	NI-P(2)-C(221)-C(226)	-0.6(3)
NI-C(1)-C(8)-C(9)	-164.5(3)	C(231)-P(2)-C(221)-C(222)	-61.3(3)
C(10)-O-C(9)-C(8)	-160.8(3)	C(211)-P(2)-C(221)-C(222)	47.2(3)
C(1)-C(8)-C(9)-O	68.4(4)	NI-P(2)-C(221)-C(222)	176.9(2)
C(121)-P(1)-C(111)-C(112)	42.8(3)	C(226)-C(221)-C(222)-C(223)	-1.5(5)
C(131)-P(1)-C(111)-C(112)	155.3(3)	P(2)-C(221)-C(222)-C(223-179)	0.3(3)
NI-P(1)-C(111)-C(112)	-79.6(3)	C(221)-C(222)-C(223)-C(224)	1.5(5)
C(121)-P(1)-C(111)-C(116-133)	9.3(3)	C(222)-C(223)-C(224)-C(225)	-0.3(5)
C(131)-P(1)-C(111)-C(116)	-21.5(3)	C(223)-C(224)-C(225)-C(226)	-0.7(5)
NI-P(1)-C(111)-C(116)	103.6(2)	C(224)-C(225)-C(226)-C(221)	0.7(5)
C(116)-C(111)-C(112)-C(113)	1.3(5)	C(222)-C(221)-C(226)-C(225)	0.4(4)
P(1)-C(111)-C(112)-C(113-175)	6.2(2)	P(2)-C(221)-C(226)-C(225)	177.9(2)
C(111)-C(112)-C(113)-C(114)	0.0(5)	C(221)-P(2)-C(231)-C(236)	-2.6(3)
C(112)-C(113)-C(114)-C(115)	-1.2(5)	C(211)-P(2)-C(231)-C(236-108)	1.3(3)
C(113)-C(114)-C(115)-C(116)	1.0(5)	NI-P(2)-C(231)-C(236)	122.0(3)
C(114)-C(115)-C(116)-C(111)	0.4(5)	C(221)-P(2)-C(231)-C(232-178)	9.2(2)
C(112)-C(111)-C(116)-C(115)	-1.5(4)	C(211)-P(2)-C(231)-C(232)	75.6(3)
P(1)-C(111)-C(116)-C(115)	175.3(2)	NI-P(2)-C(231)-C(232)	-54.3(3)
C(131)-P(1)-C(121)-C(122)	129.9(2)	C(236)-C(231)-C(232)-C(233)	0.3(5)

P(2) -C(231) -C(232) -C(233) 176.8(2)
C(231) -C(232) -C(233) -C(234) -1.9(5)
C(232) -C(233) -C(234) -C(235) 2.1(5)
C(233) -C(234) -C(235) -C(236) -0.8(5)
C(232) -C(231) -C(236) -C(235) 1.0(5)
P(2) -C(231) -C(236) -C(235) -175.3(2)
C(234) -C(235) -C(236) -C(231) -0.8(5)
C(331) -B-C(311) -C(316) -15.8(4)
C(341) -B-C(311) -C(316) -135.9(3)
C(321) -B-C(311) -C(316) 103.6(3)
C(331) -B-C(311) -C(312) 164.0(3)
C(341) -B-C(311) -C(312) 43.9(4)
C(321) -B-C(311) -C(312) -76.6(3)
C(316) -C(311) -C(312) -C(313) 1.2(5)
B-C(311) -C(312) -C(313) -178.6(3)
C(311) -C(312) -C(313) -C(314) 0.7(5)
C(312) -C(313) -C(314) -C(315) -2.3(5)
C(313) -C(314) -C(315) -C(316) 2.0(6)
C(312) -C(311) -C(316) -C(315) -1.6(5)
B-C(311) -C(316) -C(315) 178.2(3)
C(314) -C(315) -C(316) -C(311) 0.1(6)
C(331) -B-C(321) -C(322) 133.1(3)
C(341) -B-C(321) -C(322) -106.7(3)
C(311) -B-C(321) -C(322) 12.7(4)
C(331) -B-C(321) -C(326) -46.9(4)
C(341) -B-C(321) -C(326) 73.3(4)
C(311) -B-C(321) -C(326) -167.3(3)
C(326) -C(321) -C(322) -C(323) -0.4(5)
B-C(321) -C(322) -C(323) 179.7(3)
C(321) -C(322) -C(323) -C(324) -1.4(6)
C(322) -C(323) -C(324) -C(325) 1.8(7)
C(323) -C(324) -C(325) -C(326) -0.5(7)

C(322) -C(321) -C(326) -C(325) 1.7(5)
B-C(321) -C(326) -C(325) -178.3(3)
C(324) -C(325) -C(326) -C(321) -1.4(6)
C(341) -B-C(331) -C(336) 12.7(4)
C(321) -B-C(331) -C(336) 133.2(3)
C(311) -B-C(331) -C(336) -106.4(3)
C(341) -B-C(331) -C(332) -169.1(3)
C(321) -B-C(331) -C(332) -48.6(4)
C(311) -B-C(331) -C(332) 71.8(3)
C(336) -C(331) -C(332) -C(333) 1.7(4)
B-C(331) -C(332) -C(333) -176.7(3)
C(331) -C(332) -C(333) -C(334) -1.6(5)
C(332) -C(333) -C(334) -C(335) 0.6(5)
C(333) -C(334) -C(335) -C(336) 0.2(5)
C(334) -C(335) -C(336) -C(331) 0.0(5)
C(332) -C(331) -C(336) -C(335) -0.9(4)
B-C(331) -C(336) -C(335) 177.4(3)
C(331) -B-C(341) -C(342) 91.4(4)
C(321) -B-C(341) -C(342) -27.9(4)
C(311) -B-C(341) -C(342) -148.4(3)
C(331) -B-C(341) -C(346) -85.3(4)
C(321) -B-C(341) -C(346) 155.3(3)
C(311) -B-C(341) -C(346) 34.8(4)
C(346) -C(341) -C(342) -C(343) -1.6(6)
B-C(341) -C(342) -C(343) -178.5(4)
C(341) -C(342) -C(343) -C(344) -1.4(8)
C(342) -C(343) -C(344) -C(345) 2.7(9)
C(343) -C(344) -C(345) -C(346) -1.1(9)
C(342) -C(341) -C(346) -C(345) 3.3(6)
B-C(341) -C(346) -C(345) -179.7(4)
C(344) -C(345) -C(346) -C(341) -2.1(7)

A-9 Données cristallographiques pour (η^3 : η^0 -IndSi(Me)₂CH₂CH=CH₂)Ni(PCy₃)Cl (1-PCy₃)

Empirical formula	C ₃₂ H ₅₀ Cl Ni P Si	
Formula weight	587.94	
Temperature	220(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.7522(3) Å b = 11.8199(4) Å c = 14.4755(4) Å	alpha = 72.905(2) deg. beta = 89.022(2) deg. gamma = 88.214(2) deg.
Volume	1594.04(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.225 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.605 mm ⁻¹	
F(000)	632	
Crystal size	0.43 x 0.25 x 0.11 mm	
Theta range for data collection	3.19 to 72.88 deg.	
Index ranges	-11<=h<=10, -14<=k<=14, -17<=l<=17	
Reflections collected	19324	
Independent reflections	6091 [R(int) = 0.062]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8100 and 0.4300	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6091 / 3 / 334	
Goodness-of-fit on F ²	1.012	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0672, wR2 = 0.1771	
R indices (all data)	R1 = 0.0763, wR2 = 0.1842	
Largest diff. peak and hole	1.272 and -0.626 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C32 H50 Cl Ni P Si.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	Occ.	x	y	z	U(eq)
Ni	1	2690 (1)	7474 (1)	874 (1)	34 (1)
P	1	2763 (1)	7225 (1)	2432 (1)	31 (1)
Si	1	1485 (1)	7783 (1)	-1477 (1)	51 (1)
Cl	1	1289 (1)	6032 (1)	1003 (1)	46 (1)
C(1)	1	2830 (3)	8045 (3)	-670 (2)	37 (1)
C(2)	1	2768 (3)	8997 (3)	-254 (2)	44 (1)
C(3)	1	3908 (4)	8909 (3)	350 (2)	45 (1)
C(3A)	1	4886 (3)	8047 (3)	160 (2)	40 (1)
C(4)	1	6214 (4)	7701 (3)	472 (2)	52 (1)
C(5)	1	6866 (4)	6831 (4)	181 (3)	60 (1)
C(6)	1	6228 (4)	6263 (3)	-397 (3)	57 (1)
C(7)	1	4883 (3)	6585 (3)	-718 (2)	45 (1)
C(7A)	1	4206 (3)	7488 (3)	-448 (2)	36 (1)
C(8)	1	-179 (4)	8342 (4)	-1109 (4)	83 (2)
C(9)	1	1403 (5)	6221 (4)	-1487 (3)	70 (1)
C(10)	1	1960 (5)	8735 (4)	-2732 (3)	71 (1)
C(11)	0.516 (7)	766 (10)	8903 (9)	-3415 (6)	73 (2)
C(12)	0.516 (7)	685 (17)	8284 (15)	-4021 (10)	129 (4)
C(11')	0.484 (7)	1177 (11)	8319 (9)	-3534 (7)	73 (2)
C(12')	0.484 (7)	172 (17)	8980 (16)	-4007 (10)	129 (4)
C(21)	1	3653 (3)	8407 (2)	2777 (2)	34 (1)
C(22)	1	4105 (3)	8167 (3)	3823 (2)	43 (1)
C(23)	1	4970 (4)	9174 (3)	3930 (3)	51 (1)
C(24)	1	4208 (4)	10368 (3)	3581 (3)	52 (1)
C(25)	1	3733 (4)	10601 (3)	2552 (3)	48 (1)
C(26)	1	2850 (3)	9593 (2)	2455 (2)	39 (1)
C(31)	1	996 (3)	7063 (3)	2933 (2)	35 (1)
C(32)	1	-25 (3)	8009 (3)	2358 (2)	41 (1)
C(33)	1	-1489 (3)	7677 (3)	2692 (3)	50 (1)
C(34)	1	-1670 (3)	7459 (4)	3772 (3)	54 (1)
C(35)	1	-637 (3)	6545 (4)	4342 (3)	53 (1)
C(36)	1	838 (3)	6895 (3)	4014 (2)	43 (1)
C(41)	1	3683 (3)	5861 (2)	3144 (2)	35 (1)
C(42)	1	3007 (3)	4696 (3)	3156 (3)	45 (1)
C(43)	1	3804 (4)	3647 (3)	3813 (3)	50 (1)
C(44)	1	5293 (4)	3620 (3)	3512 (2)	50 (1)
C(45)	1	5978 (3)	4781 (3)	3459 (3)	49 (1)
C(46)	1	5172 (3)	5839 (3)	2799 (2)	44 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C32 H50 Cl Ni P Si.

	Occ.	x	y	z	U(eq)
H(2)	1	2075	9592	-364	52
H(3)	1	4018	9334	799	54
H(4)	1	6654	8063	880	62
H(5)	1	7774	6609	377	72
H(6)	1	6701	5654	-576	69
H(7)	1	4449	6195	-1108	53
H(8A)	1	-85	9152	-1095	124
H(8B)	1	-438	7850	-471	124
H(8C)	1	-881	8317	-1569	124
H(9A)	1	2243	6000	-1767	104
H(9B)	1	627	6136	-1869	104
H(9C)	1	1298	5712	-830	104
H(10A)	0.516(7)	2247	9509	-2699	86
H(10B)	0.516(7)	2736	8360	-2980	86
H(10C)	0.484(7)	1715	9565	-2797	86
H(10D)	0.484(7)	2954	8675	-2830	86
H(11)	0.516(7)	68	9465	-3401	87
H(12A)	0.516(7)	1377	7720	-4040	155
H(12B)	0.516(7)	-67	8402	-4440	155
H(11')	0.484(7)	1439	7608	-3663	87
H(12C)	0.484(7)	-85	9690	-3874	155
H(12D)	0.484(7)	-297	8747	-4480	155
H(21)	1	4511	8533	2389	40
H(22A)	1	3295	8087	4245	52
H(22B)	1	4641	7421	4023	52
H(23A)	1	5214	9021	4610	61
H(23B)	1	5822	9201	3556	61
H(24A)	1	3413	10376	4002	62
H(24B)	1	4815	10998	3619	62
H(25A)	1	4533	10676	2121	58
H(25B)	1	3200	11348	2357	58
H(26A)	1	2570	9753	1781	46
H(26B)	1	2019	9550	2853	46
H(31)	1	686	6313	2843	41
H(32A)	1	176	8776	2450	49
H(32B)	1	70	8083	1668	49
H(33A)	1	-2122	8317	2350	60
H(33B)	1	-1721	6961	2525	60
H(34A)	1	-2600	7187	3963	64
H(34B)	1	-1563	8205	3927	64
H(35A)	1	-818	5773	4251	64
H(35B)	1	-741	6471	5031	64
H(36A)	1	1049	7632	4155	51
H(36B)	1	1484	6274	4370	51
H(41)	1	3704	5887	3821	42
H(42A)	1	2057	4701	3387	54
H(42B)	1	2993	4624	2498	54
H(43A)	1	3750	3691	4479	60
H(43B)	1	3381	2911	3799	60
H(44A)	1	5353	3480	2878	60
H(44B)	1	5780	2965	3977	60
H(45A)	1	6916	4763	3209	59
H(45B)	1	6027	4871	4109	59

H(46A)	1	5606	6576	2798	52
H(46B)	1	5193	5786	2136	52

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C32 H50 Cl Ni P Si.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^*^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	41(1)	31(1)	28(1)	-4(1)	4(1)	-9(1)
P	34(1)	29(1)	28(1)	-4(1)	4(1)	-5(1)
Si	44(1)	59(1)	36(1)	5(1)	-8(1)	-11(1)
Cl	54(1)	43(1)	39(1)	-8(1)	3(1)	-21(1)
C(1)	42(2)	38(2)	26(1)	2(1)	1(1)	-4(1)
C(2)	55(2)	31(2)	38(2)	2(1)	13(1)	-5(1)
C(3)	61(2)	35(2)	38(2)	-8(1)	14(1)	-23(1)
C(3A)	45(2)	41(2)	28(1)	-1(1)	4(1)	-17(1)
C(4)	47(2)	59(2)	40(2)	2(2)	-2(1)	-24(2)
C(5)	38(2)	64(2)	58(2)	14(2)	0(2)	-11(2)
C(6)	51(2)	48(2)	62(2)	1(2)	17(2)	3(2)
C(7)	52(2)	41(2)	38(2)	-7(1)	7(1)	-4(1)
C(7A)	41(2)	35(2)	28(1)	-2(1)	5(1)	-10(1)
C(8)	43(2)	93(3)	81(3)	22(3)	-1(2)	1(2)
C(9)	83(3)	71(3)	52(2)	-11(2)	-14(2)	-27(2)
C(10)	67(3)	92(3)	39(2)	7(2)	-10(2)	-12(2)
C(11)	90(5)	82(6)	40(3)	-10(3)	-9(3)	19(4)
C(12)	167(12)	169(15)	67(5)	-62(8)	-56(7)	41(8)
C(11')	90(5)	82(6)	40(3)	-10(3)	-9(3)	19(4)
C(12')	167(12)	169(15)	67(5)	-62(8)	-56(7)	41(8)
C(21)	34(2)	32(1)	34(2)	-8(1)	-4(1)	-4(1)
C(22)	50(2)	43(2)	35(2)	-9(1)	-7(1)	-4(1)
C(23)	55(2)	50(2)	49(2)	-17(2)	-14(2)	-8(2)
C(24)	57(2)	44(2)	60(2)	-24(2)	-5(2)	-7(1)
C(25)	53(2)	34(2)	55(2)	-9(1)	-4(2)	-4(1)
C(26)	43(2)	31(1)	40(2)	-8(1)	-5(1)	0(1)
C(31)	31(2)	37(1)	32(1)	-4(1)	4(1)	-7(1)
C(32)	38(2)	44(2)	36(2)	-4(1)	-1(1)	-3(1)
C(33)	37(2)	58(2)	50(2)	-7(2)	-2(1)	-4(1)
C(34)	34(2)	69(2)	50(2)	-4(2)	8(1)	-2(2)
C(35)	43(2)	66(2)	39(2)	2(2)	10(1)	-1(2)
C(36)	40(2)	52(2)	31(2)	-4(1)	5(1)	0(1)
C(41)	39(2)	30(1)	32(1)	-4(1)	3(1)	-2(1)
C(42)	47(2)	32(2)	50(2)	-4(1)	3(1)	-5(1)
C(43)	64(2)	31(2)	47(2)	-1(1)	7(2)	-2(1)
C(44)	65(2)	39(2)	39(2)	-5(1)	1(2)	11(1)
C(45)	45(2)	46(2)	51(2)	-8(2)	-1(1)	6(1)
C(46)	42(2)	37(2)	46(2)	-3(1)	7(1)	-1(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [deg.] for C32 H50 Cl Ni P Si

Ni-C(2)	2.046(3)	C(1)-NI-C(3A)	62.35(11)
Ni-C(3)	2.050(3)	CL-NI-C(3A)	137.26(8)
Ni-C(1)	2.139(3)	P-NI-C(3A)	109.82(8)
Ni-Cl	2.1809(8)	C(2)-NI-C(7A)	62.22(11)
Ni-P	2.1891(8)	C(3)-NI-C(7A)	62.07(12)
Ni-C(3a)	2.392(3)	C(1)-NI-C(7A)	37.41(10)
Ni-C(7a)	2.395(3)	CL-NI-C(7A)	106.42(7)
P-C(31)	1.852(3)	P-NI-C(7A)	139.68(8)
P-C(41)	1.853(3)	C(3A)-NI-C(7A)	34.72(10)
P-C(21)	1.858(3)	C(31)-P-C(41)	103.97(13)
Si-C(9)	1.854(4)	C(31)-P-C(21)	110.68(13)
Si-C(8)	1.862(4)	C(41)-P-C(21)	102.63(13)
Si-C(1)	1.863(3)	C(31)-P-NI	109.16(10)
Si-C(10)	1.893(4)	C(41)-P-NI	115.24(10)
C(1)-C(2)	1.424(4)	C(21)-P-NI	114.54(10)
C(1)-C(7a)	1.474(4)	C(9)-SI-C(8)	112.1(2)
C(2)-C(3)	1.408(5)	C(9)-SI-C(1)	114.05(17)
C(3)-C(3a)	1.456(5)	C(8)-SI-C(1)	107.3(2)
C(3a)-C(4)	1.388(5)	C(9)-SI-C(10)	108.8(2)
C(3a)-C(7a)	1.428(4)	C(8)-SI-C(10)	109.0(2)
C(4)-C(5)	1.359(6)	C(1)-SI-C(10)	105.21(16)
C(5)-C(6)	1.382(6)	C(2)-C(1)-C(7A)	106.0(3)
C(6)-C(7)	1.403(5)	C(2)-C(1)-SI	123.7(2)
C(7)-C(7a)	1.385(4)	C(7A)-C(1)-SI	129.7(2)
C(10)-C(11)	1.511(9)	C(2)-C(1)-NI	66.64(16)
C(10)-C(11')	1.601(10)	C(7A)-C(1)-NI	80.77(16)
C(11)-C(12)	1.302(12)	SI-C(1)-NI	123.70(15)
C(11')-C(12')	1.304(13)	C(3)-C(2)-C(1)	109.3(3)
C(21)-C(22)	1.526(4)	C(3)-C(2)-NI	70.03(17)
C(21)-C(26)	1.536(4)	C(1)-C(2)-NI	73.66(17)
C(22)-C(23)	1.526(4)	C(2)-C(3)-C(3A)	108.3(3)
C(23)-C(24)	1.525(5)	C(2)-C(3)-NI	69.77(17)
C(24)-C(25)	1.511(5)	C(3A)-C(3)-NI	84.22(17)
C(25)-C(26)	1.532(4)	C(4)-C(3A)-C(7A)	120.7(3)
C(31)-C(36)	1.523(4)	C(4)-C(3A)-C(3)	132.8(3)
C(31)-C(32)	1.532(4)	C(7A)-C(3A)-C(3)	106.5(3)
C(32)-C(33)	1.525(4)	C(4)-C(3A)-NI	132.4(2)
C(33)-C(34)	1.516(5)	C(7A)-C(3A)-NI	72.78(16)
C(34)-C(35)	1.516(5)	C(3)-C(3A)-NI	58.51(15)
C(35)-C(36)	1.538(4)	C(5)-C(4)-C(3A)	119.0(3)
C(41)-C(46)	1.530(4)	C(4)-C(5)-C(6)	121.6(3)
C(41)-C(42)	1.540(4)	C(5)-C(6)-C(7)	120.8(3)
C(42)-C(43)	1.523(4)	C(7A)-C(7)-C(6)	118.7(3)
C(43)-C(44)	1.511(5)	C(7)-C(7A)-C(3A)	119.2(3)
C(44)-C(45)	1.525(5)	C(7)-C(7A)-C(1)	132.3(3)
C(45)-C(46)	1.535(4)	C(3A)-C(7A)-C(1)	108.5(3)
		C(7)-C(7A)-NI	132.1(2)
C(2)-NI-C(3)	40.21(14)	C(3A)-C(7A)-NI	72.50(17)
C(2)-NI-C(1)	39.70(12)	C(1)-C(7A)-NI	61.82(15)
C(3)-NI-C(1)	66.87(13)	C(11)-C(10)-C(11')	31.4(4)
C(2)-NI-CL	125.71(10)	C(11)-C(10)-SI	111.2(5)
C(3)-NI-CL	163.98(10)	C(11')-C(10)-SI	110.5(5)
C(1)-NI-CL	97.17(8)	C(12)-C(11)-C(10)	121.3(1)
C(2)-NI-P	129.77(10)	C(12')-C(11')-C(10)	119.1(1)
C(3)-NI-P	101.52(10)	C(22)-C(21)-C(26)	109.5(2)
C(1)-NI-P	168.25(9)	C(22)-C(21)-P	118.7(2)
CL-NI-P	94.38(3)	C(26)-C(21)-P	111.58(19)
C(2)-NI-C(3A)	62.51(12)	C(23)-C(22)-C(21)	110.5(3)
C(3)-NI-C(3A)	37.27(12)	C(24)-C(23)-C(22)	111.8(3)

C(25)-C(24)-C(23)	110.9(3)	C(31)-C(36)-C(35)	110.0(3)
C(24)-C(25)-C(26)	110.8(3)	C(46)-C(41)-C(42)	109.4(2)
C(25)-C(26)-C(21)	110.5(2)	C(46)-C(41)-P	110.7(2)
C(36)-C(31)-C(32)	110.9(2)	C(42)-C(41)-P	115.0(2)
C(36)-C(31)-P	116.8(2)	C(43)-C(42)-C(41)	110.0(3)
C(32)-C(31)-P	113.7(2)	C(44)-C(43)-C(42)	112.0(3)
C(33)-C(32)-C(31)	110.3(2)	C(43)-C(44)-C(45)	111.3(3)
C(34)-C(33)-C(32)	112.0(3)	C(44)-C(45)-C(46)	110.9(3)
C(33)-C(34)-C(35)	111.8(3)	C(41)-C(46)-C(45)	110.7(3)
C(34)-C(35)-C(36)	111.1(3)		

Table 6. Torsion angles [deg.] for C32 H50 Cl Ni P Si.

C(2)-NI-P-C(31)	99.16(16)	C(7A)-C(1)-C(2)-NI	-72.22(19)
C(3)-NI-P-C(31)	131.55(14)	SI-C(1)-C(2)-NI	116.0(2)
C(1)-NI-P-C(31)	123.0(4)	C(1)-NI-C(2)-C(3)	-118.2(3)
CL-NI-P-C(31)	-46.46(10)	CL-NI-C(2)-C(3)	-169.49(16)
C(3A)-NI-P-C(31)	169.39(13)	P-NI-C(2)-C(3)	54.4(2)
C(7A)-NI-P-C(31)	-168.35(14)	C(3A)-NI-C(2)-C(3)	-39.28(18)
C(2)-NI-P-C(41)	-144.33(16)	C(7A)-NI-C(2)-C(3)	-78.7(2)
C(3)-NI-P-C(41)	-111.93(15)	C(3)-NI-C(2)-C(1)	118.2(3)
C(1)-NI-P-C(41)	-120.5(4)	CL-NI-C(2)-C(1)	-51.3(2)
CL-NI-P-C(41)	70.05(11)	P-NI-C(2)-C(1)	172.61(14)
C(3A)-NI-P-C(41)	-74.10(13)	C(3A)-NI-C(2)-C(1)	78.92(19)
C(7A)-NI-P-C(41)	-51.84(15)	C(7A)-NI-C(2)-C(1)	39.55(17)
C(2)-NI-P-C(21)	-25.57(16)	C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	12.8(3)
C(3)-NI-P-C(21)	6.82(15)	NI-C(2)-C(3)-C(3A)	76.4(2)
C(1)-NI-P-C(21)	-1.8(4)	C(1)-C(2)-C(3)-NI	-63.6(2)
CL-NI-P-C(21)	-171.19(10)	C(1)-NI-C(3)-C(2)	37.74(18)
C(3A)-NI-P-C(21)	44.65(13)	CL-NI-C(3)-C(2)	32.4(5)
C(7A)-NI-P-C(21)	66.92(15)	P-NI-C(3)-C(2)	-140.37(17)
C(9)-SI-C(1)-C(2)	-154.9(3)	C(3A)-NI-C(3)-C(2)	112.0(3)
C(8)-SI-C(1)-C(2)	-30.1(3)	C(7A)-NI-C(3)-C(2)	79.0(2)
C(10)-SI-C(1)-C(2)	85.9(3)	C(2)-NI-C(3)-C(3A)	-112.0(3)
C(9)-SI-C(1)-C(7A)	35.3(3)	C(1)-NI-C(3)-C(3A)	-74.21(19)
C(8)-SI-C(1)-C(7A)	160.2(3)	CL-NI-C(3)-C(3A)	-79.5(4)
C(10)-SI-C(1)-C(7A)	-83.9(3)	P-NI-C(3)-C(3A)	107.68(17)
C(9)-SI-C(1)-NI	-72.3(2)	C(7A)-NI-C(3)-C(3A)	-32.91(16)
C(8)-SI-C(1)-NI	52.6(2)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	172.9(3)
C(10)-SI-C(1)-NI	168.5(2)	NI-C(3)-C(3A)-C(4)	-120.7(3)
C(3)-NI-C(1)-C(2)	-38.2(2)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	-9.4(3)
CL-NI-C(1)-C(2)	140.31(18)	NI-C(3)-C(3A)-C(7A)	57.1(2)
P-NI-C(1)-C(2)	-29.1(5)	C(2)-C(3)-C(3A)-NI	-66.44(19)
C(3A)-NI-C(1)-C(2)	-79.4(2)	C(2)-NI-C(3A)-C(4)	163.8(4)
C(7A)-NI-C(1)-C(2)	-112.0(3)	C(3)-NI-C(3A)-C(4)	121.3(4)
C(2)-NI-C(1)-C(7A)	112.0(3)	C(1)-NI-C(3A)-C(4)	-151.2(4)
C(3)-NI-C(1)-C(7A)	73.75(19)	CL-NI-C(3A)-C(4)	-82.2(3)
CL-NI-C(1)-C(7A)	-107.72(16)	P-NI-C(3A)-C(4)	38.4(4)
P-NI-C(1)-C(7A)	82.9(4)	C(7A)-NI-C(3A)-C(4)	-116.1(4)
C(3A)-NI-C(1)-C(7A)	32.61(16)	C(2)-NI-C(3A)-C(7A)	-80.12(19)
C(2)-NI-C(1)-SI	-116.0(3)	C(3)-NI-C(3A)-C(7A)	-122.6(3)
C(3)-NI-C(1)-SI	-154.3(2)	C(1)-NI-C(3A)-C(7A)	-35.08(17)
CL-NI-C(1)-SI	24.27(18)	CL-NI-C(3A)-C(7A)	33.9(2)
P-NI-C(1)-SI	-145.1(3)	P-NI-C(3A)-C(7A)	154.51(15)
C(3A)-NI-C(1)-SI	164.6(2)	C(2)-NI-C(3A)-C(3)	42.4(2)
C(7A)-NI-C(1)-SI	132.0(3)	C(1)-NI-C(3A)-C(3)	87.5(2)
C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	-10.9(3)	CL-NI-C(3A)-C(3)	156.43(17)
SI-C(1)-C(2)-C(3)	177.3(2)	P-NI-C(3A)-C(3)	-82.92(19)
NI-C(1)-C(2)-C(3)	61.3(2)	C(7A)-NI-C(3A)-C(3)	122.6(3)

C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	0.8(5)	SI-C(10)-C(11)-C(12)	-
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	178.3(3)	100.40(13)	
NI-C(3A)-C(4)-C(5)	95.1(4)	C(11)-C(10)-C(11')-C(12')	10.00(13)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.7(5)	SI-C(10)-C(11')-C(12')	107.40(13)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	1.2(5)	C(31)-P-C(21)-C(22)	72.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	0.3(5)	C(41)-P-C(21)-C(22)	-38.0(3)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	-1.1(4)	NI-P-C(21)-C(22)	-163.7(2)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	178.8(3)	C(31)-P-C(21)-C(26)	-56.3(2)
C(6)-C(7)-C(7A)-NI	-93.5(4)	C(41)-P-C(21)-C(26)	-166.8(2)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	0.6(4)	NI-P-C(21)-C(26)	67.6(2)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-177.5(3)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-57.5(3)
NI-C(3A)-C(7A)-C(7)	-128.9(3)	P-C(21)-C(22)-C(23)	172.8(2)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-179.3(3)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	56.4(4)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	2.6(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-55.3(4)
NI-C(3A)-C(7A)-C(1)	51.15(18)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	55.8(4)
C(4)-C(3A)-C(7A)-NI	129.5(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-58.0(4)
C(3)-C(3A)-C(7A)-NI	-48.54(19)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	58.5(3)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	-175.0(3)	P-C(21)-C(26)-C(25)	-168.1(2)
SI-C(1)-C(7A)-C(7)	-3.9(5)	C(41)-P-C(31)-C(36)	57.2(3)
NI-C(1)-C(7A)-C(7)	122.7(3)	C(21)-P-C(31)-C(36)	-52.4(3)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	4.9(3)	NI-P-C(31)-C(36)	-179.3(2)
SI-C(1)-C(7A)-C(3A)	176.0(2)	C(41)-P-C(31)-C(32)	-171.6(2)
NI-C(1)-C(7A)-C(3A)	-57.4(2)	C(21)-P-C(31)-C(32)	78.8(2)
C(2)-C(1)-C(7A)-NI	62.33(18)	NI-P-C(31)-C(32)	-48.2(2)
SI-C(1)-C(7A)-NI	-126.5(3)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-57.2(3)
C(2)-NI-C(7A)-C(7)	-165.0(4)	P-C(31)-C(32)-C(33)	168.8(2)
C(3)-NI-C(7A)-C(7)	149.2(4)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	54.9(4)
C(1)-NI-C(7A)-C(7)	-123.0(4)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-54.4(4)
CL-NI-C(7A)-C(7)	-42.9(3)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	54.9(4)
P-NI-C(7A)-C(7)	75.2(3)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	58.1(3)
C(3A)-NI-C(7A)-C(7)	113.9(4)	P-C(31)-C(36)-C(35)	-169.5(2)
C(2)-NI-C(7A)-C(3A)	81.0(2)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-56.7(4)
C(3)-NI-C(7A)-C(3A)	35.28(19)	C(31)-P-C(41)-C(46)	178.6(2)
C(1)-NI-C(7A)-C(3A)	123.1(2)	C(21)-P-C(41)-C(46)	-66.0(2)
CL-NI-C(7A)-C(3A)	-156.78(16)	NI-P-C(41)-C(46)	59.2(2)
P-NI-C(7A)-C(3A)	-38.7(2)	C(31)-P-C(41)-C(42)	54.0(2)
C(2)-NI-C(7A)-C(1)	-42.03(18)	C(21)-P-C(41)-C(42)	169.3(2)
C(3)-NI-C(7A)-C(1)	-87.8(2)	NI-P-C(41)-C(42)	-65.5(2)
CL-NI-C(7A)-C(1)	80.15(17)	C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	58.3(3)
P-NI-C(7A)-C(1)	-161.81(14)	P-C(41)-C(42)-C(43)	-176.4(2)
C(3A)-NI-C(7A)-C(1)	-123.1(2)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-57.2(4)
C(9)-SI-C(10)-C(11)	74.2(5)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	55.3(4)
C(8)-SI-C(10)-C(11)	-48.3(5)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-54.4(4)
C(1)-SI-C(10)-C(11)	-163.2(5)	C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	-58.5(4)
C(9)-SI-C(10)-C(11')	40.5(5)	P-C(41)-C(46)-C(45)	173.7(2)
C(8)-SI-C(10)-C(11')	-82.0(5)	C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	56.7(4)
C(1)-SI-C(10)-C(11')	163.1(4)		
C(11')-C(10)-C(11)-C(12)	-5.50(13)		

A-10 Données cristallographiques pour $[(\eta^3\text{-Allyl})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+(\text{6})$

Empirical formula	C ₃₉ H ₃₅ B F ₄ Ni P ₂
Formula weight	711.13
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 25.0077(3) Å α = 90° b = 17.1191(2) Å β = 118.0880(10)° c = 17.6639(2) Å γ = 90°
Volume	6671.46(13) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.416 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.168 mm ⁻¹
F(000)	2944
Crystal size	0.55 x 0.08 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.27 to 72.90°
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 30, -20 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	27127
Independent reflections	6557 [R _{int} = 0.038]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8800 and 0.6000
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6557 / 9 / 440
Goodness-of-fit on F ²	1.071
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0511, wR ₂ = 0.1463
R indices (all data)	R ₁ = 0.0628, wR ₂ = 0.1532
Largest diff. peak and hole	0.734 and -0.534 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C39 H35 B F4 Ni P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Ni	1	1755 (1)	7593 (1)	1568 (1)	24 (1)
C(1)	0.660 (8)	2461 (9)	7876 (10)	2734 (10)	35 (1)
C(2)	0.660 (8)	2619 (2)	7966 (3)	2074 (3)	30 (1)
C(3)	0.660 (8)	2543 (10)	7397 (12)	1529 (7)	58 (1)
C(1A)	0.340 (8)	2451 (17)	7820 (20)	2760 (20)	35 (1)
C(2A)	0.340 (8)	2647 (4)	7341 (6)	2287 (6)	49 (3)
C(3A)	0.340 (8)	2560 (20)	7380 (20)	1520 (13)	58 (1)
P(1)	1	1202 (1)	7231 (1)	221 (1)	25 (1)
C(111)	1	1467 (1)	6307 (2)	3 (2)	28 (1)
C(112)	1	1507 (1)	6168 (2)	-751 (2)	32 (1)
C(113)	1	1704 (1)	5442 (2)	-881 (2)	38 (1)
C(114)	1	1855 (1)	4860 (2)	-279 (2)	38 (1)
C(115)	1	1822 (1)	4990 (2)	473 (2)	40 (1)
C(116)	1	1632 (1)	5717 (2)	616 (2)	35 (1)
C(121)	1	1213 (1)	7924 (2)	-560 (2)	28 (1)
C(122)	1	805 (1)	7851 (2)	-1432 (2)	33 (1)
C(123)	1	836 (1)	8354 (2)	-2030 (2)	38 (1)
C(124)	1	1279 (1)	8930 (2)	-1762 (2)	39 (1)
C(125)	1	1675 (1)	9009 (2)	-907 (2)	41 (1)
C(126)	1	1642 (1)	8516 (2)	-303 (2)	35 (1)
C(131)	1	385 (1)	7068 (2)	-207 (2)	26 (1)
C(132)	1	132 (1)	6323 (2)	-358 (2)	30 (1)
C(133)	1	-493 (1)	6234 (2)	-700 (2)	38 (1)
C(134)	1	-867 (1)	6882 (2)	-896 (2)	39 (1)
C(135)	1	-613 (1)	7628 (2)	-726 (2)	36 (1)
C(136)	1	7 (1)	7719 (2)	-377 (2)	30 (1)
P(2)	1	1079 (1)	7765 (1)	2013 (1)	23 (1)
C(211)	1	609 (1)	6893 (2)	1795 (2)	25 (1)
C(212)	1	-22 (1)	6878 (2)	1413 (2)	29 (1)
C(213)	1	-319 (1)	6167 (2)	1292 (2)	37 (1)
C(214)	1	-1 (2)	5478 (2)	1554 (2)	38 (1)
C(215)	1	627 (1)	5489 (2)	1926 (2)	35 (1)
C(216)	1	928 (1)	6189 (2)	2039 (2)	29 (1)
C(221)	1	632 (1)	8641 (2)	1558 (2)	28 (1)
C(222)	1	893 (1)	9210 (2)	1265 (2)	34 (1)
C(223)	1	642 (2)	9948 (2)	1045 (2)	46 (1)
C(224)	1	131 (2)	10125 (2)	1124 (2)	51 (1)
C(225)	1	-134 (2)	9572 (2)	1396 (2)	47 (1)
C(226)	1	111 (1)	8834 (2)	1611 (2)	37 (1)
C(231)	1	1355 (1)	7940 (2)	3169 (2)	25 (1)
C(232)	1	1456 (2)	8699 (2)	3497 (2)	44 (1)
C(233)	1	1660 (2)	8832 (2)	4365 (2)	46 (1)
C(234)	1	1784 (1)	8219 (2)	4925 (2)	35 (1)
C(235)	1	1699 (2)	7467 (2)	4610 (2)	43 (1)
C(236)	1	1486 (2)	7328 (2)	3740 (2)	38 (1)
B	1	2575 (2)	5208 (3)	2972 (3)	52 (1)
F(1)	1	2898 (1)	5189 (2)	2535 (2)	110 (1)
F(2)	1	2905 (1)	4858 (1)	3775 (1)	62 (1)
F(3)	1	2412 (1)	5931 (2)	3101 (2)	109 (1)
F(4)	1	2033 (1)	4800 (1)	2476 (1)	57 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C39 H35 B F4 Ni P2.

	Occ.	x	y	z	U _{eq}
H(1A)	0.660(8)	2295	7396	2796	42
H(1B)	0.660(8)	2521	8294	3118	42
H(2)	0.660(8)	2785	8449	2018	36
H(3A)	0.660(8)	2378	6911	1577	69
H(3B)	0.660(8)	2653	7472	1087	69
H(1C)	0.340(8)	2206	8260	2493	42
H(1D)	0.340(8)	2564	7692	3336	42
H(2A)	0.340(8)	2889	6911	2602	59
H(3C)	0.340(8)	2323	7792	1156	69
H(3D)	0.340(8)	2732	6998	1310	69
H(112)	1	1401	6567	-1171	38
H(113)	1	1733	5350	-1391	45
H(114)	1	1984	4365	-378	45
H(115)	1	1927	4587	888	47
H(116)	1	1616	5810	1135	42
H(122)	1	504	7454	-1619	40
H(123)	1	554	8302	-2621	45
H(124)	1	1306	9267	-2169	46
H(125)	1	1976	9406	-723	49
H(126)	1	1916	8584	289	41
H(132)	1	385	5876	-227	36
H(133)	1	-664	5725	-801	45
H(134)	1	-1294	6819	-1143	46
H(135)	1	-866	8074	-850	43
H(136)	1	179	8228	-252	36
H(212)	1	-247	7351	1236	35
H(213)	1	-749	6156	1024	45
H(214)	1	-210	4997	1480	45
H(215)	1	849	5014	2104	41
H(216)	1	1358	6192	2285	35
H(222)	1	1247	9088	1218	41
H(223)	1	818	10330	842	55
H(224)	1	-37	10635	987	61
H(225)	1	-489	9698	1437	56
H(226)	1	-78	8453	1798	44
H(232)	1	1386	9129	3122	52
H(233)	1	1713	9353	4574	55
H(234)	1	1926	8311	5520	42
H(235)	1	1788	7038	4992	52
H(236)	1	1429	6806	3535	45

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C39 H35 B F4 Ni P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	16(1)	31(1)	25(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(1)	16(1)	55(3)	26(1)	-7(2)	3(1)	-7(2)
C(2)	11(2)	39(3)	32(2)	-1(2)	3(2)	-6(2)
C(3)	14(2)	117(4)	39(2)	-17(2)	10(1)	5(2)
C(1A)	16(1)	55(3)	26(1)	-7(2)	3(1)	-7(2)
C(2A)	12(4)	59(7)	51(6)	12(5)	-7(4)	-3(4)
C(3A)	14(2)	117(4)	39(2)	-17(2)	10(1)	5(2)
P(1)	19(1)	32(1)	24(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)
C(111)	20(1)	34(1)	30(1)	-4(1)	12(1)	-1(1)
C(112)	25(1)	40(2)	32(1)	-4(1)	14(1)	-3(1)
C(113)	29(1)	47(2)	39(2)	-17(1)	18(1)	-7(1)
C(114)	25(1)	34(2)	54(2)	-14(1)	18(1)	-6(1)
C(115)	33(2)	34(2)	52(2)	3(1)	21(2)	1(1)
C(116)	35(2)	38(2)	37(2)	1(1)	21(1)	3(1)
C(121)	24(1)	31(1)	30(1)	-1(1)	14(1)	0(1)
C(122)	27(1)	38(2)	31(1)	-2(1)	12(1)	-7(1)
C(123)	33(2)	44(2)	34(2)	6(1)	14(1)	-2(1)
C(124)	35(2)	36(2)	52(2)	10(1)	26(2)	2(1)
C(125)	35(2)	30(2)	60(2)	-3(1)	25(2)	-6(1)
C(126)	29(1)	32(1)	40(2)	-5(1)	14(1)	-5(1)
C(131)	20(1)	36(1)	21(1)	-1(1)	8(1)	0(1)
C(132)	26(1)	35(1)	30(1)	-7(1)	14(1)	-3(1)
C(133)	29(2)	45(2)	37(2)	-12(1)	14(1)	-10(1)
C(134)	22(1)	59(2)	32(1)	-2(1)	10(1)	-5(1)
C(135)	26(1)	47(2)	33(2)	9(1)	11(1)	8(1)
C(136)	25(1)	37(1)	26(1)	4(1)	10(1)	0(1)
P(2)	18(1)	26(1)	24(1)	0(1)	9(1)	-1(1)
C(211)	22(1)	29(1)	25(1)	-3(1)	12(1)	-3(1)
C(212)	20(1)	38(2)	28(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
C(213)	26(1)	52(2)	33(2)	-7(1)	14(1)	-12(1)
C(214)	45(2)	38(2)	36(2)	-11(1)	24(1)	-16(1)
C(215)	44(2)	30(1)	33(1)	-3(1)	21(1)	0(1)
C(216)	27(1)	33(1)	27(1)	-3(1)	13(1)	0(1)
C(221)	27(1)	30(1)	22(1)	-1(1)	8(1)	2(1)
C(222)	34(2)	32(1)	30(1)	-1(1)	10(1)	-4(1)
C(223)	59(2)	28(2)	38(2)	4(1)	13(2)	-6(1)
C(224)	62(2)	36(2)	38(2)	4(1)	10(2)	14(2)
C(225)	48(2)	47(2)	45(2)	3(1)	21(2)	20(2)
C(226)	37(2)	40(2)	38(2)	4(1)	21(1)	8(1)
C(231)	19(1)	31(1)	26(1)	-3(1)	10(1)	-2(1)
C(232)	61(2)	31(2)	31(2)	0(1)	15(2)	-1(1)
C(233)	55(2)	37(2)	36(2)	-10(1)	13(2)	-3(1)
C(234)	29(1)	45(2)	29(1)	-6(1)	12(1)	-5(1)
C(235)	59(2)	37(2)	32(2)	4(1)	21(2)	-2(1)
C(236)	49(2)	30(1)	33(2)	1(1)	19(2)	-2(1)
B	39(2)	55(2)	58(2)	25(2)	21(2)	11(2)
F(1)	47(1)	216(4)	76(2)	78(2)	36(1)	28(2)
F(2)	57(1)	84(2)	57(1)	31(1)	37(1)	30(1)
F(3)	70(2)	55(2)	120(2)	-18(2)	-24(2)	22(1)
F(4)	66(1)	59(1)	55(1)	7(1)	36(1)	3(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C39 H35 B F4 Ni P2

Ni-C(2)	2.015(4)		
Ni-C(1a)	2.03(4)	C(2)-NI-C(1A)	42.7(9)
Ni-C(2a)	2.027(8)	C(2)-NI-C(2A)	32.3(3)
Ni-C(3)	2.03(2)	C(1A)-NI-C(2A)	40.4(6)
Ni-C(1)	2.042(18)	C(2)-NI-C(3)	38.0(5)
Ni-C(3a)	2.09(4)	C(1A)-NI-C(3)	72.1(7)
Ni-P(2)	2.1920(8)	C(2A)-NI-C(3)	35.6(4)
Ni-P(1)	2.2049(8)	C(2)-NI-C(1)	40.5(4)
C(1)-C(2)	1.405(13)	C(1A)-NI-C(1)	3.30(16)
C(2)-C(3)	1.320(15)	C(2A)-NI-C(1)	40.9(4)
C(1a)-C(2a)	1.401(15)	C(3)-NI-C(1)	71.4(5)
C(2a)-C(3a)	1.269(16)	C(2)-NI-C(3A)	38.6(1)
P(1)-C(111)	1.826(3)	C(1A)-NI-C(3A)	72.6(1)
P(1)-C(121)	1.830(3)	C(2A)-NI-C(3A)	35.9(6)
P(1)-C(131)	1.835(3)	C(3)-NI-C(3A)	0.60(16)
C(111)-C(116)	1.393(4)	C(1)-NI-C(3A)	71.9(7)
C(111)-C(112)	1.402(4)	C(2)-NI-P(2)	130.24(13)
C(112)-C(113)	1.395(4)	C(1A)-NI-P(2)	92.1(7)
C(113)-C(114)	1.375(4)	C(2A)-NI-P(2)	127.6(3)
C(114)-C(115)	1.388(4)	C(3)-NI-P(2)	163.3(3)
C(115)-C(116)	1.397(4)	C(1)-NI-P(2)	93.1(3)
C(121)-C(126)	1.388(4)	C(3A)-NI-P(2)	163.5(6)
C(121)-C(122)	1.395(4)	C(2)-NI-P(1)	124.33(13)
C(122)-C(123)	1.393(4)	C(1A)-NI-P(1)	164.3(6)
C(123)-C(124)	1.389(4)	C(2A)-NI-P(1)	124.2(3)
C(124)-C(125)	1.367(5)	C(3)-NI-P(1)	92.4(4)
C(125)-C(126)	1.393(4)	C(1)-NI-P(1)	163.8(3)
C(131)-C(132)	1.393(4)	C(3A)-NI-P(1)	91.9(7)
C(131)-C(136)	1.398(4)	P(2)-NI-P(1)	103.12(3)
C(132)-C(133)	1.393(4)	C(2)-C(1)-NI	68.7(6)
C(133)-C(134)	1.386(4)	C(3)-C(2)-C(1)	121.60(12)
C(134)-C(135)	1.394(4)	C(3)-C(2)-NI	71.7(1)
C(135)-C(136)	1.382(4)	C(1)-C(2)-NI	70.8(8)
P(2)-C(221)	1.816(3)	C(2)-C(3)-NI	70.2(7)
P(2)-C(211)	1.825(3)	C(2A)-C(1A)-NI	69.50(12)
P(2)-C(231)	1.848(3)	C(3A)-C(2A)-C(1A)	132(2)
C(211)-C(212)	1.393(3)	C(3A)-C(2A)-NI	74.70(19)
C(211)-C(216)	1.398(4)	C(1A)-C(2A)-NI	70.10(16)
C(212)-C(213)	1.390(4)	C(2A)-C(3A)-NI	69.40(15)
C(213)-C(214)	1.375(4)	C(111)-P(1)-C(121)	105.51(12)
C(214)-C(215)	1.387(4)	C(111)-P(1)-C(131)	103.09(12)
C(215)-C(216)	1.379(4)	C(121)-P(1)-C(131)	101.34(12)
C(221)-C(226)	1.390(4)	C(111)-P(1)-NI	111.47(9)
C(221)-C(222)	1.400(4)	C(121)-P(1)-NI	114.01(9)
C(222)-C(223)	1.383(4)	C(131)-P(1)-NI	119.86(9)
C(223)-C(224)	1.381(5)	C(116)-C(111)-C(112)	119.3(3)
C(224)-C(225)	1.366(5)	C(116)-C(111)-P(1)	117.9(2)
C(225)-C(226)	1.378(4)	C(112)-C(111)-P(1)	122.9(2)
C(231)-C(236)	1.381(4)	C(113)-C(112)-C(111)	119.8(3)
C(231)-C(232)	1.396(4)	C(114)-C(113)-C(112)	120.6(3)
C(232)-C(233)	1.389(4)	C(113)-C(114)-C(115)	120.3(3)
C(233)-C(234)	1.374(4)	C(114)-C(115)-C(116)	119.7(3)
C(234)-C(235)	1.378(4)	C(111)-C(116)-C(115)	120.4(3)
C(235)-C(236)	1.389(4)	C(126)-C(121)-C(122)	118.5(3)
B-F(1)	1.354(5)	C(126)-C(121)-P(1)	120.7(2)
B-F(3)	1.355(5)	C(122)-C(121)-P(1)	120.7(2)
B-F(2)	1.396(4)	C(123)-C(122)-C(121)	120.6(3)
B-F(4)	1.406(5)	C(124)-C(123)-C(122)	120.0(3)

C(125) -C(124) -C(123)	119.6 (3)	C(226) -C(221) -C(222)	118.4 (3)
C(124) -C(125) -C(126)	120.8 (3)	C(226) -C(221) -P(2)	124.6 (2)
C(121) -C(126) -C(125)	120.5 (3)	C(222) -C(221) -P(2)	116.2 (2)
C(132) -C(131) -C(136)	119.2 (2)	C(223) -C(222) -C(221)	120.6 (3)
C(132) -C(131) -P(1)	122.4 (2)	C(224) -C(223) -C(222)	119.5 (3)
C(136) -C(131) -P(1)	118.4 (2)	C(225) -C(224) -C(223)	120.5 (3)
C(133) -C(132) -C(131)	119.9 (3)	C(224) -C(225) -C(226)	120.5 (3)
C(134) -C(133) -C(132)	120.6 (3)	C(225) -C(226) -C(221)	120.5 (3)
C(133) -C(134) -C(135)	119.5 (3)	C(236) -C(231) -C(232)	118.0 (3)
C(136) -C(135) -C(134)	120.1 (3)	C(236) -C(231) -P(2)	121.4 (2)
C(135) -C(136) -C(131)	120.6 (3)	C(232) -C(231) -P(2)	120.6 (2)
C(221) -P(2) -C(211)	112.38 (12)	C(233) -C(232) -C(231)	120.7 (3)
C(221) -P(2) -C(231)	100.74 (12)	C(234) -C(233) -C(232)	120.7 (3)
C(211) -P(2) -C(231)	103.48 (12)	C(233) -C(234) -C(235)	118.8 (3)
C(221) -P(2) -NI	111.68 (9)	C(234) -C(235) -C(236)	120.9 (3)
C(211) -P(2) -NI	110.13 (8)	C(231) -C(236) -C(235)	120.8 (3)
C(231) -P(2) -NI	117.97 (8)	F(1) -B-F(3)	115.2 (4)
C(212) -C(211) -C(216)	119.1 (2)	F(1) -B-F(2)	110.1 (3)
C(212) -C(211) -P(2)	125.9 (2)	F(3) -B-F(2)	107.5 (4)
C(216) -C(211) -P(2)	114.97 (19)	F(1) -B-F(4)	106.9 (4)
C(213) -C(212) -C(211)	119.4 (3)	F(3) -B-F(4)	106.2 (3)
C(214) -C(213) -C(212)	121.2 (3)	F(2) -B-F(4)	110.8 (3)
C(213) -C(214) -C(215)	119.5 (3)		
C(216) -C(215) -C(214)	120.0 (3)		
C(215) -C(216) -C(211)	120.7 (3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 6. Torsion angles [°] for C39 H35 B F4 Ni P2.

C(1A)-NI-C(1)-C(2)	130(15)	P(2)-NI-P(1)-C(111)	-125.51(9)
C(2A)-NI-C(1)-C(2)	50.5(6)	C(2)-NI-P(1)-C(121)	-49.05(18)
C(3)-NI-C(1)-C(2)	27.7(7)	C(1A)-NI-P(1)-C(121)	-80(4)
C(3A)-NI-C(1)-C(2)	28.10(12)	C(2A)-NI-P(1)-C(121)	-88.4(4)
P(2)-NI-C(1)-C(2)	-158.8(5)	C(3)-NI-P(1)-C(121)	-71.2(6)
P(1)-NI-C(1)-C(2)	24(2)	C(1)-NI-P(1)-C(121)	-67.70(18)
NI-C(1)-C(2)-C(3)	-52.80(14)	C(3A)-NI-P(1)-C(121)	-71.60(11)
C(1A)-NI-C(2)-C(3)	130.60(15)	P(2)-NI-P(1)-C(121)	115.17(10)
C(2A)-NI-C(2)-C(3)	63.4(8)	C(2)-NI-P(1)-C(131)	-169.31(18)
C(1)-NI-C(2)-C(3)	134.4(1)	C(1A)-NI-P(1)-C(131)	160(4)
C(3A)-NI-C(2)-C(3)	0.20(19)	C(2A)-NI-P(1)-C(131)	151.3(4)
P(2)-NI-C(2)-C(3)	162.6(7)	C(3)-NI-P(1)-C(131)	168.5(6)
P(1)-NI-C(2)-C(3)	-37.7(7)	C(1)-NI-P(1)-C(131)	172.00(18)
C(1A)-NI-C(2)-C(1)	-3.70(19)	C(3A)-NI-P(1)-C(131)	168.10(11)
C(2A)-NI-C(2)-C(1)	-70.9(8)	P(2)-NI-P(1)-C(131)	-5.08(11)
C(3)-NI-C(2)-C(1)	-134.4(1)	C(121)-P(1)-C(111)-C(116)	166.2(2)
C(3A)-NI-C(2)-C(1)	-134.20(15)	C(131)-P(1)-C(111)-C(116)	-87.9(2)
P(2)-NI-C(2)-C(1)	28.2(7)	NI-P(1)-C(111)-C(116)	41.9(2)
P(1)-NI-C(2)-C(1)	-172.1(7)	C(121)-P(1)-C(111)-C(112)	-14.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)-NI	52.40(13)	C(131)-P(1)-C(111)-C(112)	91.7(2)
C(1A)-NI-C(3)-C(2)	-32.70(12)	NI-P(1)-C(111)-C(112)	-138.5(2)
C(2A)-NI-C(3)-C(2)	-55.2(7)	C(116)-C(111)-C(112)-C(113)	0.8(4)
C(1)-NI-C(3)-C(2)	-29.3(7)	P(1)-C(111)-C(112)-C(113)	-178.8(2)
C(3A)-NI-C(3)-C(2)	-169(100)	C(111)-C(112)-C(113)-C(114)	0.4(4)
P(2)-NI-C(3)-C(2)	-52(2)	C(112)-C(113)-C(114)-C(115)	-0.8(4)
P(1)-NI-C(3)-C(2)	149.6(6)	C(113)-C(114)-C(115)-C(116)	0.1(4)
C(2)-NI-C(1A)-C(2A)	-49.5(8)	C(112)-C(111)-C(116)-C(115)	-1.5(4)
C(3)-NI-C(1A)-C(2A)	-20.10(12)	P(1)-C(111)-C(116)-C(115)	178.1(2)
C(1)-NI-C(1A)-C(2A)	-97(15)	C(114)-C(115)-C(116)-C(111)	1.1(4)
C(3A)-NI-C(1A)-C(2A)	-19.70(15)	C(111)-P(1)-C(121)-C(126)	-108.4(2)
P(2)-NI-C(1A)-C(2A)	154.30(13)	C(131)-P(1)-C(121)-C(126)	144.4(2)
P(1)-NI-C(1A)-C(2A)	-11(5)	NI-P(1)-C(121)-C(126)	14.2(3)
NI-C(1A)-C(2A)-C(3A)	45(4)	C(111)-P(1)-C(121)-C(122)	68.9(3)
C(2)-NI-C(2A)-C(3A)	-72(2)	C(131)-P(1)-C(121)-C(122)	-38.3(3)
C(1A)-NI-C(2A)-C(3A)	-147(3)	NI-P(1)-C(121)-C(122)	-168.5(2)
C(3)-NI-C(2A)-C(3A)	-1(3)	C(126)-C(121)-C(122)-C(123)	0.9(4)
C(1)-NI-C(2A)-C(3A)	-142(2)	P(1)-C(121)-C(122)-C(123)	-176.5(2)
P(2)-NI-C(2A)-C(3A)	-180.00(19)	C(121)-C(122)-C(123)-C(124)	0.6(5)
P(1)-NI-C(2A)-C(3A)	30(2)	C(122)-C(123)-C(124)-C(125)	-1.3(5)
C(2)-NI-C(2A)-C(1A)	74.70(19)	C(123)-C(124)-C(125)-C(126)	0.4(5)
C(3)-NI-C(2A)-C(1A)	146(2)	C(122)-C(121)-C(126)-C(125)	-1.7(4)
C(1)-NI-C(2A)-C(1A)	5(3)	P(1)-C(121)-C(126)-C(125)	175.6(2)
C(3A)-NI-C(2A)-C(1A)	147(3)	C(124)-C(125)-C(126)-C(121)	1.1(5)
P(2)-NI-C(2A)-C(1A)	-33.20(18)	C(111)-P(1)-C(131)-C(132)	19.1(3)
P(1)-NI-C(2A)-C(1A)	176.30(17)	C(121)-P(1)-C(131)-C(132)	128.1(2)
C(1A)-C(2A)-C(3A)-NI	-44(4)	NI-P(1)-C(131)-C(132)	-105.5(2)
C(2)-NI-C(3A)-C(2A)	54.60(11)	C(111)-P(1)-C(131)-C(136)	-161.6(2)
C(1A)-NI-C(3A)-C(2A)	21.80(17)	C(121)-P(1)-C(131)-C(136)	-52.5(2)
C(3)-NI-C(3A)-C(2A)	65(100)	NI-P(1)-C(131)-C(136)	73.9(2)
C(1)-NI-C(3A)-C(2A)	25.20(15)	C(136)-C(131)-C(132)-C(133)	2.0(4)
P(2)-NI-C(3A)-C(2A)	0(5)	P(1)-C(131)-C(132)-C(133)	-178.7(2)
P(1)-NI-C(3A)-C(2A)	-155.90(16)	C(131)-C(132)-C(133)-C(134)	0.2(4)
C(2)-NI-P(1)-C(111)	70.27(18)	C(132)-C(133)-C(134)-C(135)	-1.7(5)
C(1A)-NI-P(1)-C(111)	40(4)	C(133)-C(134)-C(135)-C(136)	1.0(4)
C(2A)-NI-P(1)-C(111)	30.9(4)	C(134)-C(135)-C(136)-C(131)	1.3(4)
C(3)-NI-P(1)-C(111)	48.1(6)	C(132)-C(131)-C(136)-C(135)	-2.8(4)
C(1)-NI-P(1)-C(111)	51.60(18)	P(1)-C(131)-C(136)-C(135)	177.9(2)
C(3A)-NI-P(1)-C(111)	47.70(11)	C(2)-NI-P(2)-C(221)	90.34(19)
		C(1A)-NI-P(2)-C(221)	111.4(1)

C(2A) -NI-P(2) -C(221)	132.1(4)	P(2) -C(211) -C(216) -C(215) 178.6(2)
C(3) -NI-P(2) -C(221)	130(2)	C(211) -P(2) -C(221) -C(226) 44.9(3)
C(1) -NI-P(2) -C(221)	108.3(5)	C(231) -P(2) -C(221) -C(226) -64.7(3)
C(3A) -NI-P(2) -C(221)	132(4)	NI-P(2) -C(221) -C(226) 169.2(2)
P(1) -NI-P(2) -C(221)	-72.56(10)	C(211) -P(2) -C(221) -C(222) -146.2(2)
C(2) -NI-P(2) -C(211)	-144.06(19)	C(231) -P(2) -C(221) -C(222) 104.3(2)
C(1A) -NI-P(2) -C(211)	-123.0(1)	NI-P(2) -C(221) -C(222) -21.8(2)
C(2A) -NI-P(2) -C(211)	-102.3(4)	C(226) -C(221) -C(222) -C(223) 0.8(4)
C(3) -NI-P(2) -C(211)	-104(2)	P(2) -C(221) -C(222) -C(223) -168.9(2)
C(1) -NI-P(2) -C(211)	-126.1(5)	C(221) -C(222) -C(223) -C(224) 0.6(5)
C(3A) -NI-P(2) -C(211)	-102(4)	C(222) -C(223) -C(224) -C(225) -1.6(5)
P(1) -NI-P(2) -C(211)	53.04(9)	C(223) -C(224) -C(225) -C(226) 1.2(5)
C(2) -NI-P(2) -C(231)	-25.65(19)	C(224) -C(225) -C(226) -C(221) 0.2(5)
C(1A) -NI-P(2) -C(231)	-4.6(1)	C(222) -C(221) -C(226) -C(225) -1.2(4)
C(2A) -NI-P(2) -C(231)	16.2(4)	P(2) -C(221) -C(226) -C(225) 167.5(2)
C(3) -NI-P(2) -C(231)	14(2)	C(221) -P(2) -C(231) -C(236) 151.5(2)
C(1) -NI-P(2) -C(231)	-7.7(5)	C(211) -P(2) -C(231) -C(236) 35.1(3)
C(3A) -NI-P(2) -C(231)	16(4)	NI-P(2) -C(231) -C(236) -86.8(2)
P(1) -NI-P(2) -C(231)	171.45(10)	C(221) -P(2) -C(231) -C(232) -30.8(3)
C(221) -P(2) -C(211) -C(212) -6.9(3)		C(211) -P(2) -C(231) -C(232) -147.2(2)
C(231) -P(2) -C(211) -C(212) 101.0(2)		NI-P(2) -C(231) -C(232) 91.0(2)
NI-P(2) -C(211) -C(212) -132.0(2)		C(236) -C(231) -C(232) -C(233) -2.6(5)
C(221) -P(2) -C(211) -C(216) 172.68(19)		P(2) -C(231) -C(232) -C(233) 179.6(3)
C(231) -P(2) -C(211) -C(216) -79.5(2)		C(231) -C(232) -C(233) -C(234) 2.2(5)
NI-P(2) -C(211) -C(216) 47.5(2)		C(232) -C(233) -C(234) -C(235) -0.5(5)
C(216) -C(211) -C(212) -C(213) 0.8(4)		C(233) -C(234) -C(235) -C(236) -0.7(5)
P(2) -C(211) -C(212) -C(213) -179.7(2)		C(232) -C(231) -C(236) -C(235) 1.4(5)
C(211) -C(212) -C(213) -C(214) 0.9(4)		P(2) -C(231) -C(236) -C(235) 179.2(3)
C(212) -C(213) -C(214) -C(215) -1.6(4)		C(234) -C(235) -C(236) -C(231) 0.2(5)
C(213) -C(214) -C(215) -C(216) 0.6(4)		
C(214) -C(215) -C(216) -C(211) 1.1(4)		
C(212) -C(211) -C(216) -C(215) -1.8(4)		

