

Université de Montréal

Étude des facteurs influençant la réaction d'hydrosilylation
précatalysée par des complexes indényles du nickel(II)

par
Sylvain Boucher

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

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

Décembre, 2005

©, Sylvain Boucher, 2005



Q1

3

U54

2006

V.05

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 études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Étude des facteurs influençant la réaction d'hydrosilylation
précatalysée par des complexes indényles du nickel(II)

présenté par :

Sylvain Boucher

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

 ..
Garry Hanan : président-rapporteur

.....
Davit Zargarian : directeur de recherche

.....
Frank Schaper : membre du jury

Résumé

Dans le cadre de ce projet de recherche, une série de complexes indényles (Ind) du nickel(II) de type $\eta^{3/5}$ -(1-R-3-R'-Ind)Ni(PR'')₃X (R = H, CH₃, CH(CH₃)₂, CH₂C₆H₅ ; R' = H, CH₂C₆H₅ ; R'' = C₆H₅, CH₃ ; X = Cl, Br, CH₃, SiCl₃) a été préparée en utilisant différentes méthodes synthétiques telles que la métathèse de 1-R-3-R'-IndLi avec des composés précurseurs Ni(PR'')₂X₂, l'addition oxydante du 1-bromoindène sur des espèces du nickel(0) et l'élimination d'indène à partir du Ind₂Ni. Les complexes synthétisés ont été caractérisés surtout par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire en solution et, dans certains cas, l'analyse structurale à l'état solide a été effectuée cristallographiquement par diffraction des rayons-X. L'objectif principal était d'étudier leur réactivité pour la catalyse de l'hydrosilylation du styrène avec du phénylsilane ainsi que des réactions secondaires d'oligomérisation déshydrogénative de l'hydrosilane et de polymérisation de l'oléfine. L'étude de l'influence stérique et électronique des divers ligands sur l'activité catalytique de ces composés organométalliques nous a permis de poursuivre l'élucidation des mécanismes et des intermédiaires impliqués dans ces processus. En effet, un mécanisme de type Chalk-Harrod est proposé où les complexes indényles du nickel(II) agiraient comme des précatalyseurs en permettant de générer une espèce active du nickel(0) qui mène à la formation régiosélective du produit d'hydrosilylation Markovnikov selon une séquence d'étapes d'addition oxydante, d'insertion et d'élimination réductrice.

Mots Clés : nickel, indényle, benzyle, silyle, catalyse, hydrosilylation, déshydrooligomérisation, polymérisation, styrène, phénylsilane

Abstract

Within the framework of this research project, a series of indenyl (Ind) nickel(II) complexes of the type $\eta^{3/5}$ -(1-R-3-R'-Ind)Ni(PR'')₃X (R = H, CH₃, CH(CH₃)₂, CH₂C₆H₅; R' = H, CH₂C₆H₅; R'' = C₆H₅, CH₃; X = Cl, Br, CH₃, SiCl₃) has been prepared using different synthetic methods such as the metathesis of 1-R-3-R'-IndLi with Ni(PR'')₃X₂ precursor compounds, the oxidative addition of 1-bromoindene on nickel(0) species and the elimination of indene from Ind₂Ni. The synthesized complexes have been characterized mainly by solution nuclear magnetic resonance spectroscopy and, in some cases, the solid state structural analysis has been carried out crystallographically by X-ray diffraction. The main objective was to study their reactivity for the catalysis of the hydrosilylation of styrene with phenylsilane as well as the secondary reactions of dehydrogenative oligomerization of the hydrosilane and of polymerization of the olefin. The study of the steric and electronic influence of the various ligands on the catalytic activity of these organometallic compounds has allowed us to pursue the elucidation of the mechanisms and intermediates involved in these processes. Indeed, a Chalk-Harrod type mechanism is proposed wherein indenyl nickel(II) complexes would act as precatalysts by allowing to generate a nickel(0) active species which leads to the regioselective formation of the Markovnikov hydrosilylation product according to a sequence of oxidative addition, insertion and reductive elimination steps.

Key Words : nickel, indenyl, benzyl, silyl, catalysis, hydrosilylation, dehydrooligomerization, polymerization, styrene, phenylsilane

Table des Matières

Conventions	xxi
Chapitre 1 : Introduction	1
1.1 - Catalyse du Couplage Déshydrogénatif d'Hydrosilanes	1
1.2 - Catalyse de l'Hydrosilylation d'Oléfines avec des Hydrosilanes.....	4
1.3 - Potentiel Catalytique des Complexes Indényles du Nickel(II)	6
1.4 - Généralités sur les Composés du Nickel.....	8
1.5 - Ligands Phosphines, Halogénures, Alkyles et Hydrures	9
1.6 - Ligands Indényles	11
1.7 - Ligands Silyles.....	14
Chapitre 2 : Complexes Silyles et Silylènes du Nickel	18
2.1 - Complexes Comportant une Liaison Nickel-Silicium	18
2.2 - Complexes Silyles du Nickel Comportant un Ligand Cyclopentadiényle	19
2.3 - Complexes Silyles du Nickel Comportant un Ligand Arène.....	21
2.4 - Complexes du Nickel Comportant un Ligand Silyle Multidentate.....	26
2.5 - Complexes du Nickel Comportant un Ligand Silyle Monodentate	32
2.6 - Complexes Silylènes du Nickel	38
2.7 - Travaux de Morissette du Groupe de Zargarian	42
Chapitre 3 : Préparation des Complexes Indényles du Nickel(II)	44
3.1 - Synthèse et Caractérisation de Complexes Indényles Monosubstitués du Nickel(II) ..	44
3.2 - Synthèse et Caractérisation de Complexes Indényles Disubstitués du Nickel(II).....	51
3.3 - Préparation d'un Complexe Indényle du Nickel(II) par Addition Oxydante	66
3.4 - Préparation d'un Complexe Indényle du Nickel(II) Comportant un Ligand Silyle	74
Chapitre 4 : Activité Catalytique des Complexes Indényles du Nickel(II)	94
4.1 - Catalyse de l'Hydrosilylation du Styrène avec du Phénylsilane	94
4.2 - Catalyse du Couplage Déshydrogénatif du Phénylsilane	106
4.3 - Catalyse de la Polymérisation du Styrène	113
4.4 - Étude Mécanistique et Cinétique des Processus Catalytiques	119

Chapitre 5 : Conclusions et Perspectives	145
Chapitre 6 : Partie Expérimentale	149
6.1 - Généralités	149
6.2 - Synthèse et Caractérisation des Ligands et des Réactifs	151
6.3 - Synthèse et Caractérisation de Divers Complexes Phosphines du Nickel	159
6.4 - Synthèse et Caractérisation des Complexes Indényles du Nickel(II)	163
6.5 - Réactivité et Catalyse	175
Références	182
Annexe A	xxii
Données Cristallographiques pour le (1,3-Bz ₂ -Ind)Ni(PPh ₃)Cl {A(Bz ₂)Cl}.....	xxii
Calculs des Plans pour le (1,3-Bz ₂ -Ind)Ni(PPh ₃)Cl {A(Bz ₂)Cl}	xxvii
Annexe B	xxix
Données Cristallographiques pour le (1,3-Bz ₂ -Ind)Ni(PPh ₃)Me {A(Bz ₂)Me}	xxix
Calculs des Plans pour le (1,3-Bz ₂ -Ind)Ni(PPh ₃)Me {A(Bz ₂)Me}	xxxiv
Annexe C	xxxvi
Données Cristallographiques pour le (1,3-Bz ₂ -Ind)Ni(PMe ₃)Cl {M(Bz ₂)Cl}.....	xxxvi
Calculs des Plans pour le (1,3-Bz ₂ -Ind)Ni(PMe ₃)Cl {M(Bz ₂)Cl}	xliii
Annexe D	xlvi
Données Cristallographiques pour le IndNi(PPh ₃)Br {ABr}.....	xlvi
Calculs des Plans pour le IndNi(PPh ₃)Br {ABr}	li
Annexe E	liii
Données Cristallographiques pour le Ni(PMe ₃) ₂ Cl ₂	liii
Annexe F	lvi
Données Cristallographiques pour le IndNi(PPh ₃)SiCl ₃ {ASiCl ₃ }.....	lvi
Calculs des Plans pour le IndNi(PPh ₃)SiCl ₃ {ASiCl ₃ }	lxi

Liste des Tableaux

I.I	Angle de cône et pK_a de quelques phosphines.....	9
III.I	Caractérisation de complexes Ind monosubstitués du Ni(II) par spectroscopie et par cristallographie	50
III.II	Caractérisation de complexes bis(benzyles) Ind du Ni(II) par spectroscopie	61
III.III	Sélection de distances de liaison (Å), d'angles (deg) et de paramètres structuraux du A(Bz ₂)Cl, du A(Bz ₂)Me, du M(Bz ₂)Cl et du A(Bz)Cl.....	64
III.IV	Sélection de distances de liaison (Å), d'angles (deg) et de paramètres structuraux du ABr et du ACl	73
III.V	Sélection de distances de liaison (Å) et d'angles (deg) du Ni(PMe ₃) ₂ Cl ₂ , du Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂ et du Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂ ·(C ₂ H ₄ Cl ₂) ₂	79
III.VI	Sélection de distances de liaison (Å), d'angles (deg) et de paramètres structuraux du ASiCl ₃	91
IV.I	Catalyse de l'hydrosilylation du styrène (50 éq) avec du PhSiH ₃ (50 éq) en présence de NaBPh ₄ (10 éq) dans du C ₆ D ₆ à TA	95
IV.II	Catalyse de l'hydrosilylation du styrène (50 éq) avec du PhSiH ₃ (100 éq) en présence de NaBPh ₄ (10 éq) dans du C ₆ D ₆ à TA	96
IV.III	Catalyse de l'hydrosilylation du styrène (50 éq) avec du PhSiH ₃ (50 éq) en absence de NaBPh ₄ dans du C ₆ D ₆ à TA	97
IV.IV	Catalyse de l'hydrosilylation du styrène (50 éq) avec du PhSiH ₃ (100 éq) en absence de NaBPh ₄ dans du C ₆ D ₆ à TA.....	97
IV.V	Catalyse de l'hydrosilylation du styrène (50 éq) avec du PhSiH ₃ (50 éq) sans activateur dans du C ₆ D ₆ à TA	98

IV.VI	Catalyse de l'hydrosilylation du styrène (50 éq) avec du PhSiH ₃ (100 éq) sans activateur dans du C ₆ D ₆ à TA	98
IV.VII	Catalyse de la réaction d'hydrosilylation par le ABr dans du C ₆ D ₆ à TA	99
IV.VIII	Catalyse de la réaction d'hydrosilylation par le ASiCl ₃ dans du C ₆ D ₆ à TA	99
IV.IX	Catalyse de la réaction d'hydrosilylation par le Ind ₂ Ni dans du C ₆ D ₆ à TA....	100
IV.X	Catalyse de la réaction d'hydrosilylation par le AllylNi(PPh ₃)Cl dans du C ₆ D ₆ à TA.....	101
IV.XI	Catalyse de la réaction d'hydrosilylation par le CpNi(PPh ₃)Cl dans du C ₆ D ₆ à TA	101
IV.XII	Catalyse de la réaction d'hydrosilylation par divers complexes Ind du Ni(II) dans du C ₆ D ₆ à TA	102
IV.XIII	Optimisation du NCC pour la réaction d'hydrosilylation avec le A(Bz ₂)Cl en présence de NaBPh ₄ (10 éq) dans du C ₆ D ₆ à TA	104
IV.XIV	Catalyse de la réaction d'hydrosilylation à de plus grandes échelles avec le A(Bz ₂)Cl en présence de NaBPh ₄ (10 éq) à TA.....	105
IV.XV	Catalyse de la déshydrooligomérisation du PhSiH ₃ (50 éq) par des complexes Ind du Ni(II) dans du C ₆ D ₆ à TA	108
IV.XVI	Catalyse du couplage déshydrogénatif du PhSiH ₃ (200 éq) en absence de solvant à TA et caractérisation des fractions oligomériques	109
IV.XVII	Catalyse de la polymérisation du styrène (100 éq) par des complexes Ind du Ni(II) dans du C ₆ D ₆ à 55±5°C	116
IV.XVIII	Catalyse de la polymérisation du styrène (2000 éq) avec le M(Bz ₂)Cl en absence de solvant à 80±5°C et caractérisation des fractions polymériques....	117
IV.XIX	Catalyse de la réaction d'hydrosilylation par des complexes du Ni(0) dans du C ₆ D ₆ à TA	128

IV.XX	Catalyse de la réaction d'hydrosilylation par des complexes du Ni(II) dans du C ₆ D ₆ à TA	130
IV.XXI	Catalyse de la déshydrooligomérisation du PhSiH ₃ par des complexes du Ni(0) et du Ni(II) dans du C ₆ D ₆ à TA	131
IV.XXII	Catalyse de la polymérisation du styrène (100 éq) par des complexes du Ni(0) et du Ni(II) dans du C ₆ D ₆ à 55±5°C	133
VI.I	Données spectroscopiques du ABr à TV.....	165

Liste des Figures

1.1	Structure générale des polysilanes.....	1
1.2	Synthèse de polysilanes par couplage de type Wurtz-Fittig avec du Na.....	2
1.3	Catalyse homogène du couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes.....	3
1.4	Catalyse homogène de l'hydrosilylation et de la silylation déshydrogénative.....	5
1.5	Structure générale des complexes Ind du Ni(II) étudiés.....	7
1.6	Hapticité du ligand Ind au cours d'une substitution de ligand associative.....	12
1.7	Hapticité du ligand Ind au cours d'une substitution de ligand dissociative.....	12
1.8	Réaction d'un hydrosilane avec un centre métallique.....	15
1.9	Addition d'un hydrosilane à un composé d'un MT.....	15
1.10	Mécanismes d'addition d'un hydrosilane à un composé d'un MT.....	16
1.11	Synthèse d'un complexe silyle d'un MT par élimination d'un sel.....	16
2.1	Synthèse du $\text{CpNi}(\text{CO})\text{SiCl}_3$	19
2.2	Synthèse du $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)\text{SiCl}_3$	19
2.3	Synthèse alternative du $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)\text{SiCl}_3$	20
2.4	Synthèse du $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)\text{SiPh}_3$	21
2.5	Synthèse du $\text{CpNi}[\text{Si}(\text{Cl})\text{Cp}^*_2]$	21
2.6	Synthèse du $(\eta^6\text{-PhMe})\text{Ni}(\text{SiCl}_3)_2$	22
2.7	Synthèse alternative des complexes $(\eta^6\text{-PhMe})\text{Ni}(\text{SiX}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$).....	23
2.8	Réaction du $(2\text{-Me-Allyl})_2\text{Ni}$ avec du SiCl_4	24
2.9	Réaction du $(\eta^6\text{-PhMe})\text{Ni}(\text{SiCl}_3)_2$ avec des halogénures d'ammonium.....	25
2.10	Addition oxydante d'un tétrafluorodisilacyclobutène sur du $\text{Ni}(\text{CO})_4$	26
2.11	Addition oxydante d'un silacyclopropène sur du $\text{Ni}(\text{PET}_3)_4$	27
2.12	Addition oxydante du <i>o</i> -bis(diméthylsilyl)carborane sur du $\text{Ni}(\text{PET}_3)_4$	28

2.13	Addition oxydante du 1,2-disilylbenzène sur du Ni(dmpe) ₂	29
2.14	Addition oxydante du 1,2-disilylbenzène sur du Ni(depe)(PEt ₃) ₂	30
2.15	Addition oxydante du 1-(diméthylsilyl)-2-silylbenzène sur du Ni(dmpe) ₂	31
2.16	Addition oxydante du bis(2-silylphénylsilane)silane sur du Ni(depe)(PEt ₃) ₂	31
2.17	Synthèse du Li[Ni(CO) ₃ SiPh ₃]	32
2.18	Synthèse du Ni(bipy)(SiCl ₃) ₂	33
2.19	Addition oxydante du HSiCl ₃ sur du Ni(PPh ₃) ₄	35
2.20	Synthèse de complexes trichlorosiliconates	36
2.21	Synthèse du Ni(PMe ₃) ₃ (SiF ₃) ₂	37
2.22	Synthèse de complexes Ni(PR ₃) ₂ (SiMe _n Cl _{3-n}) ₂ (R = Bu, Ph ; n = 0, 1, 2).....	37
2.23	Réaction d'un silylène stable avec du Ni(CO) ₄	39
2.24	Réaction d'un silylène insaturé avec du Ni(COD) ₂	39
2.25	Réaction d'un silylène saturé avec du Ni(COD) ₂	40
2.26	Réaction d'un silylène stable avec du Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂ ou du Ni(COD) ₂	40
2.27	Synthèse d'un complexe silyle et silylène du Ni(II).....	41
2.28	Réaction d'un silylène stable avec du CpNi(PPh ₃)Cl.....	42
2.29	Réaction d'un silylène stable avec du (1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)Cl	42
3.1	Synthèse de ligands Ind monosubstitués par des groupements alkyles.....	44
3.2	Isomérisation des 1-R-IndH et 1-R-IndLi en 3-R-IndH	45
3.3	Métathèse du IndM avec du Ni(PR ₃) ₂ X ₂	46
3.4	Synthèse de complexes Ind monosubstitués du Ni(II)	47
3.5	Synthèse du M(Me)Me et du M(Me)Cl.....	47
3.6	Conformations des complexes Ind monosubstitués du Ni(II)	51
3.7	Synthèse de ligands Ind disubstitués via une deuxième alkylation	52
3.8	Synthèse du 1,3-Bz ₂ -IndLi en deux étapes à partir du IndH	54

3.9 Synthèse de complexes bis(benzyles) Ind du Ni(II)	55
3.10 Synthèse du (1,3-Bz ₂ -Ind) ₂ Ni	55
3.11 Espèces cationiques obtenues à partir du A(Bz ₂)Cl et du A(Bz)Cl.....	56
3.12 Substitution du PPh ₃ des A(Bz ₂)Cl et A(Bz)Cl par du PCy ₃	57
3.13 Spectre de RMN ¹ H (C ₆ D ₆ ; 400,1 MHz) du A(Bz ₂)Cl à TA.....	59
3.14 ORTEP du A(Bz ₂)Cl avec 30% de probabilité sans les atomes de H	65
3.15 ORTEP du A(Bz ₂)Me avec 30% de probabilité sans les atomes de H.....	65
3.16 ORTEP du M(Bz ₂)Cl [1] avec 30% de probabilité sans les atomes de H	66
3.17 Synthèse du 1-Br-IndH par bromination du 1-SiMe ₃ -IndH	66
3.18 Structure du C ₄ H ₈ O ₂ ·Br ₂ à l'état solide	67
3.19 Addition oxydante du 1-Br-IndH sur du Ni(PMe ₃) ₄	67
3.20 Couplage oxydatif du 1-Br-IndH catalysé par du Ni(PMe ₃) ₄	68
3.21 Addition oxydante du 1-Br-IndH sur du Ni(COD) ₂	69
3.22 Couplage oxydatif du 1-Br-IndH catalysé par du Ni(COD) ₂	69
3.23 Synthèse du ABr par addition oxydante du 1-Br-IndH sur du Ni(PPh ₃) ₄	70
3.24 Mécanisme de la formation du ABr par addition oxydante du 1-Br-IndH.....	70
3.25 Spectre de RMN ¹ H (C ₆ D ₆ ; 300,1 MHz) du ABr à TA	72
3.26 ORTEP du ABr avec 30% de probabilité sans les atomes de H.....	74
3.27 Signal de RMN ³¹ P{ ¹ H} (C ₆ D ₆ ; 121,5 MHz) du Ni(PMe ₃) ₃ (SiCl ₃) ₂ à TA.....	75
3.28 Synthèse du Ni(PMe ₃) ₃ (SiCl ₃) ₂ par réaction du HSiCl ₃ avec du Ni(PMe ₃) ₄	77
3.29 Mécanisme proposé pour la formation du Ni(PMe ₃) ₃ (SiCl ₃) ₂	77
3.30 ORTEP du Ni(PMe ₃) ₂ Cl ₂ avec 30% de probabilité sans les atomes de H.....	79
3.31 Réaction de complexes Ind du Ni(II) avec des chlorosilanes.....	81
3.32 Préparation de réactifs de type LiSiR ₂ Ph (R = Ph, Me)	82
3.33 Réaction de complexes Ind du Ni(II) avec du LiSiR ₂ Ph (R = Ph, Me).....	83

3.34	Réaction du HSiCl_3 avec un mélange de Ind_2Ni et de PR_3 (R = Ph, Me)	84
3.35	Signal de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 ; 121,5 MHz) du MSiCl_3 à TA	85
3.36	Signal de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 ; 121,5 MHz) du ASiCl_3 à TA	85
3.37	Réaction du Ind_2Ni avec du PR_3 (R = Ph, Me, Cy)	86
3.38	Redistribution de ligands entre du Ind_2Ni et du $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ (R = Ph, Me)	87
3.39	Synthèse du ASiCl_3 à partir du Ind_2Ni	88
3.40	Synthèse de complexes Ind comportant un ligand carbène N-hétérocyclique	88
3.41	ORTEP du ASiCl_3 avec 30% de probabilité sans les atomes de H	89
4.1	Produits de la catalyse de l'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH_3	95
4.2	Produits de la catalyse du couplage déshydrogénatif du PhSiH_3	107
4.3	CES des produits de la déshydrooligomérisation du PhSiH_3	112
4.4	Catalyse de la polymérisation du styrène	115
4.5	CES des produits de la polymérisation du styrène	118
4.6	Mécanisme de type Chalk-Harrod pour la catalyse de l'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH_3 par des complexes Ind du Ni(II) via des étapes métathétiques.....	120
4.7	Mécanisme hypothétique de type Seitz-Wrighton pour la catalyse de l'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH_3	123
4.8	Mécanisme de type Chalk-Harrod pour la catalyse de l'hydrosilylation par des espèces du Ni(0) via des étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice.....	125
4.9	Tautomérisation du ligand Ind pour un complexe de type IndML_nH	126
4.10	Principales voies de décomposition des complexes de type $\text{IndNi}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$	127
4.11	Voies de métathèse entre des complexes de type IndNiLX et le PhSiH_3	135
4.12	Cinétique de la réaction d'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH_3 catalysée par le $\text{A}(\text{Me})\text{Cl}$ en absence de NaBPh_4 dans du C_6D_6 à TA	137

4.13	Cinétique de la réaction d'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH_3 catalysée par le A(Me)Cl en présence de NaBPh_4 (10 éq) dans du C_6D_6 à TA	139
5.1	Complexes cibles afin d'étudier l'influence des substituants du ligand Ind	145
5.2	Réaction hypothétique du 1-Br-IndH avec du Ni(CO)_4	146
5.3	Ligands cibles afin de préparer des composés silyles du Ni(II)	147
6.1	Comparaison des courbes basées sur l'intensité relative des signaux de RMN ^1H du produit d'hydrosilylation et des substrats avec la courbe calculée	177
6.2	Courbe de calibration basée sur l'intensité relative des signaux de RMN ^1H du produit d'hydrosilylation et du styrène	178
6.3	Courbe de calibration basée sur l'intensité relative des signaux de RMN ^1H du produit d'hydrosilylation et du PhSiH_3	179

Liste des Équations

- A** $\Delta M-C = (M-C3a + M-C7a)/2 - (M-C1 + M-C3)/2 \text{ \AA} \dots\dots\dots 13$
- B** $\Delta\delta^{13}C = \delta(C3a/C7a \text{ du IndM}) - \delta(C3a/C7a \text{ du IndNa}) \text{ ppm} \dots\dots\dots 14$
- C** $\Delta G^\ddagger = RT_c[22,96 + \ln(T_c/\Delta\delta)] \text{ kJ/mol} \dots\dots\dots 72$

Liste des Abréviations

θ = angle de cône de Tolman

Δ = chaleur

δ = déplacement chimique

acac = acétylacétonate

AE = analyse élémentaire

B = base

bipy = 2,2'-bipyridine

Bz = benzyle

CES = chromatographie par exclusion stérique

CG = chromatographie gazeuse

COD = 1,4-cyclooctadiène

Cp = cyclopentadiényle

Cp* = 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle

CpH = cyclopentadiène

CPn = cyclopentyle

CRSNG = Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada

Cy = cyclohexyle

d = doublet

d,l = dextrogyre, levogyre

Da = daltons

DCM = dichlorométhane

deg = degrés

depe = 1,2-bis(diéthylphosphino)éthane

DEPT = *distortionless enhancement by polarization transfer*

DIF = détecteur à ionisation de flamme

DME = 1,2-diméthoxyéthane

dmpe = 1,2-bis(diméthylphosphino)éthane

dppe = 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane

DTGS = *deuterated triglycin sulfate*

éq = équivalents

Et = éthyle

FA = *fold angle* (angle de pli tel que défini à la **Section 1.6**)

FQRNT = Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies

h ν = irradiation

HA = *hinge angle* (angle de charnière tel que défini à la **Section 1.6**)

i = ipso

Ind = indényle

Ind₂ = 1,1'-biindène

IndH = indène

I_p = indice de polydispersité (M_w/M_n)

*i*Pr = isopropyle

IR = infrarouge

J = constante de couplage

L = ligand neutre

m = meta

M = métal

m = multiplet

m/z = masse/charge

MAO = méthylaluminoxane

MB = magnétons de Bohr

Me = méthyle

Mes = mésityle

M_n = masse moléculaire moyenne en nombre

moy = moyenne

MT = métal de transition

M_w = masse moléculaire moyenne en poids

n = normal

NA = non-applicable

*n*Bu = *n*-butyle

NCC = nombre de cycles catalytiques

ND = non-disponible

*n*Hex = *n*-hexane

o = ortho

ORTEP = *Oak Ridge thermal ellipsoid program*

OTf = triflate

p = para

P_{ebu} = point d'ébullition

P_{fus} = point de fusion

Ph = phényle

pK_a = logarithme décimal du négatif de la constante d'acidité (- log K_a)

ppm = parties par million

py = pyridine

q = quadruplet

quin = quintuplet

R = facteur d'accord ($\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$)

R = groupement alkyle

RMN = résonance magnétique nucléaire

R-X = rayons-X

s = singulet

sec = secondaire

sept = septuplet

sext = sextuplet

SHOP = *Shell higher olefin process*

sl = signal large

SM = spectrométrie de masse

S_N1 = substitution nucléophile dissociative

S_N2 = substitution nucléophile associative

t = triplet

TA = température ambiante

*t*Bu = *tert*-butyle

tert = tertiaire

THF = tétrahydrofurane

TP = tableau périodique

TV = température variable

X = ligand anionique

Remerciements

Je suis très reconnaissant pour le soutien financier du CRSNG (Canada), du FQRNT (Québec) et de l'Université de Montréal qui a permis la réalisation des travaux présentés dans ce mémoire.

Je tiens particulièrement à remercier Davit Zargarian pour m'avoir généreusement accueilli au sein de son groupe de recherche et pour sa grande disponibilité au cours de mes études supérieures. Nos nombreuses discussions, toujours enrichissantes et motivantes, ont été de véritables pépinières d'idées ayant dirigé mon projet de maîtrise.

Je voudrais également souligner l'aide précieuse de Michel Simard, de Christine Sui-Seng et de Francine Bélanger-Gariépy pour les analyses par diffraction des R-X, la gracieuse participation de Julie Boivin pour la CES, l'assistance de Sylvie Bilodeau et de Phan Viet Minh Tan pour la spectroscopie de RMN et la contribution de Véronique Tessier pour les calculs effectués avec GAUSSIAN 98. De plus, les groupes de Christian Reber et de Hélène Lebel ont eu la courtoisie de me permettre d'utiliser leur spectrophotomètre IR et leur appareil de CG/SM respectivement.

Une mention spéciale est de mise pour tous mes collègues de chimie inorganique avec qui j'ai eu la chance de travailler dans une agréable atmosphère de camaraderie. J'ai aussi apprécié l'apport de Jason Vachon et de Victor Barbu qui ont travaillé sous ma supervision en tant que stagiaires au cours des étés 2003 et 2004 respectivement.

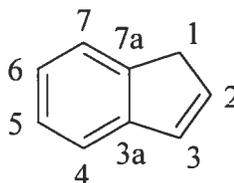
À titre plus personnel, je souhaiterais exprimer toute ma reconnaissance à mes parents, Lyse et Daniel, pour leur support constant tout au long de ma scolarité dont la culmination consiste en la production de cet ouvrage et à ma tendre moitié, Marie-Eve, avec qui je partage ma vie et mes aspirations depuis maintenant six ans.

Enfin, merci à vous, cher/chère lecteur/lectrice, pour l'intérêt que vous portez à mes travaux de recherche.

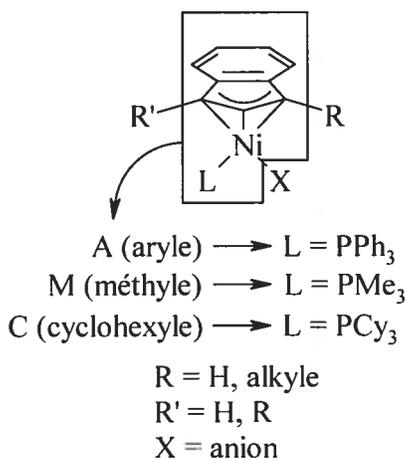
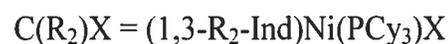
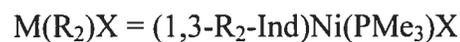
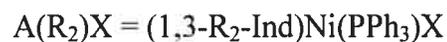
“Man can now fly in the air like a bird, swim under the ocean like a fish, he can burrow into the ground like a mole. Now if only he could walk the earth like a man, this would be paradise.” – Thomas C. Douglas (1904-1986).

Conventions

La numérotation suivante est systématiquement appliquée aux atomes de l'indène pour tous les ligands et les composés qui en découlent :



Une nomenclature, adaptée de celle originalement développée par Dubois¹ du groupe de Zargarian, est employée pour identifier les complexes indényles (Ind) du nickel(II) afin d'alléger le texte. Elle se détaille comme suit :



Chapitre 1 : Introduction

1.1 - Catalyse du Couplage Déshydrogénatif d'Hydrosilanes

Quoique les premiers polymères de silanes substitués ont probablement été préparés par inadvertance dans les années 20, ils étaient peu ou pas caractérisés et n'ont pas sollicité d'intérêt scientifique pendant près de 50 ans. Vers la fin des années 70, la synthèse de polysilanes solubles de hautes masses moléculaires a marqué une explosion de l'intérêt pour ces matériaux qui perdure jusqu'à ce jour. Il est bien connu que les polymères linéaires et cycliques à base de Si démontrent des propriétés très différentes de celles de leurs analogues à base de C. Les polymères de silanes substitués présentent un support linéaire ou cyclique d'atomes de Si liés entre eux (**Figure 1.1**).²

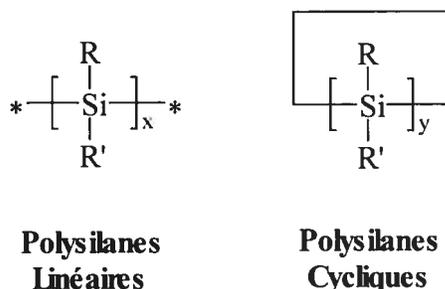
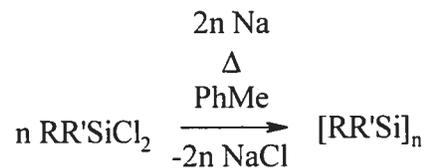


Figure 1.1 : Structure générale des polysilanes

Malgré la nature σ -liante des polysilanes, ils ressemblent davantage à des polymères π -conjugués qu'à leurs analogues de C saturé en raison de l'importante délocalisation électronique observée le long de leurs chaînes. Les caractéristiques électroniques inhabituelles, attribuées à des chaînes constituées d'au moins 40-50 atomes de Si, en plus des propriétés mécaniques intéressantes, attribuées à des chaînes constituées d'au moins quelques centaines d'atomes de Si, accordent un potentiel considérable à ces matériaux comme précéramiques et pour la fabrication d'appareils optiques.²

Des chaînes de polysilanes constituées de jusqu'à 40 000 unités monomériques ont été générées. La méthode conventionnelle pour la synthèse de polysilanes consiste à faire

réagir des dichlorosilanes disubstitués avec une dispersion d'un métal alcalin à de hautes températures (>100°C) dans un solvant inerte comme le PhMe ou le xylène (**Figure 1.2**).³



R et R' = alkyles, cycloalkyles, aryles, silyles

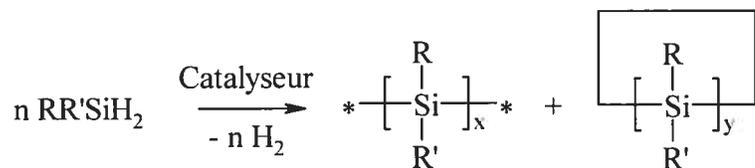
Figure 1.2 : Synthèse de polysilanes par couplage de type Wurtz-Fittig avec du Na

Ce couplage de type Wurtz-Fittig permet l'obtention de homopolymères et de copolymères linéaires de hautes masses moléculaires mais généralement atactiques. Le Na est généralement utilisé pour cette réaction de condensation car le Li mène plutôt à la cyclooligomérisation alors que le K mène souvent à la dégradation des polymères linéaires de hautes masses moléculaires et à la formation d'oligomères cycliques à des températures élevées en plus de présenter de plus grands risques à la sécurité. La polymérisation hétérogène et fortement exothermique est généralement achevée par l'ajout d'un alcool qui permet, du même coup, de précipiter les polymères obtenus.³

Le principal inconvénient au couplage de type Wurtz-Fittig est les conditions réactionnelles vigoureuses qui limitent grandement la nature des substituants et n'offrent pratiquement aucun contrôle stéréochimique. De plus, la polymérisation est sensible à l'encombrement des substituants et ne permet d'obtenir que des fractions polymériques de larges polydispersités avec des rendements relativement faibles. Enfin, la procédure est relativement hasardeuse, dispendieuse et produit une grande quantité de sels contaminés, ce qui la rend ainsi difficile à effectuer sur de grandes échelles.³

Depuis 1985,⁴ il est également possible de préparer des polysilanes par couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes à l'aide de quantités catalytiques de complexes d⁰ de type Cp₂MR₂ (M = Ti, Zr, Hf ; R = H, alkyles, silyles ; les complexes bis(alkyles) qui se décomposent lentement à TA peuvent également être générés *in-situ* avec du *n*BuLi à partir du complexe dichlorure correspondant^{5,6} (**Figure 1.3**). L'emploi d'un catalyseur permet l'obtention de ces matériaux polymériques dans des conditions réactionnelles beaucoup

plus douces que celles exigées par le couplage de type Wurtz-Fittig. Pour avoir une vue d'ensemble des principaux travaux effectués dans ce vaste domaine, il est suggéré de consulter les publications suivantes ainsi que les références qui y sont incluses.⁷⁻¹²



R et R' = H, alkyles, cycloalkyles, aryles, silyles

Figure 1.3 : Catalyse homogène du couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes

Les polysilanes obtenus par catalyse homogène à l'aide de complexes métallocènes couvés du groupe 4 sont de basses masses moléculaires (chaînes généralement constituées de 10-20, parfois jusqu'à 30 et, rarement, jusqu'à 100 atomes de Si). Des mélanges d'oligomères linéaires et cycliques sont souvent obtenus et leurs chaînes sont généralement atactiques. Les fractions polymériques produites présentent normalement des distributions polymodales de polydispersités étroites.⁷⁻¹² À ce jour, la catalyse homogène est donc une méthode alternative complémentaire plutôt qu'une méthode de remplacement du couplage de type Wurtz-Fittig pour l'obtention de polysilanes.

Quoique la présence de groupements substituants sur les hydrosilanes favorise thermodynamiquement la polymérisation par condensation de H₂, le couplage déshydrogénatif est hautement sélectif et susceptible aux contraintes stériques.⁷⁻¹² En effet, seuls les hydrosilanes primaires produisent des oligomères supérieurs. Les hydrosilanes secondaires ne produisent généralement que des dimères et des trimères alors que les hydrosilanes tertiaires ne se couplent pas. Les disilanes et les trisilanes sont toutefois plus réactifs que les monosilanes correspondants. Un bon nombre d'hydrosilanes primaires et secondaires substitués par des groupements alkyles, cycloalkyles, aryles ou silyles ont été oligomérisés avec succès. Il s'avère que les arylsilanes primaires sont plus réactifs que les alkylsilanes primaires à l'exception du MeSiH₃ qui est réactif probablement pour des raisons de cinétique.

Des variations de la structure des complexes peuvent également influencer leur activité catalytique pour l'oligomérisation d'hydrosilanes.⁹⁻¹² La substitution d'un ligand Cp par un ligand Cp* peut être accommodée par le complexe en lui permettant ainsi d'éviter de se convertir en un composé dimérique inactif en cours de réaction. Par contre, le complexe peut voir sa réactivité diminuée envers le substrat à cause de son encombrement stérique accru. L'incorporation d'un deuxième ligand Cp* peut toutefois désactiver le catalyseur en rendant le complexe monomérique très stable mais trop encombré. Similairement, la catalyse peut avoir tendance à être inhibée en changeant les ligands Cp par des ligands Ind.

Une augmentation de la température ou du temps de réaction mène à de meilleures conversions du substrat et à la production de plus grandes proportions d'oligomères cycliques thermodynamiquement plus stables alors qu'une augmentation de la concentration ou de l'efficacité de retrait du H₂ généré favorise la formation d'oligomères linéaires de plus grandes tailles. De hautes concentrations peuvent toutefois mener à une augmentation importante de la viscosité du mélange réactionnel, ralentissant ainsi la réaction et l'évacuation du H₂. De plus, il est possible que le produit polymérique soit subséquemment dégradé par le catalyseur lui-même, un intermédiaire ou un produit de décomposition présent dans le milieu réactionnel.⁸⁻¹²

Le mécanisme de la catalyse de l'oligomérisation d'hydrosilanes est complexe mais une espèce active de type silylène Cp₂M=SiHR, soit terminale ou plus probablement pontée, semble être impliquée dans le cycle catalytique constitué d'une série d'étapes métathétiques entre les fragments Si-H et des intermédiaires réactionnels M-Si et M-H.⁷⁻¹²

1.2 - Catalyse de l'Hydrosilylation d'Oléfines avec des Hydrosilanes

L'ajout d'une oléfine au milieu réactionnel complique grandement le portrait mécanistique de la réaction d'oligomérisation d'hydrosilanes catalysée par des complexes métallocènes coulés du groupe 4.¹³⁻¹⁴ Des réactions secondaires comme la polymérisation, l'isomérisation, l'hydrogénation, la silylation déshydrogénative (formation du vinylsilane terminal correspondant favorisée en présence d'un excès d'oléfine) et l'hydrosilylation anti-Markovnikov de l'oléfine (formation de l'alkylsilane terminal correspondant favorisée en

présence d'un excès d'hydrosilane) peuvent subvenir en inhibant ou non la réaction d'oligomérisation de l'hydrosilane (**Figure 1.4**).

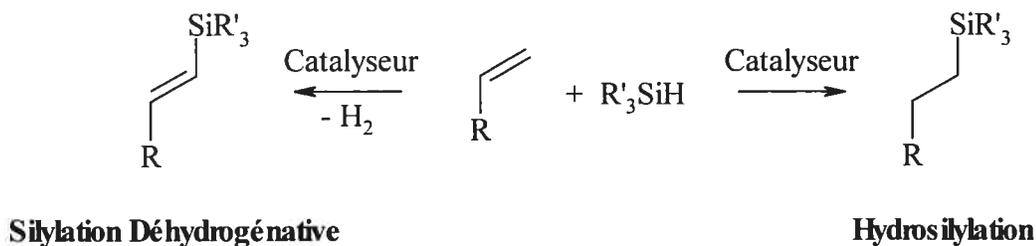


Figure 1.4 : Catalyse homogène de l'hydrosilylation et de la silylation déshydrogénative

Beaucoup d'efforts ont été investis à la compréhension du mécanisme de l'hydrosilylation homogène d'oléfines avec des hydrosilanes depuis qu'il a été rapporté, pour la première fois en 1957,¹⁵ par le groupe de Speier que le H_2PtCl_6 agit comme un catalyseur très actif pour cette réaction. L'addition d'une variété d'hydrosilanes sur la liaison double d'oléfines linéaires (terminales et internes) et cycliques accompagnée par une importante isomérisation vinylique a ainsi permis de générer divers *n*-alkylsilanes et cycloalkylsilanes respectivement.¹⁵⁻¹⁸

En effet, les travaux de Chalk et Harrod,¹⁹ intrigués par les découvertes de Speier et *al.*, pour élucider le mécanisme de la réaction d'hydrosilylation catalysée par des complexes d⁸ de métaux du groupe 10 sont encore, 40 ans plus tard, les références en la matière. Le mécanisme proposé implique le clivage oxydatif de la liaison Si-H de l'hydrosilane par le centre métallique, l'activation puis l'insertion de l'oléfine dans la liaison M-H de l'intermédiaire réactionnel généré suivie de l'élimination réductrice de l'alkylsilane correspondant. Pour certains systèmes catalytiques comme celui du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, l'insertion de l'oléfine pourrait également s'effectuer dans la liaison M-Si de l'intermédiaire réactionnel pour mener à la formation de l'alkylsilane correspondant au produit d'hydrosilylation accompagné du vinylsilane correspondant au produit de la silylation déshydrogénative.^{20,21}

Le catalyseur de Wilkinson, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, est susceptible à l'addition oxydante d'une variété de molécules dont les hydrosilanes tertiaires et peut ainsi prendre part, avec de modestes activités, à des réactions d'hydrosilylation accompagnées par relativement peu

d'isomérisation des oléfines.²²⁻²⁶ Il participe également au couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes primaires et secondaires pour produire de courts oligomères (principalement des dimères et des trimères) en plus de générer des produits de disproportionation tels qu'attendus de complexes de MT de la droite du TP.^{27,28}

Les hydrosilanes secondaires sont généralement supérieurs aux hydrosilanes primaires et tertiaires en ce qui concerne les réactions d'hydrosilylation. En effet, les hydrosilanes primaires mènent aussi fréquemment à la formation de produits de déshydrooligomérisation alors que les hydrosilanes tertiaires sont souvent inertes à cause de leur encombrement stérique plus important.

La réaction d'hydrosilylation peut être utile en synthèse organique asymétrique en permettant la protection ou la fonctionnalisation de substrats insaturés. Les produits d'hydrosilylation peuvent normalement être clivés, avec rétention de la configuration au C, par du H₂O₂ 30% en présence de MHCO₃ (M = Na, K) dans un mélange 1:1 de MeOH et de THF à reflux pendant 6 h afin d'obtenir l'alcool correspondant.^{29,30}

1.3 - Potentiel Catalytique des Complexes Indényles du Nickel(II)

Il y a maintenant plus de 115 ans que Mond, Langer et Quincke ont rapporté la préparation du Ni(CO)₄, premier composé organométallique du Ni, à partir du métal et du CO.³¹ Des progrès considérables ont été effectués depuis ce temps et le Ni présente maintenant une chimie riche avec de nombreuses applications en catalyse. Parmi les plus connues, les systèmes catalytiques de Brookhart,^{32,33} de Grubbs³⁴ et de type SHOP^{35,36} permettent la polymérisation des oléfines à l'aide de complexes du Ni(II).

Les interactions entre les hydrosilanes et les composés du Ni sont toutefois beaucoup moins bien comprises que celles impliquant les oléfines. Dans la foulée des travaux effectués par le groupe de Zargarian sur l'étude de la réactivité des complexes Ind du Ni(II), l'étude de l'influence stérique et électronique de divers ligands sur l'activité catalytique de ce type de composés demi-sandwichs a été entreprise.

La totalité des travaux rapportés dans la littérature sur les complexes Ind de métaux du groupe 10 a été compilée dans une revue récente³⁷ qui est complétée par quelques références qui n'y ont pas été incluses³⁸⁻⁴¹ et par une série d'articles plus récents.⁴²⁻⁵⁵ Les complexes Ind du Ni(II) ont été étudiés par le passé comme catalyseurs pour la déshydrooligomérisation du PhSiH₃^{48,56,57} et, préliminairement, pour l'hydrosilylation du styrène.⁴⁶

La contribution du présent ouvrage consiste essentiellement en la synthèse d'une série de composés présentant divers ligands Ind substitués, phosphines tertiaires, halogénures, alkyles et silyles (**Figure 1.5**) dans le but d'en étudier l'activité de manière plus systématique principalement pour la réaction d'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH₃ ainsi que pour les réactions secondaires de polymérisation de ces substrats.

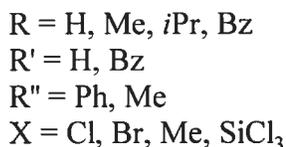
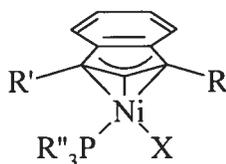


Figure 1.5 : Structure générale des complexes Ind du Ni(II) étudiés

En plus de la méthode conventionnelle par métathèse de 1-R-3-R'-IndLi avec des complexes précurseurs du type Ni(PR''₃)₂X₂, des voies synthétiques alternatives procédant par l'addition oxydante du 1-Br-IndH sur des espèces du Ni(0) ou par l'élimination de IndH à partir du Ind₂Ni ont été développées. Les composés synthétisés ont été caractérisés surtout par spectroscopie de RMN en solution et, dans certains cas, l'analyse structurale à l'état solide a été effectuée cristallographiquement par diffraction des R-X. La collection de complexes Ind du Ni(II) préparée a permis d'évaluer et de comparer l'influence attribuable à la monosubstitution ou à la disubstitution du ligand Ind par des groupements alkyles variés, benzyles notamment, en position 1 ou aux positions 1 et 3 respectivement. L'apport des ligands phosphines neutres employés a également été examiné afin d'en établir l'importance. De plus, le rôle de ligands anioniques X de natures différentes sur la

structure et la réactivité des complexes a pu être étudié particulièrement dans le cas de composés silyles réputés pour leur implication comme intermédiaires dans de nombreux systèmes d'intérêt en catalyse. L'objectif sous-jacent à cette stratégie était de poursuivre l'élucidation des mécanismes et des intermédiaires impliqués dans ces processus catalytiques complexes.

1.4 - Généralités sur les Composés du Nickel⁵⁸

Le Ni, étant un MT de la droite du TP, n'est pas très oxophile et ses catalyseurs sont plutôt tolérants à la présence de groupements fonctionnels polaires chez les solvants et les substrats. La présence de traces d'impuretés est donc moins susceptible de désactiver un système catalytique basé sur ce métal. De plus, il est moins dispendieux, généralement plus réactif et moins étudié en catalyse que les autres MT du groupe 10 (Pd et Pt). La réactivité des complexes du Ni peut toutefois compliquer la rationalisation des étapes mécanistiques ainsi que l'isolation et la caractérisation d'intermédiaires réactionnels. En effet, les complexes du Ni participent fréquemment à des échanges ou redistributions de ligands.

Les complexes du Ni se trouvent normalement à un état d'oxydation de +2 mais plusieurs complexes se voient attribuer un degré d'oxydation de -1 (plus rarement), de 0 ou de +1. Ces complexes sujets à l'oxydation sont souvent stabilisés par des ligands électroaccepteurs π . Des degrés d'oxydation plus élevés de +3 et de +4 sont rarement observés et sont généralement plus formels que réels.

Le Ni(II) forme des complexes avec des nombres de coordination variant de 3 à 6. Les complexes de coordination 6 adoptent une géométrie octaédrique, sont paramagnétiques et prennent souvent une couleur dans les tons de vert, bleu ou mauve. Les complexes de coordination 5 adoptent une géométrie bipyramidale à base triangulaire ou pyramidale à base carrée, sont diamagnétiques ou paramagnétiques et prennent souvent une couleur dans les tons de bleu ou mauve. Les complexes de coordination 4 adoptent généralement une géométrie plan-carrée, sont diamagnétiques et prennent souvent une couleur dans les tons de jaune, orange, brun ou rouge. En effet, la plupart des MT de configuration électronique d^8 tendent à adopter une géométrie plan-carrée car la présence de ligands aux sites

équatoriaux pousse l'orbitale axiale $d_{x^2-y^2}$ à de hautes énergies. L'orbitale du métal demeure donc vacante à cause de son important caractère anti-liant. Toutefois, ils peuvent parfois adopter une géométrie tétraédrique lorsque leurs ligands sont stériquement encombrants. Ils sont alors paramagnétiques et prennent souvent une couleur verte ou bleu très foncé. Des complexes de coordination 3 qui adoptent une géométrie trigonale et des composés binucléaires comportant des liaisons Ni-Ni sont également connus mais relativement peu répandus.

1.5 - Ligands Phosphines, Halogénures, Alkyles et Hydrures⁵⁹

Les phosphines tertiaires sont probablement les ligands neutres les plus fréquemment employés en chimie organométallique. Elles sont généralement considérées comme étant de forts électrodonneurs σ mais, lorsque leurs groupements substituants sont électroattracteurs, il peut aussi s'établir une rétrodonation de type $d\pi-p\sigma^*$ avec des MT de faibles valences. La principale influence de leurs groupements substituants est toutefois d'ordre stérique. L'importance du caractère stérique d'une phosphine peut être déterminée par la mesure de son angle de cône θ , tel que défini par Tolman,⁶⁰ alors que son caractère électronique peut être évalué par la mesure du pK_a de son HPR_3^+ correspondant (**Tableau I.I**).⁶¹

Tableau I.I : Angle de cône et pK_a de quelques phosphines

Phosphine	θ deg	pK_a HPR_3^+
PH_3	87	ND
PMe_3	118	8,65
PPh_3	145	2,73
PCy_3	170	9,70
$PMes_3$	212	ND

Ainsi, une phosphine dont l'angle de cône est plus élevé est considérée comme étant plus encombrante et cela se reflète souvent par une labilité accrue du ligand. De plus, une phosphine dont le pK_a est plus élevé est considérée comme étant plus nucléophile. Les

caractéristiques stériques et électroniques des ligands phosphines peuvent donc être facilement modulées en variant ses groupements substituants. Cette stratégie est fréquemment exploitée en catalyse homogène afin d'influencer l'activité et la sélectivité des catalyseurs. Certains ligands phosphines peuvent également présenter de la chiralité qui peut être utile en catalyse asymétrique. Enfin, la présence de ligands phosphines permet la caractérisation par RMN ^{31}P qui est très avantageuse pour l'identification des produits et des intermédiaires d'une réaction.

Les ligands halogénures (I^- , Br^- , Cl^- , F^-) sont parmi les ligands anioniques les plus simples et les plus répandus. Ce sont des ligands électrodonneurs σ qui peuvent, parfois, agir à titre d'électrodonneurs π . Ils sont plus ou moins nucléophiles et polarisables suivant leur électronégativité. Les halogénures plus lourds ont donc plus d'affinité pour les MT plus riches en électrons alors que les halogénures plus légers ont plus d'affinité pour les MT plus pauvres en électrons. Ils forment fréquemment des ponts qui peuvent être facilement clivés par d'autres ligands et peuvent prendre le rôle de groupe partant dans des réactions de substitution.

En général, les ligands alkyles forment des liaisons thermodynamiquement stables avec les MT, particulièrement lorsque les métaux sont riches en électrons. Toutefois, l'existence de voies de décomposition par élimination d'un H en position β (ou même, parfois, en position α) ou par élimination réductrice peut diminuer considérablement la stabilité cinétique de composés alkyles électroniquement ou coordinativement insaturés dont les ligands sont riches en H, peu encombrés ou très flexibles. Ces ligands anioniques peuvent parfois former des ponts, quoique plus rarement que les ligands hydrures moins encombrants.

Les ligands hydrures portent cette nomenclature même s'ils présentent souvent un caractère acide important. Ils peuvent prendre un caractère hydrurique (liaison M-H plus ionique) et ainsi agir comme un nucléophile ou prendre un caractère acide (liaison M-H plus covalente) et agir alors comme un électrophile. Ils peuvent également former des ponts et participent fréquemment à des réactions d'insertion. Leur faible densité électronique les rend difficiles à repérer précisément par diffraction des R-X mais la RMN ^1H permet de les discerner facilement d'après leur résonance se trouvant entre -50 et 20 ppm.

1.6 - Ligands Indényles

Les ligands Cp et Ind ont joué un rôle important dans le développement de la chimie organométallique. L'attrait de ces ligands réside dans le fait que ses propriétés stériques et électroniques peuvent être ajustées facilement par une substitution judicieuse des cycles. En comparaison à leurs analogues Cp, les complexes Ind de MT démontrent fréquemment une activité accrue en catalyse et pour diverses réactions stoechiométriques, notamment les substitutions de ligands et les réactions d'insertion.

L'anion Ind est une base plus forte que l'anion Cp par rapport à une réaction de protonation. En effet, le pK_a du IndH est de 20,1 alors que celui du CpH est de 18,0.⁶² Ces valeurs pourraient suggérer que l'anion Ind se coordonne plus fortement aux MT que l'anion Cp alors qu'il s'agit souvent du contraire.

Cette caractéristique a été attribuée à la facilité relative avec laquelle le MT peut glisser réversiblement le long du cycle à 5 du ligand Ind, formant ainsi un tautomère réactif η^3 -Ind qui présente à la fois une résonance benzénoïde stabilisante et un site de coordination libre sur le MT permettant l'attaque d'un nucléophile.

Ce mécanisme de stabilisation via une rehybridation du système $10-\pi$ du ligand Ind n'est pas disponible pour le ligand Cp qui perturberait l'aromaticité de son cycle à 5 en localisant de sa densité électronique sur le fragment allylique. Le glissement de ce ligand est donc défavorisé et, par conséquent, les substitutions de ligands sont généralement plus lentes pour ces complexes.

Ce changement haptotropique du ligand Ind favoriserait considérablement les réactions de substitution de ligand associative (semblables aux réactions de type S_N2) qui ont été rapportées comme procédant parfois jusqu'à 10^8 fois plus rapidement que pour un complexe Cp analogue dans les mêmes conditions expérimentales (**Figure 1.6**).⁶³

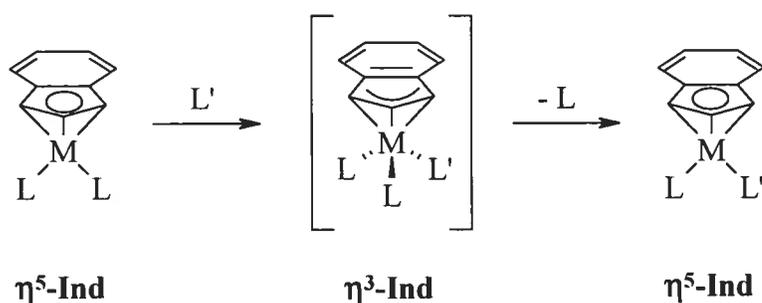


Figure 1.6 : Hapticité du ligand Ind au cours d'une substitution de ligand associative

Dans un même ordre d'idée, un changement d'hapticité inverse faciliterait la dissociation d'un ligand et favoriserait significativement les réactions de substitution dissociative (semblables aux réactions de type S_N1) qui sont généralement rapportées comme procédant de 2 à 4 fois plus rapidement que pour un complexe Cp analogue dans les mêmes conditions expérimentales (**Figure 1.7**).⁶³

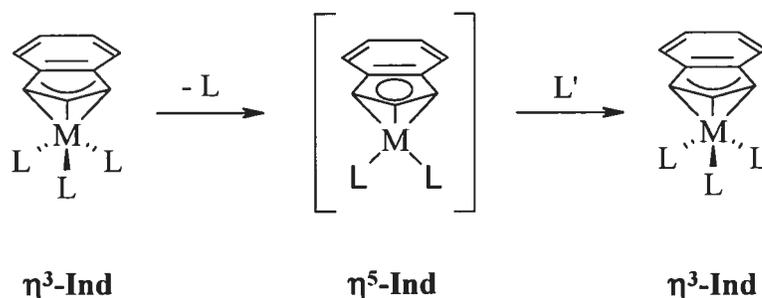


Figure 1.7 : Hapticité du ligand Ind au cours d'une substitution de ligand dissociative

Le glissement du ligand Ind permet ainsi de minimiser la formation d'un excès ou d'un déficit de densité électronique localisé sur le centre métallique. Le nombre d'électrons de valence autour du centre métallique détermine grandement le degré d'hapticité du ligand Ind. L'effet du changement d'hapticité du ligand Ind sur la réactivité des complexes est évidemment plus marqué pour des composés saturés à 17 ou 18 électrons qui peuvent ainsi éviter de former des intermédiaires réactionnels sursaturés à 19 ou 20 électrons respectivement.

Ce phénomène, couramment appelé « effet indényle » d'après les travaux du groupe de Basolo⁶³ expliquerait en partie les activités catalytiques supérieures qui ont été observées pour des complexes Ind de métaux des groupes 6 à 9 particulièrement.

Dans le cas des composés insaturés à 16 électrons, comme les indénocènes coulés du groupe 4 et les complexes Ind des métaux du groupe 10, les différences de réactivité sont probablement plus attribuables à des facteurs stériques qu'à des changements d'hapticité car les intermédiaires réactionnels formés sont saturés à 18 électrons. En effet, la réactivité de ces composés Ind insaturés peut même être moindre que celle de leurs analogues Cp à cause de l'encombrement et de la basicité plus importante de ces ligands.

Comme l'hapticité du ligand Ind d'un complexe peut influencer sa réactivité et son activité catalytique, il est utile d'employer des méthodes quantitatives simples afin de la caractériser. L'importance du glissement du ligand Ind peut être déterminée par le calcul du paramètre structural $\Delta M-C$ qui consiste essentiellement en la différence entre la distance des C3a/C7a de la jonction de cycle avec le centre métallique et la distance des C1/C3 du fragment allylique avec le centre métallique (il serait donc de 0 pour un complexe η^5 idéal) à l'état solide tel que défini par la simple équation :

$$\Delta M-C = (M-C3a + M-C7a)/2 - (M-C1 + M-C3)/2 \text{ \AA} \quad (\text{Équation A})$$

D'autres paramètres structuraux comme le HA et le FA, *hinge angle* et *fold angle* respectivement, viennent compléter le premier pour caractériser le mode de coordination du ligand Ind à l'état solide. Le HA (l'angle de charnière) consiste en l'angle formé entre les plans constitués, d'une part, par les atomes C1, C2 et C3 et, d'autre part, par les atomes C1, C3, C3a et C7a. Le FA (l'angle de pli) consiste en l'angle formé entre les plans constitués, d'une part, par les atomes C1, C2 et C3 et, d'autre part, par les atomes C3a, C4, C5, C6, C7 et C7a.

Généralement, plus la valeur des paramètres $\Delta M-C$, HA et FA est grande pour un complexe donné, plus le glissement du ligand Ind est important et plus il s'éloigne d'une coordination η^5 idéale. En effet, le $\Delta M-C$, HA et FA des complexes considérés comme étant η^5 se situent autour de 0,04 Å, 1,1° et 0,4° respectivement alors que le $\Delta M-C$ et FA des complexes considérés comme étant η^3 se situent autour de 0,74 Å et 25° respectivement.⁶⁴ La plupart des complexes Ind se trouvent dans une situation intermédiaire $\eta^{3/5}$ comme dans

le cas du Ind_2Ni , le premier composé Ind du Ni connu,⁶⁵ avec des valeurs moyennes de $\Delta\text{M-C}$, HA et FA de 0,42 Å, 13,9° et 13,1° respectivement.⁶⁴

L'haptacité du ligand Ind d'un complexe en solution peut également être estimée d'après les données obtenues de son spectre de RMN ^{13}C . En effet, les signaux correspondants aux atomes C3a et C7a de la jonction de cycle du ligand Ind se déplacent à plus haut champ suite à sa coordination au MT. Les δ observés peuvent alors être comparés à ceux du IndH (moyenne de 144,0 ppm dans du CDCl_3)⁶⁶ ou à celui du IndNa (130,7 ppm dans du THF-d^8 qui est maintenant la référence la plus utilisée)⁶⁷ comme référence et ainsi fournir une mesure de l'haptacité du ligand en solution :

$$\Delta\delta^{13}\text{C} = \delta(\text{C3a/C7a du IndM}) - \delta(\text{C3a/C7a du IndNa}) \text{ ppm} \quad (\text{Équation B})$$

En effet, le $\Delta\delta^{13}\text{C}$ des complexes considérés comme étant η^5 se situe autour de -42 ppm alors que celui des complexes considérés comme étant η^3 se situe autour de 26 ppm.⁶⁴ Le Ind_2Ni représente à nouveau une situation intermédiaire avec un $\Delta\delta^{13}\text{C}$ d'environ 4 ppm.⁶⁴ En comparant les données cristallographiques et spectroscopiques obtenues, il est clair qu'il existe une corrélation assez fiable entre l'haptacité des ligands Ind à l'état solide et en solution.

1.7 - Ligands Silyles^{68,69}

La méthode la plus commune pour préparer des complexes silyles de MT consiste à effectuer l'addition oxydante ou la métathèse d'un hydrosilane au centre métallique. En effet, la liaison Si-H d'un hydrosilane peut être clivée homolytiquement par un MT (**Figure 1.8**) de manière analogue au clivage du H_2 . La faiblesse relative de la liaison Si-H (318 kJ/mol) par rapport à la liaison C-H (412 kJ/mol) ou H-H (436 kJ/mol)⁷⁰ facilite grandement son activation.

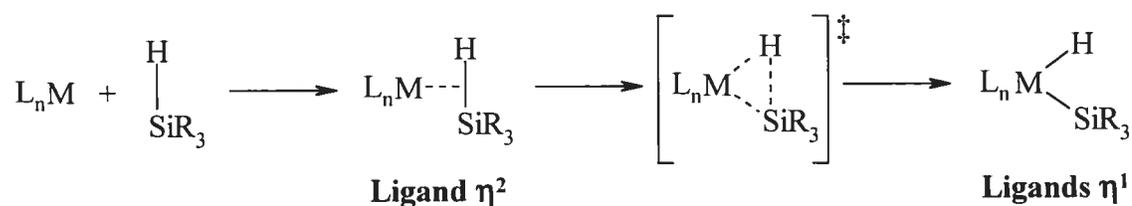


Figure 1.8 : Réaction d'un hydrosilane avec un centre métallique

L'addition d'un hydrosilane à un composé d'un MT est souvent accompagnée par l'élimination d'une petite molécule de type RH, H₂, HX ou L surtout sous forme d'un gaz entropiquement favorisé (**Figure 1.9**).

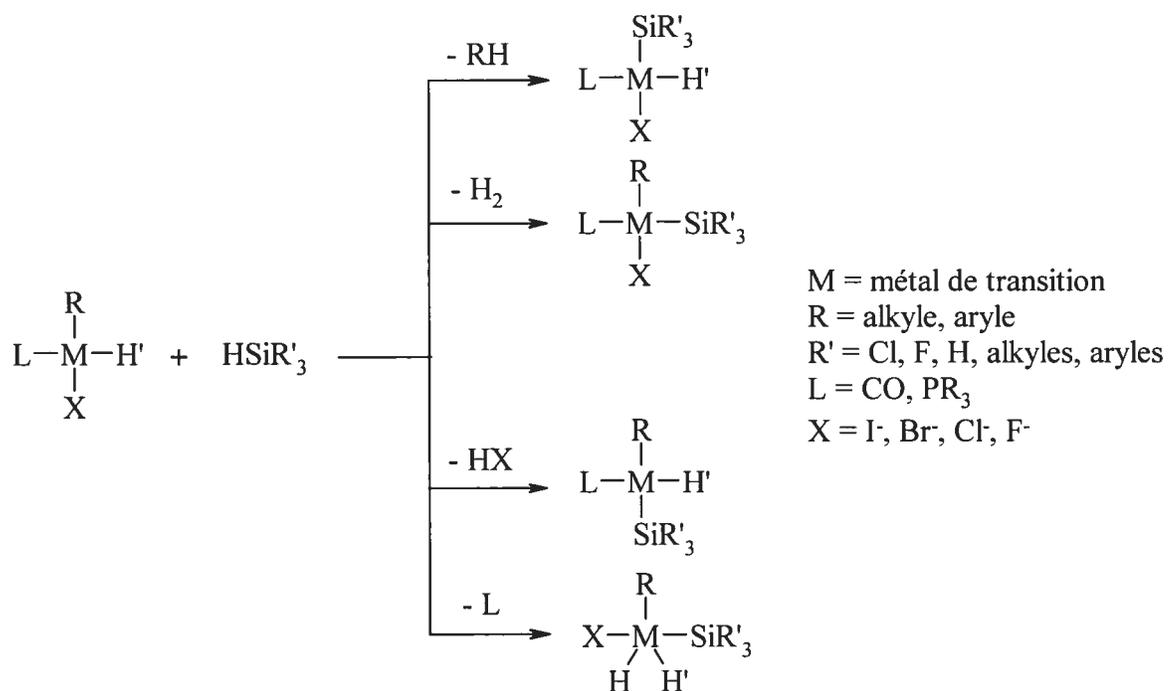
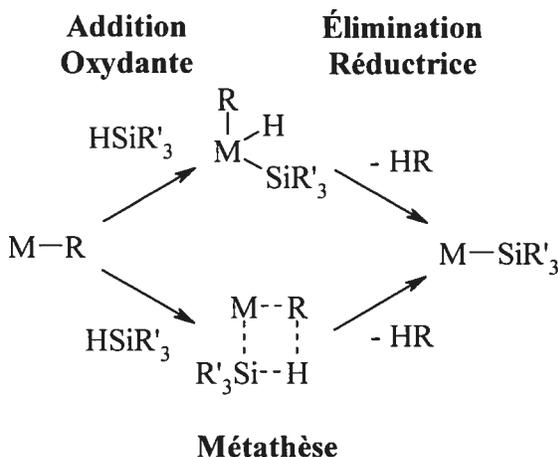


Figure 1.9 : Addition d'un hydrosilane à un composé d'un MT

Le processus peut se produire par une addition oxydante suivie d'une élimination réductrice ou par métathèse (**Figure 1.10**).



R et R' = halogénures, hydrures, alkyles, aryles

Figure 1.10 : Mécanismes d'addition d'un hydrosilane à un composé d'un MT

D'autres méthodes synthétiques peuvent être utilisées pour préparer des complexes silyles de MT. La méthode par élimination d'un sel est assez fréquente. Elle implique un halogénure de métal et un réactif silylmétallique ou un métal anionique et un halogénosilane (**Figure 1.11**).

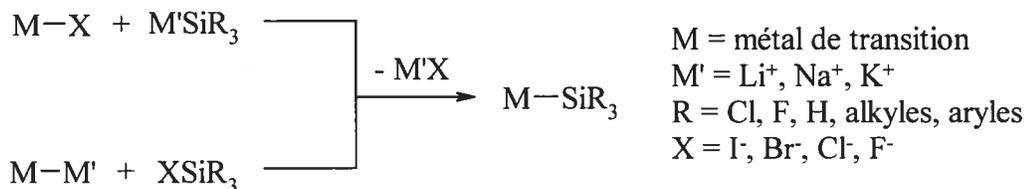


Figure 1.11 : Synthèse d'un complexe silyle d'un MT par élimination d'un sel

Les complexes silyles de MT de faibles valences peuvent être stabilisés en employant des ligands silyles substitués par des groupements électroattracteurs qui permettent d'établir une rétrodonation de type $d\pi-p\sigma^*$ entre les orbitales d pleines du métal et les orbitales 4p vides du Si. Les ligands silyles sont donc réputés être plus stabilisants selon l'ordre suivant : $\text{F}_3\text{Si}^- > \text{Cl}_3\text{Si}^- > (\text{RO})_3\text{Si}^- > \text{R}_3\text{Si}^-$ (R = alkyles, aryles). De plus, la présence de H comme substituants est souvent problématique car les fragments Si-H résiduels des ligands silyles peuvent participer à des réactions secondaires indésirables. C'est pourquoi la plupart des complexes silyles de MT sont préparés à partir d'hydrosilanes tertiaires. Des

difficultés d'ordre stérique peuvent toutefois survenir pour ces hydrosilanes plus encombrés mais la présence de substituants électroattracteurs les rend généralement plus réactifs.

Le HSiCl_3 , qui est disponible commercialement à de faibles coûts, est fréquemment utilisé à cette fin alors que le HSiF_3 requiert un équipement spécialisé pour le manipuler et les HSiX_3 ($X = \text{Br}, \text{I}$) sont plutôt instables. La RMN ^{29}Si est particulièrement pertinente pour les complexes silyles de MT mais elle n'est toujours pas employée comme méthode de caractérisation de routine. Toutefois, la présence de Cl, Br ou I comme substituants du Si augmente d'autant plus le temps de relaxation du noyau et rend ainsi son signal très large ou même indétectable.

Chapitre 2 : Complexes Silyles et Silylènes du Nickel

Ce chapitre constitue une revue complète de la littérature sur les complexes silyles et silylènes du Ni connus à ce jour (en excluant le contenu de la **Section 3.4**). Sa lecture, quoique informative, n'est toutefois pas essentielle à la compréhension de la suite de ce mémoire. Seuls les composés stables à l'état solide ou en solution ont été considérés alors que les intermédiaires de réaction ont été ignorés.

2.1 - Complexes Comportant une Liaison Nickel-Silicium

Les complexes silyles et silylènes du Ni sont très rares probablement à cause du manque de méthodes synthétiques appropriées ou de l'instabilité relative de ces composés. En effet, des recherches exhaustives de la littérature n'ont permis de trouver, à ce jour, qu'une quarantaine d'articles traitant spécifiquement du sujet. Pourtant ces composés sont particulièrement intéressants car ils sont souvent impliqués comme intermédiaires pour la catalyse du couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes et de réactions d'hydrosilylation, de silylation déshydrogénative ou de disilylation de substrats organiques insaturés.

Les δ obtenus par RMN ^{29}Si se situent actuellement entre -105 et 43 ppm pour les complexes silyles du Ni et entre 92 et 146 ppm pour les complexes silylènes du Ni. Les complexes silyles peuvent donc être facilement distingués des complexes silylènes en se basant sur les signaux des atomes de Si. Des valeurs de couplages $^2J_{\text{Si-P}}$ caractéristiques ont été rapportées pour certains composés du Ni comportant des ligands phosphines. Les valeurs de couplages $^2J_{\text{Si-P}_{\text{cis}}}$ se situent entre 16 et 42 Hz alors que les valeurs de couplages $^2J_{\text{Si-P}_{\text{trans}}}$ se situent entre 101 et 116 Hz.

La rareté des structures cristallographiques pour les complexes silyles et silylènes du Ni pourrait être attribuée à l'instabilité relative de ces composés et/ou à la difficulté d'obtenir des monocristaux adéquats pour l'analyse par diffraction des R-X. En effet, seulement 18 structures cristallographiques ont été rapportées dans la littérature pour des complexes

comportant au moins une liaison Ni-Si. Les longueurs de liaisons Ni-Si se situent actuellement entre 2,161 et 2,348 Å pour les complexes silyles du Ni et entre 2,110 et 2,216 Å pour les complexes silylènes du Ni. Strictement parlant, les données cristallographiques seraient donc moins fiables que les données spectroscopiques pour distinguer les complexes silyles des complexes silylènes car il y a un recouvrement des domaines de longueurs de liaisons Ni-Si. De plus, la sensibilité de ces composés à l'air et/ou à l'humidité rend parfois difficile la caractérisation par AE et/ou par SM.

2.2 - Complexes Silyles du Nickel Comportant un Ligand Cyclopentadiényle

Le premier complexe silyle du Ni n'a été rapporté qu'en 1967 par Jetz et Graham par réaction du complexe dimérique $[\text{CpNi}(\text{CO})_2]_2$ avec un excès de HSiCl_3 (**Figure 2.1**).⁷¹ Ce composé a été caractérisé par spectroscopie IR, SM, AE et P_{fus} .

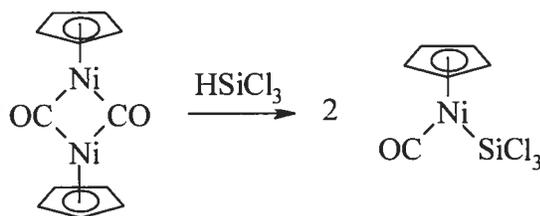


Figure 2.1 : Synthèse du $\text{CpNi}(\text{CO})\text{SiCl}_3$

Un complexe Cp analogue avec un ligand PPh_3 à la place du ligand CO a ensuite été obtenu par Glockling et McGregor en collaboration avec Schneider et Shearer de 1970 à 1973 (**Figure 2.2**).^{72,73}

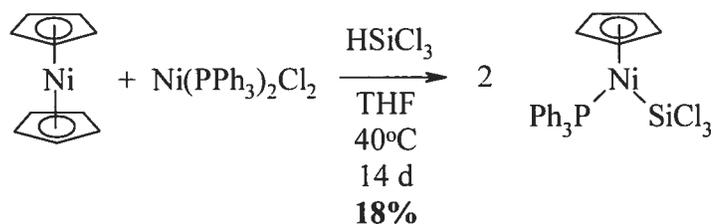


Figure 2.2 : Synthèse du $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)\text{SiCl}_3$

Un dégagement de H₂ a été observé pour cette réaction. Ce composé brun foncé est demeuré stable au contact de l'air sous forme solide alors qu'il a été lentement oxydé par l'air en solution. Des cristaux de ce complexe ont été obtenus à partir d'un mélange de PhH et de *n*Hex. Il a été caractérisé par RMN ¹H, spectroscopie IR et AE. De plus, le rendement a pu être augmenté jusqu'à 35% en substituant le Ni(PPh₃)₂Cl₂ par du PPh₃ seul. Le PPh₃ a également pu être substitué par du PEt₃ mais avec un faible rendement de 5%. Le composé brun ainsi obtenu s'est avéré être moins stable face à l'oxydation. Le complexe silylé a aussi pu être préparé de manière similaire à partir du CpNi(PPh₃)Cl préformé mais avec un rendement plus faible. La réaction du complexe Ni-SiCl₃ avec du HGeCl₃ a permis de former le composé Ni-GeCl₃ correspondant de manière irréversible. De plus, des tentatives de substitution des Cl du ligand Cl₃Si⁻ par des nucléophiles forts (RMgX, RLi, AlR₃) ont toutes mené à la décomposition du complexe avec la perte du groupement Cp. La substitution d'un seul des Cl par un groupement Et ou Ph s'est cependant avérée possible à l'aide du PbEt₄ ou du HgPh₂ comme réactifs respectifs malgré une décomposition considérable du complexe.

Ce même complexe a également été obtenu en 1974 par Kiso, Tamao et Kumada via une autre voie synthétique (**Figure 2.3**).⁷⁴

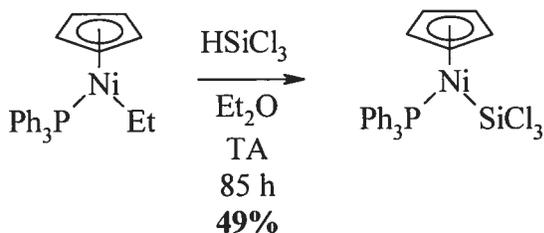


Figure 2.3 : Synthèse alternative du CpNi(PPh₃)SiCl₃

Cette réaction a produit de l'éthane mais la formation de EtSiCl₃ (21%) a également été observée par CG. Le complexe brun pâle obtenu était hygroscopique mais il est demeuré stable au contact de l'air. Il a été caractérisé par spectroscopie IR, AE et P_{fus}. Le composé a réagi avec du MeI pour former du MeSiCl₃ avec 24% de rendement et un solide brun-violet qui selon les auteurs pourrait être le complexe iodé. Les tentatives de clivage de la liaison Ni-Si avec du HCl ont toutefois mené à des réactions compliquées.

Un complexe analogue présentant un autre ligand silyle a été obtenu en 1974 par Colomer, Corriu et Meunier (**Figure 2.4**).⁷⁵ Le complexe vert foncé obtenu a été caractérisé par RMN ^1H , AE et P_{fus} .

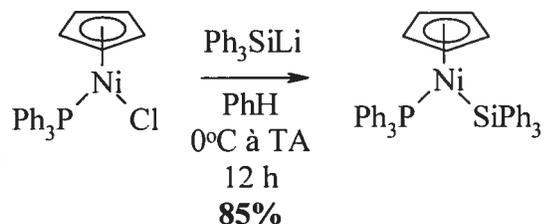


Figure 2.4 : Synthèse du $\text{CpNi(PPh}_3\text{)SiPh}_3$

En 2002, le groupe de Jutzi a obtenu le complexe silyle $\text{CpNi[Si(Cl)Cp}^*_2\text{]}$ par insertion du décaméthylsilicocène (Cp^*_2Si) dans la liaison Ni-Cl du $\text{CpNi(PPh}_3\text{)Cl}$ (**Figure 2.5**).⁷⁶

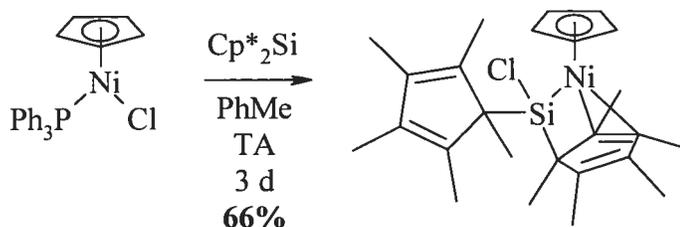


Figure 2.5 : Synthèse du $\text{CpNi[Si(Cl)Cp}^*_2\text{]}$

Une interaction π intramoléculaire a été observée à l'état solide et en solution pour le substituant Cp^* du ligand silyle coordonné au Ni à l'aide d'une liaison σ . Le complexe a été caractérisé par RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (δ : 8,7 (s) ppm), SM, AE et P_{fus} . De plus, la structure du composé à l'état solide a été déterminée par diffraction des R-X (Ni-Si : 2,2023(13) Å). Le complexe s'est avéré être inerte en présence de PMe_3 , PEt_3 , PPh_3 , THF, $t\text{BuCN}$, pyridine et CO.

2.3 - Complexes Silyles du Nickel Comportant un Ligand Arène

De 1982 à 1989, le groupe de Klabunde a travaillé à la préparation et à l'étude de la réactivité du complexe $(\eta^6\text{-PhMe})\text{Ni}(\text{SiCl}_3)_2$. Ce complexe π -arène a d'abord été synthétisé

par addition oxydante de liaisons Si-Si ou Si-H par codéposition de $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$ (20% de rendement) ou de HSiCl_3 (< 10% de rendement), de vapeurs de Ni et de PhMe à -196°C suivi d'un réchauffement lent jusqu'à TA. La production de H_2 a été observée avec le HSiCl_3 même en absence de PhMe quoique sa présence soit nécessaire à l'isolation d'un complexe stable. Le même composé peut également être obtenu par addition oxydante du HSiCl_3 (l'addition oxydante ne peut pas être effectuée à l'aide du $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$) sur du $\text{Ni}(\text{COD})_2$ en présence de PhMe (**Figure 2.6**).⁷⁷

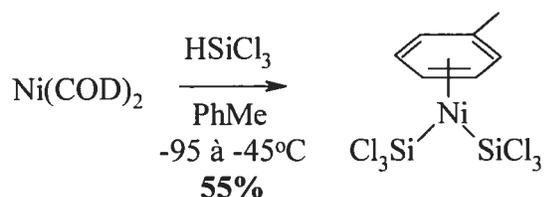


Figure 2.6 : Synthèse du $(\eta^6\text{-PhMe})\text{Ni}(\text{SiCl}_3)_2$

Au moins un ligand COD a été réduit en cyclooctène (50% du COD) ou en dérivés silylés au cours de la réaction. Le complexe jaune-orange obtenu était modérément sensible à l'air et il se décomposait lentement en une substance blanche même à l'état solide sous azote à TA. Le composé était soluble dans la plupart des solvants organiques et il se décomposait en Ni métallique, en PhMe et en Si_2Cl_6 lorsque chauffé à 50°C . Il a été caractérisé par RMN ^1H , spectroscopie IR, SM, AE et P_{fus} . L'addition oxydante de la liaison Si-Cl du SiCl_4 peut également être effectuée sur des atomes de Ni suivie d'une réaction de disproportionation pour générer le complexe arène et du NiCl_2 .⁷⁸

Le ligand Cl_3Si^- conférerait une relativement bonne stabilité thermique au composé en permettant de la rétrodonation de type $d\pi\text{-}p\sigma^*$ alors que le ligand PhMe très labile a pu être substitué quantitativement par un excès de COD,⁷⁷ de PhH,^{77,79} de CO,^{80,81} d'une variété d'autres arènes,⁸² de phosphines, de phosphites et de dérivés de la pyridine.⁸³ Ces réactions de substitution se sont avérées être réversibles dans le cas du COD, du CO, du PhH et des autres arènes. La caractérisation de ces dérivés a généralement été effectuée par RMN ^1H (également par RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ lorsque pertinentes), spectroscopie IR, SM, AE et P_{fus} . Seulement deux structures cristallographiques ont été obtenues pour ces complexes bis(silyles) du Ni : soit la structure du $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{SiCl}_3)_2$ ⁸¹ (cristaux incolores

obtenus par sublimation) qui adopte une géométrie bipyramidale à base triangulaire légèrement déformée (Ni-Si : 2,283(3) et 2,289(3) Å) et la structure du *cis*-(collidine)₂Ni(SiCl₃)₂⁸³ (cristaux rouges obtenus d'un mélange de DCM et de *n*-pentane à 0°C pendant une semaine) qui adopte une géométrie plan-carrée légèrement déformée selon une conformation *cis* (Ni-Si : 2,195(1) et 2,208(1) Å). Le complexe analogue avec un ligand F₃Si⁻ à la place du ligand Cl₃Si⁻ a également été préparé par addition oxydante du F₃SiSiF₃ en présence de vapeurs de Ni et de PhMe.⁸⁰

Une voie synthétique alternative a été développée pour obtenir ces complexes bis(silyles) (**Figure 2.7**).^{78,79}

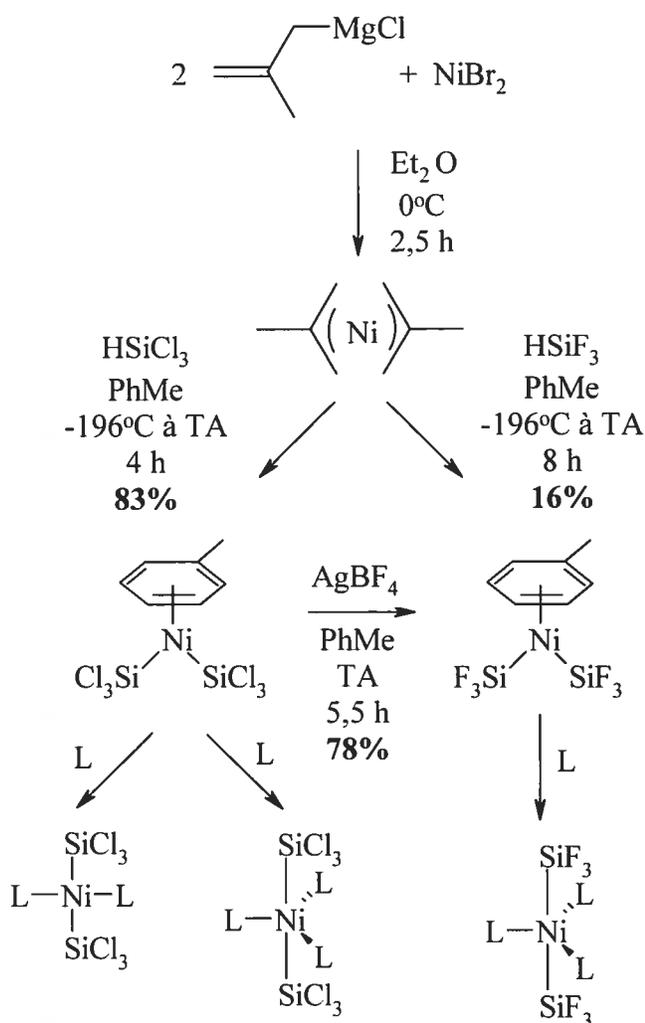


Figure 2.7 : Synthèse alternative des complexes $(\eta^6\text{-PhMe})\text{Ni}(\text{SiX}_3)_2$ (X = Cl, F)

Cette procédure faisant intervenir des techniques plus conventionnelles a grandement facilité l'obtention de ces composés par rapport aux méthodes employant des vapeurs ou des atomes de Ni.⁷⁷ La réaction du HSiCl_3 ou du HSiF_3 avec le $(2\text{-Me-Allyl})_2\text{Ni}$ a généré du 2-méthylpropène pour produire du $\text{Ni}(\text{SiCl}_3)_2$ ou du $\text{Ni}(\text{SiF}_3)_2$ respectivement. Le complexe arène correspondant a ensuite été obtenu en présence de PhMe .⁸⁴ Le HSiF_3 est cependant difficile à obtenir sous forme pure (obtenu par réaction du HSiCl_3 avec du SbF_3 en présence d'une quantité catalytique de SbCl_5 à TA pendant 3 h puis purifié par distillation fractionnée).⁸⁴ Heureusement, le AgBF_4 peut agir comme agent fluorinant doux pour ces composés sensibles.⁸³ Cette réaction de fluorination est accompagnée d'une évolution de BF_3 et par la précipitation de AgCl . Le complexe possédant deux ligands F_3Si^- s'est avéré être plutôt stable et a même pu être sublimé. De plus, la présence de noyaux de F a permis de caractériser le $(\eta^6\text{-PhMe})\text{Ni}(\text{SiF}_3)_2$ par RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (δ : 74,0 (s ; $^1J_{\text{F-Si}}$ 189 Hz) ppm).

La substitution du ligand PhMe par divers ligands neutres a mené à la formation de complexes de géométrie plan-carrée (complexes à 16 électrons avec 2 L et 2 X_3Si^- en position *trans*) ou bipyramidale à base triangulaire (complexes à 18 électrons avec 3 L aux sites équatoriaux et 2 X_3Si^- aux sites axiaux) selon les propriétés stériques et électroniques des ligands. En effet, des ligands plus encombrants (ligands phosphorés avec un angle de cône supérieur à 120° et pyridines substituées aux positions *ortho*) combinés à des ligands Cl_3Si^- ont induit la formation de complexes de coordination 4 alors que des ligands moins encombrants (ligands phosphorés avec un angle de cône inférieur à 120° , pyridines sans groupement substituant aux positions *ortho* et CO) combinés à des ligands Cl_3Si^- ou F_3Si^- ont induit la formation de complexes de coordination 5.⁸³ Ces complexes ont été caractérisés par RMN, spectroscopie IR, SM, AE et P_{fus} . La réaction du $(2\text{-Me-Allyl})_2\text{Ni}$ avec du SiCl_4 n'a permis d'obtenir que le dimère du Cl^- de $(2\text{-Me-Allyl})_2\text{Ni}$ (**Figure 2.8**).⁷⁸

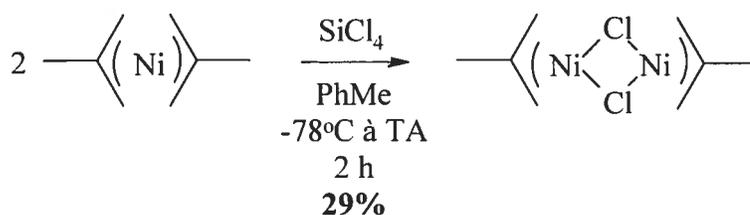


Figure 2.8 : Réaction du $(2\text{-Me-Allyl})_2\text{Ni}$ avec du SiCl_4

La réaction du complexe arène avec des halogénures d'ammonium a amené la formation de dimères anioniques du Ni avec des ligands halogénures pontants par déplacement du ligand arène (**Figure 2.9**).⁸⁴

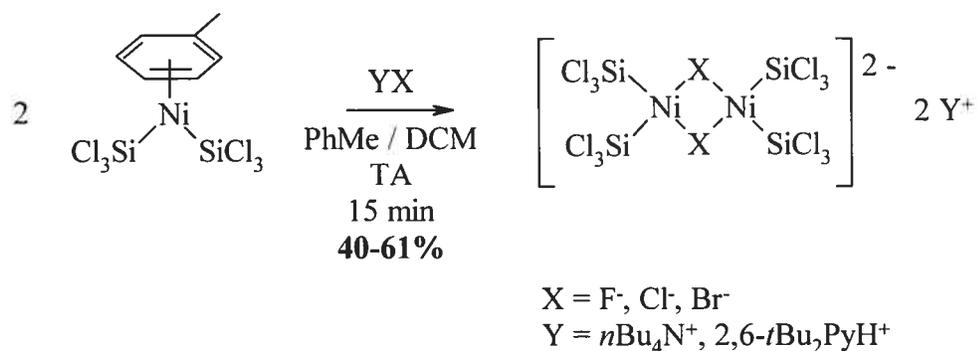


Figure 2.9 : Réaction du (η^6 -PhMe)Ni(SiCl₃)₂ avec des halogénures d'ammonium

Les composés rouges et instables obtenus ont été caractérisés par RMN ¹³C{¹H}, spectroscopie IR, SM, AE et P_{fus}. De plus, la structure du composé [(μ -Cl₂)Ni₂(SiCl₃)₄][2,6-*t*Bu₂PyH]₂ (cristaux rouge foncé obtenus à partir d'un mélange de DCM et de *n*-pentane à 0°C pendant une semaine) qui adopte une géométrie plan-carrée presque parfaite à l'état solide (Ni-Si : 2,161(3) et 2,181(3) Å) a été obtenue par diffraction des R-X.

Le complexe arène s'est également avéré être un catalyseur homogène très actif pour l'isomérisation du 1-butène en solution dans du PhMe ou du PhBr.⁸⁵ Il a été trouvé que l'isomérisation est généralement du premier ordre par rapport au 1-butène et au complexe du Ni. La vitesse de réaction en solution dans du PhMe augmente avec la concentration de 1-butène pour des ratios 1-butène/Ni inférieur à 100 et elle diminue pour des ratios plus élevés à cause de la décomposition induite du complexe de Ni. Cette diminution de la vitesse de réaction n'a pas été observée en solution dans du PhBr. Le ratio de l'isomère *cis* du 2-butène obtenu de la réaction par rapport à l'isomère *trans* s'est également avéré être dépendant du solvant employé. Ceci semble indiquer une participation importante du solvant dans le mécanisme du cycle catalytique. L'activité catalytique observée est plus importante avec des ligands Cl₃Si⁻ qu'avec des ligands F₃Si⁻. La réaction de l'éthylène avec le (η^6 -PhMe)Ni(SiCl₃)₂ a amené la formation de CH₂=CHSiCl₃ et de EtSiCl₃. Un mécanisme impliquant la formation d'un intermédiaire Ni-H généré par insertion du 1-

butène dans une liaison Ni-SiCl₃ suivie de l'élimination d'un H en position β a également été proposé.

2.4 - Complexes du Nickel Comportant un Ligand Silyle Multidentate

Entre 1974 et 1975, Cheng et Liu ont travaillé sur des composés chélates du Ni avec des atomes de Si comme électrodonneurs σ .^{86,87} Ils ont trouvé que la réaction de l'espèce dimérique diradicalaire $\cdot\text{SiF}_2\text{SiF}_2\cdot$ avec du $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ permet d'obtenir un cycle à 4 de type tétrafluorodisilacyclobutène substitué par un groupement $t\text{Bu}$ (le 3-*tert*-butyl-1,1,2,2-tétrafluoro-1,2-disilacyclobutène). La faiblesse relative de la liaison Si-Si (226 kJ/mol) par comparaison avec la liaison C-C (348 kJ/mol),⁷⁰ la tension de cycle et l'effet électroattracteur des atomes de F de ce produit permettent la formation d'un composé chélate par addition oxydante sur du Ni(CO)₄ impliquant le clivage de la liaison Si-Si via l'établissement d'une rétroliaison π (**Figure 2.10**).

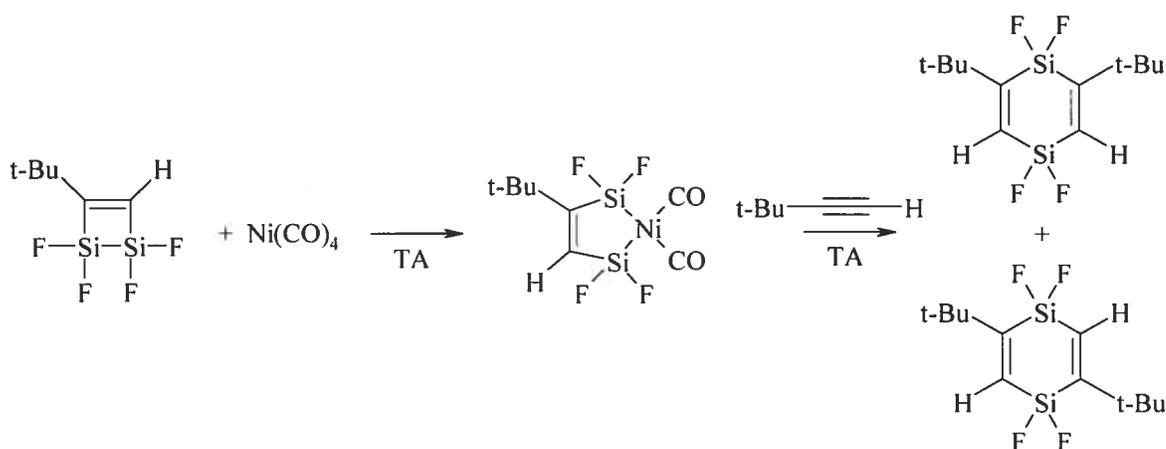


Figure 2.10 : Addition oxydante d'un tétrafluorodisilacyclobutène sur du Ni(CO)₄

Le complexe bis(silyle) obtenu prenait la forme d'un liquide brun extrêmement sensible à l'humidité qui se décomposait à 70°C et il a été caractérisé par RMN ¹H et ¹⁹F{¹H}, spectroscopie IR, SM et AE. Un complexe silyle avec quatre ligands CO aurait également été détecté par spectroscopie IR comme produit minoritaire de la réaction. La réaction de ce complexe avec du $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ a permis d'obtenir deux nouveaux composés cycliques qui n'ont pas pu être obtenus par réaction directe avec le tétrafluorodisilacyclobutène dans les

mêmes conditions. La réaction de ce complexe avec divers diènes conjugués a également mené à la formation stéréosélective de produits d'addition [1,4] via un intermédiaire (η^4 -diène)disilamétallacycle.⁸⁸

Dans un même ordre d'idée, le groupe de Ishikawa a étudié la réactivité d'un nickelsilacyclobutène au cours des années 1986 à 1989.^{89,90} L'irradiation d'une solution de 2-mésityl-2-(phényléthynyl)-1,1,1,3,3,3-hexaméthyltrisilane avec une lampe au Hg à basse pression a permis d'obtenir du 1-mésityl-3-phényl-1,2-bis(triméthylsilyl)-1-silacyclopropène qui traité avec une quantité stoechiométrique de $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$ a résulté en la formation d'un nickelsilacyclobutène (**Figure 2.11**).

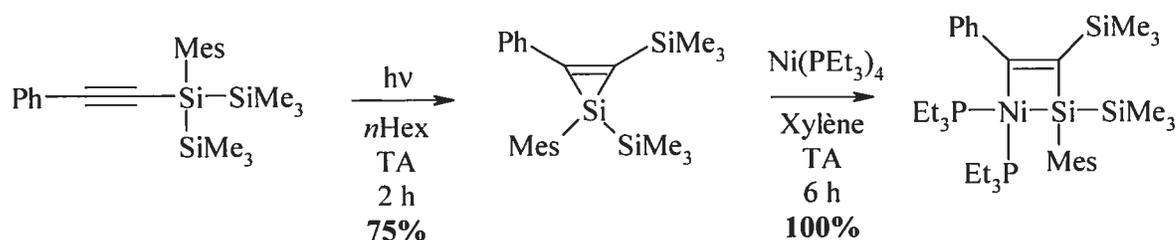


Figure 2.11 : Addition oxydante d'un silacyclopropène sur du $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$

Le complexe du $\text{Ni}(0)$ s'est inséré dans la liaison $\text{C}(\text{Ph})-\text{Si}$ du silacyclopropène et au lieu de la liaison $\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{Si}$. La réaction a également pu être effectuée dans du PhH à la place du xylène. Toutes les tentatives d'isolation du complexe nickelsilacyclobutène se sont soldées par sa décomposition mais le composé est demeuré stable en solution et a pu être entreposé sous atmosphère inerte pendant plusieurs mois sans décomposition. Le composé a été caractérisé par RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (δ : -105,4 (t ; $^2J_{\text{Si-P}}$ 2,8 Hz) ppm pour le Si lié au Ni). La réactivité de ce complexe a également été étudiée exhaustivement par thermolyse, photolyse, avec du MeOH , HCl , H_2 , Br_2 , avec des halogénures d'alkyles et des acétylènes.

Plus récemment, entre 1998 et 2002, le groupe de Ko a travaillé sur la préparation et l'étude de la réactivité de complexes bis(silyles) du Ni stables avec un unité *o*-carboranyle.⁹¹⁻⁹⁴ Un tel complexe a été obtenu par la réaction du *o*-bis(diméthylsilyl)carborane (obtenu de la réaction du $1,2\text{-Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ avec 2 éq de HSiMe_2Cl) avec du $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$ (**Figure 2.12**).

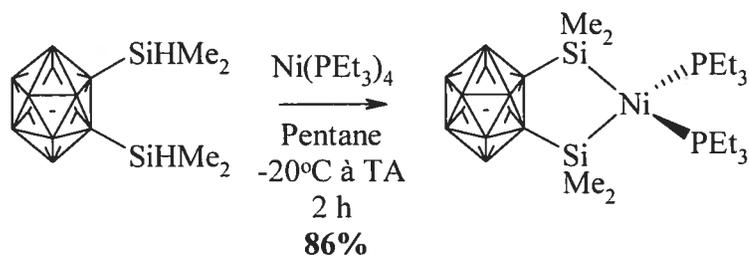


Figure 2.12 : Addition oxydante du *o*-bis(diméthylsilyl)carborane sur du Ni(PEt₃)₄

Un dégagement de H₂ a été observé pour cette réaction. Le complexe rouge foncé obtenu était sensible à l'air mais il est demeuré stable lorsque chauffé brièvement jusqu'à 100-110°C. Il était soluble dans du PhMe, du THF et du CHCl₃. La stabilité thermique inhabituelle de ce composé bis(silyle) du Ni serait attribuable aux propriétés stériques et électroniques avantageuses de l'unité carboranyle. Il a été caractérisé par RMN ¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H} et ²⁹Si{¹H} (δ : 43,19 (t ; ²J_{Si-Pcis} 40,11 Hz) ppm), SM et AE. De plus, la structure du composé (cristaux rouge foncé obtenus d'un mélange de PhMe et de *n*-pentane à -15°C pendant plusieurs jours) qui adopte une géométrie tétraédrique déformée (Ni-Si : 2,2371(9) et 2,2477(9) Å) a été obtenue par diffraction des R-X. Ce complexe a agi comme catalyseur (0,03 éq) pour la disilylation d'alcynes en présence du *o*-bis(diméthylsilyl)carborane (1 éq) dans du PhMe à 25°C pendant 6 h selon un mécanisme proposé. Il a également permis la disilylation stoechiométrique d'alcènes dans du PhMe à 80°C pendant 12 h selon un mécanisme proposé. Le complexe du Ni a aussi permis de catalyser la silylation double de composés carbonyles et nitriles.

Entre 1999 et 2004, le groupe de Tanaka a travaillé sur la préparation et l'étude de la réactivité de complexes bis(silyles) du Ni à partir d'un ligand disilyle analogue à celui du groupe de J. Ko.^{95,96} En effet, le premier complexe silyle du Ni(IV) a été obtenu de la réaction du 1,2-disilylbenzène avec du Ni(dmpe)₂ (**Figure 2.13**). Des signaux de RMN ³¹P{¹H} correspondants au Ni(dmpe)₂ de départ, à du dmpe libre, au complexe dimérique silylnickel(II), au complexe monomérique silylnickel(II) et au complexe silylnickel(IV) ont été observés après 5 h de réaction du 1,2-disilylbenzène (2 éq) avec du Ni(dmpe)₂ dans du C₆D₆ à 80°C alors que seuls les signaux correspondants au complexe silylnickel(IV) et à du dmpe libre ont été observés après 66 h de réaction.

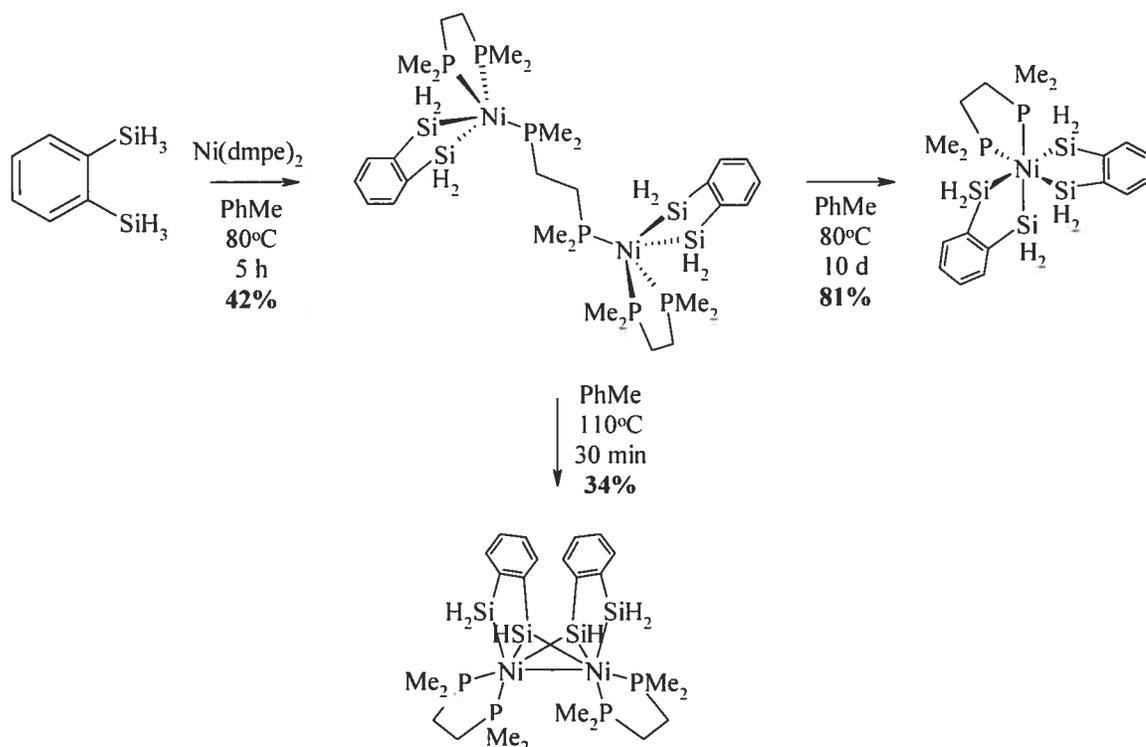


Figure 2.13 : Addition oxydante du 1,2-disilylbenzène sur du Ni(dmpe)₂

Le complexe silylnickel(IV) a été isolé avec 81% de rendement par réaction du 1,2-disilylbenzène (2 éq) avec du Ni(dmpe)₂ dans du PhMe à 80°C pendant 10 d. Le composé blanc a été caractérisé par RMN ¹H, ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} et ²⁹Si{¹H} (δ : 4,62 (t ; ²J_{Si-P} 18 Hz) ; -0,35 (dd ; ²J_{Si-Ptrans} 116 / ²J_{Si-Pcis} 20 Hz) ppm), spectroscopie IR, SM et AE. De plus, la structure du composé (cristaux incolores obtenus par refroidissement d'une solution saturée dans du PhH chaud) qui adopte une géométrie octaédrique (Ni-Si : 2,2522(7) Å au site équatorial et 2,2900(9) Å au site axial à cause de l'influence *trans* relatif du Si par rapport au P) a été obtenue par diffraction des R-X.

Le complexe dimérique silylnickel(II) a été isolé avec 42% de rendement par réaction du 1,2-disilylbenzène (1,5 éq) avec du Ni(dmpe)₂ dans du PhMe à 80°C pendant 5 h. Le composé jaune pâle a été caractérisé par RMN ¹H, ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} et ²⁹Si{¹H} (δ : -7,7 (t ; ²J_{Si-P} 35 Hz) ppm), spectroscopie IR, SM et AE. De plus, la structure du composé (cristaux jaune pâle obtenus par refroidissement du mélange réactionnel jusqu'à TA) qui adopte une géométrie pyramidale à base carrée autour des atomes de Ni (Ni-Si : 2,247(3) et 2,255(3) Å) a été obtenue par diffraction des R-X.

En chauffant le complexe dimérique (jaune pâle) dans du PhMe à 110°C pendant 30 min, un complexe dinucléaire de type (μ -silylène)(silyl)nickel (orange) a pu être isolé avec 34% de rendement. Le complexe du nickel(III) obtenu a été caractérisé par spectroscopie IR, AE et P_{fus} . De plus, la structure du composé (cristaux orange obtenus par refroidissement jusqu'à TA d'une solution saturée dans du PhH chaud) a été déterminée par diffraction des R-X (Ni-Si : 2,210(1) Å pour les ligands silylènes pontants et 2,304(1) Å pour les ligands silyles). Un complexe dinucléaire analogue a également été obtenu par réaction du Ni(depe)(PEt₃)₂ (obtenu du Ni(PEt₃)₄ et du depe) avec du 1,2-disilylbenzène (1 éq) (**Figure 2.14**).

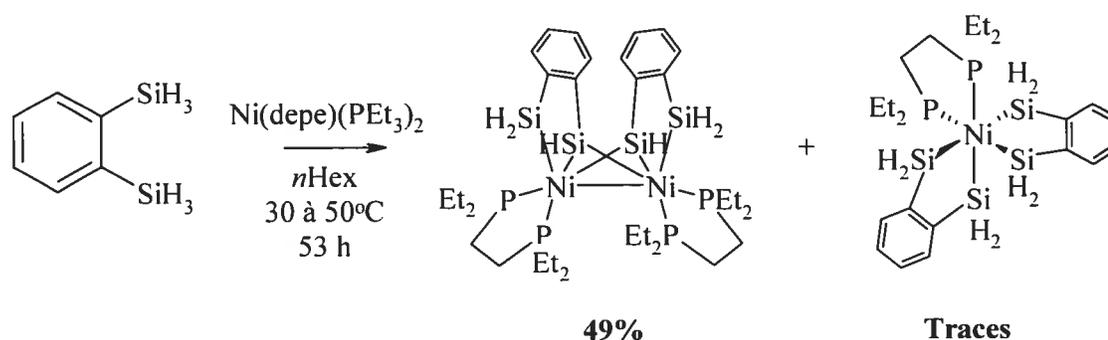


Figure 2.14 : Addition oxydante du 1,2-disilylbenzène sur du Ni(depe)(PEt₃)₂

Un faible dégagement de H₂ a été observé pour cette réaction. Le spectre de RMN ²⁹Si{¹H} du produit brute a montré la présence du complexe de type tétrakis(silyl)nickel(IV) (δ : 3,03 (t ; ²J_{Si-P} 16 Hz) ; -2,11 (dd ; ²J_{Si-Ptrans} 101 / ²J_{Si-Pcis} 20 Hz) ppm). Le complexe orange obtenu a été caractérisé par RMN ³¹P{¹H} et ²⁹Si{¹H} à l'état solide, RMN (-40°C) ³¹P{¹H} et ²⁹Si{¹H} (δ : 92,2 (quasi dt ; SiH) ; -52,0 (ddd ; SiH₂) ppm), spectroscopie IR, AE et P_{fus} . De plus, la structure du composé a été déterminée par diffraction des R-X (Ni-Si : 2,2098(6) Å pour les ligands silylènes pontants et 2,2976(6) Å pour les ligands silyles).

Un autre complexe a été obtenu par réaction du Ni(dmpe)₂ avec du 1-(diméthylsilyl)-2-silylbenzène (2 éq) (**Figure 2.15**).

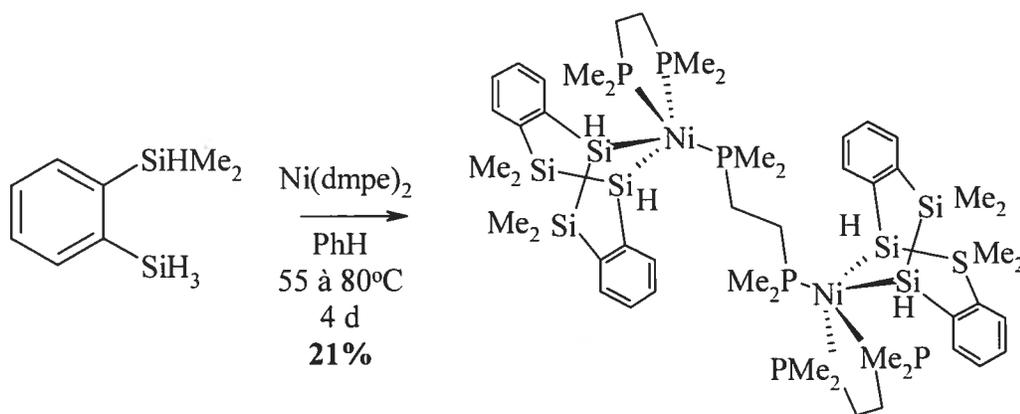


Figure 2.15 : Addition oxydante du 1-(diméthylsilyl)-2-silylbenzène sur du Ni(dmpe)₂

Le complexe jaune obtenu était pratiquement insoluble dans du PhH. Il a été caractérisé par spectroscopie IR, AE et P_{fus} . De plus, la structure du composé qui adopte une géométrie pyramidale à base carrée autour des atomes de Ni (Ni-Si : 2,257(2) et 2,263(2) Å) a été obtenue par diffraction des R-X. On remarque également la formation de liaisons Si-Si par déshydrocouplages.

Dans un même ordre d'idée, un complexe bis(silyl)[η^2 -(Si-H)]nickel a été obtenu de la réaction du bis(2-silylphénylsilane)silane avec du Ni(depe)(PEt₃)₂ (**Figure 2.16**).⁹⁷

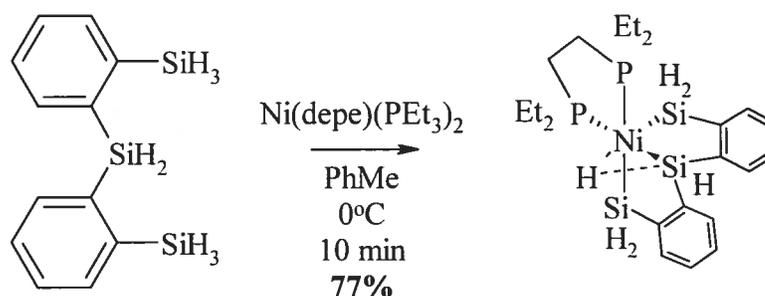


Figure 2.16 : Addition oxydante du bis(2-silylphénylsilane)silane sur du Ni(depe)(PEt₃)₂

Le composé jaune pâle a été caractérisé par RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (20°C) (δ : 34,4 (t ; $^2J_{\text{Si-P}}$ 40 Hz ; η^2 -HSiH) ; -2,3 (t ; $^2J_{\text{Si-P}}$ 22 Hz ; SiH₂) ppm) et ^{29}Si (20°C) (δ : 34,4 (dt ; $^1J_{\text{Si-H}}$ 173 / $^2J_{\text{Si-P}}$ 40 Hz ; η^2 -HSiH) ; -2,3 (sext ; $^1J_{\text{Si-H}}$ 80 / $^2J_{\text{Si-P}}$ 22 Hz ; SiH₂) ppm), spectroscopie IR et AE. De plus, la structure du composé (cristaux brun pâle obtenus par recristallisation d'une solution de PhMe à -30°C après plusieurs jours) qui adopte une

géométrie bipyramidale à base triangulaire déformée (Ni-Si : 2,2445(6) et 2,2552(6) Å dans le cas des fragments SiH₂ et 2,3480(8) Å dans le cas du fragment (η²-HSiH) ; Ni-H : 1,47(3) Å ; Si-H : 1,75(3) Å) a été obtenue par diffraction des R-X. Les spectres de RMN ¹H, ²⁹Si{¹H} et ²⁹Si de ce complexe à 20°C ont indiqué un phénomène d'échange rapide de 5 des 6 H des Si du ligand alors que ce processus semble avoir été gelé à -80°C. Le spectre IR à l'état solide a également montré une large bande d'absorption à 1600 cm⁻¹ qui peut être assignée au fragment Ni...H...Si alors qu'elle était absente en solution. Le composé existerait donc sous la forme d'un complexe tris(silyl)(hydrido)nickel(IV) en solution à basse température. Il s'agirait à la fois du premier exemple d'hydruure de Ni(IV) (en solution à basse température) et de complexe η²-(Si-H)Ni (à l'état solide) connu à ce jour.

2.5 - Complexes du Nickel Comportant un Ligand Silyle Monodentate

Le deuxième complexe comportant une liaison Ni-Si a été obtenu en 1968 par Kruck, Job et Klose par réaction du LiSiPh₃ avec du Ni(CO)₄ (**Figure 2.17**).⁹⁸ Ce ligand fortement électrodonneur σ et isoélectronique au ligand PPh₃ permet également la rétrodonation π grâce aux orbitales 4p vides du Si et à ses groupements électroattracteurs. Ce ligand est obtenu facilement par réduction du Ph₃SiSiPh₃ avec du Li.

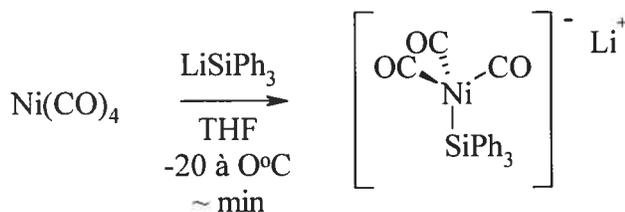


Figure 2.17 : Synthèse du Li[Ni(CO)₃SiPh₃]

Une forte évolution de CO a été observée pour cette réaction. Du Li[Ni(CO)₃SiPh₃].(THF)₂ sous forme d'aiguilles jaune pâle instables à l'air a été précipité de la solution orangée à l'aide de *n*Hex. Ce composé était soluble dans l'eau et dans les solvants organiques polaires, moins soluble dans du PhH et insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques. La surprenante stabilité de l'anion dans l'eau a permis de précipiter le complexe par échange du cation Li⁺ par le cation encombrant et univalent Me₄N⁺. La caractérisation de ces

complexes diamagnétiques et de géométrie tétraédrique déformée a été effectuée par spectroscopie IR, P_{fus} et des mesures de conductivité.

Des composés similaires ont été obtenus en 1978 par Uhlig, Hipler et Müller par la réaction du $KSiPh_3/THF$ ou du $NaSiPh_3/DME$ avec du $Ni(COD)_2$ pour l'obtention des complexes $K_3[Ni(SiPh_3)_3] \cdot (THF)_3$, caractérisé par RMN 1H et $^{29}Si\{^1H\}$ (δ : 29,50 (s) ppm), ou $Na_2[Ni(SiPh_3)_2] \cdot (DME)_4$ respectivement.⁹⁹ Ils ont été caractérisés par AE.

De 1972 à 1974, le groupe de Kumada a travaillé sur la préparation et la réactivité de complexes de type bis(silyl)bipyridylnickel(II).^{74,100-102} Ces complexes ont été obtenus lors d'études sur l'hydrosilylation d'oléfines par des complexes du Ni. La réaction du $Ni(bipy)Et_2$ (ou $Ni(bipy)Me_2$ mais avec un rendement un peu plus faible) avec du $HSiCl_3$ ou du $HSiMeCl_2$ a permis d'obtenir du $Ni(bipy)(SiCl_3)_2$ ou du $Ni(bipy)(SiMeCl_2)_2$ respectivement (**Figure 2.18**).

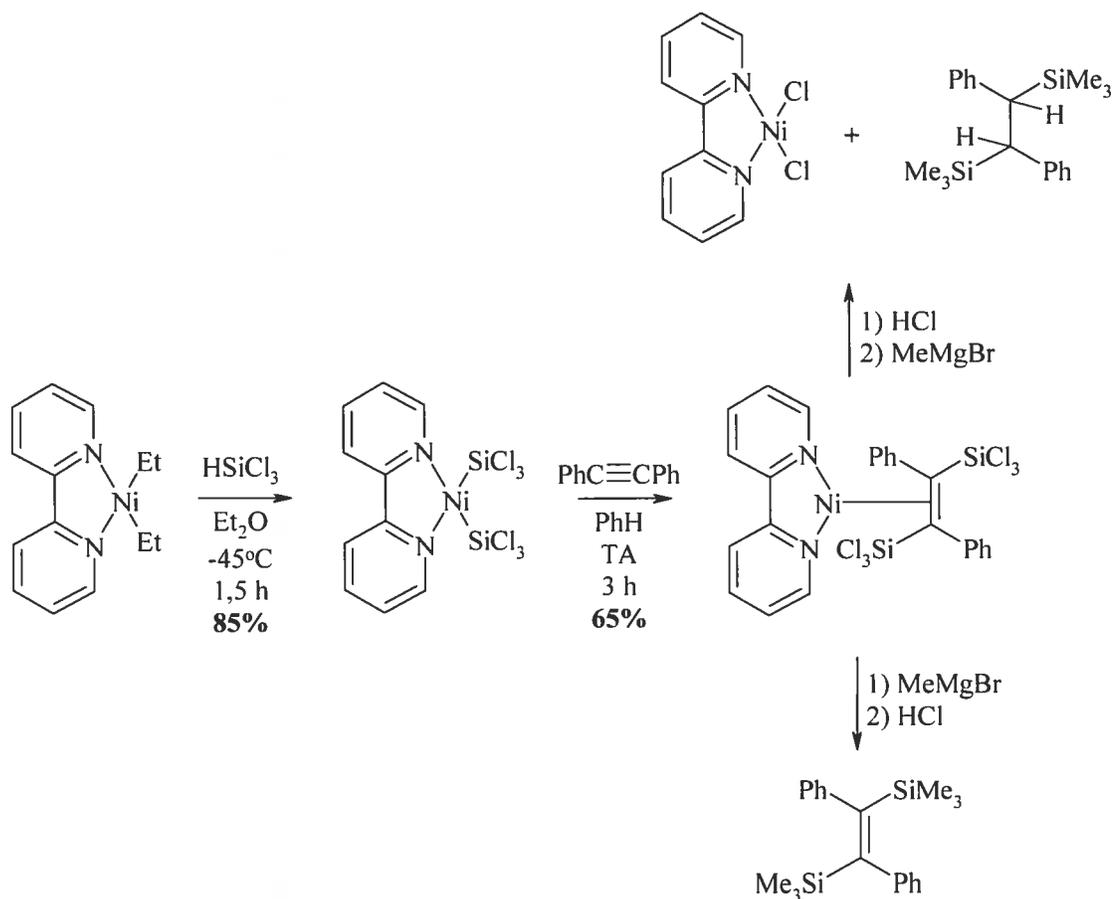


Figure 2.18 : Synthèse du $Ni(bipy)(SiCl_3)_2$

Une évolution d'un éq de H₂ a été observée par SM pour cette réaction. La formation de EtSiCl₃ a également été observée par CG. Un dégagement d'éthane est également suspecté sans avoir pu être détecté. Les complexes jaune-bruns formés étaient stables sous atmosphère inerte mais ils se décomposaient spontanément à l'air pour produire une substance verte, possiblement du Ni(bipy)Cl₂. Le complexe avec les ligands Cl₃Si⁻ était insoluble dans la plupart des solvants organiques et se décomposait instantanément en présence de solvants protiques. Il a été caractérisé par spectroscopie IR, AE et P_{fus}. Le complexe obtenu a réagi avec du HCl ou du DCl pour générer du HSiCl₃ ou du DSiCl₃ respectivement tel qu'observé par spectroscopie IR d'après la présence de bandes d'absorption correspondantes à la liaison Si-H ou Si-D. Ces réactions témoignent de la présence de liaisons Ni-Si dans le complexe de départ. Le complexe bis(silyle) s'est avéré inefficace comme catalyseur pour l'hydrosilylation d'oléfines alors que le complexe diéthylé de départ était actif.

La réaction du complexe Ni(bipy)(SiCl₃)₂ avec du PhC≡CPh a produit ce qui semble être un complexe (η²-disilyloléfine)nickel(0) d'après une caractérisation par spectroscopie IR et la mesure du P_{fus}. Le produit violet obtenu était instable à l'air en solution et à l'état solide et il était légèrement soluble dans du PhH et insoluble dans du Et₂O. Aucune réaction n'a été observée après l'ajout d'un excès de PPh₃ ou de HSiCl₃ à ce complexe dans du Et₂O ou du PhH même à reflux. La force de la liaison Ni-oléfine serait attribuable à la présence des groupements Cl₃Si⁻ et Ph qui sont électroattracteurs. Les groupements Cl₃Si⁻ du ligand oléfine ont pu être méthylés à l'aide de MeMgBr (facilitant ainsi la caractérisation par RMN ¹H, spectroscopie IR et AE) puis l'ajout de HCl dilué a permis de libérer l'oléfine méthylée. De plus, seul l'isomère *trans* de l'oléfine a été observé et cela concorde avec la configuration du ligand. Des complexes analogues avec des groupements Cl₂MeSi⁻ (provenant du HSiMeCl₂), d'autres acétylènes (PhC≡CH, PhC≡CMe et *n*BuC≡C*n*Bu) ou d'autres solvants (Et₂O, THF) ont également été préparés mais avec de plus faibles rendements, des puretés inférieures et l'obtention de mélanges des isomères *cis* et *trans*. En effet, les auteurs ont trouvé que le ratio des isomères *cis/trans* tend à diminuer selon l'ordre PhC≡CMe > PhC≡CH > PhC≡CPh pour les acétylènes et selon l'ordre PhH > Et₂O > THF pour les solvants.

La réactivité de complexes communs du Ni(0) comme le Ni(PPh₃)₄ et le Ni(dppe)₂ avec divers silanes de types Ph_nSiCl_{4-n} (n = 1, 2, 3), Ph_nSiH_{4-n} (n = 1, 2, 3), HSiX₃ (X = Cl, Et) ou HSiR₂Cl (R = Ph, Me) a été étudiée en 1974 par Lappert et Speier.¹⁰³ La plupart des solides isolés de ces réactions étaient insolubles dans les solvants non-polaires et sensibles aux solvants polaires. La caractérisation basée sur la spectroscopie IR, l'AE et le comportement chimique n'a pas été suffisante pour déterminer la structure de la plupart de ces complexes de manière satisfaisante.

La réaction du Ni(PPh₃)₄ avec les chlorosilanes de type Ph_nSiCl_{4-n} (n = 1, 2, 3) dans du PhH entre 25 et 60°C n'a permis d'obtenir qu'un mélange de produits verts dont l'oligomère [Ni(PPh₃)₂Cl]_n. La réaction de ce même complexe du Ni(0) avec les hydrosilanes de type Ph_nSiH_{4-n} (n = 1, 2, 3) dans du PhH entre 25 et 60°C n'a permis d'obtenir que des complexes verts (dans le cas du Ph₃SiH et du Ph₂SiH₂) ou rouges (dans le cas du PhSiH₃) et d'observer un dégagement gazeux de H₂. Selon les auteurs, ces composés pyrophoriques pourraient être des complexes du Ni(II) tétraédriques et paramagnétiques de type Ni(PPh₃)₂(SiH_nPh_{3-n})₂ (n = 0, 1, 2). La réaction du Ni(PPh₃)₄ avec du HSiCl₃ a cependant permis d'obtenir un complexe identifiable (**Figure 2.19**).

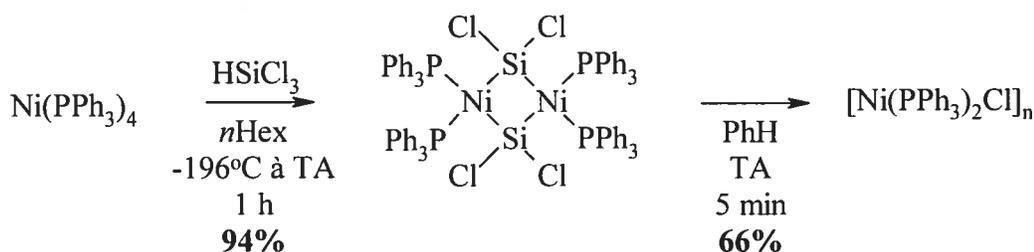


Figure 2.19 : Addition oxydante du HSiCl₃ sur du Ni(PPh₃)₄

Le réseau cristallin de ce composé silylène jaune semblait être très sensible et la dissolution du solide a rapidement mené à sa décomposition par formation de [Ni(PPh₃)₂Cl]_n comme en a témoigné le changement de couleur au vert.

L'ajout de HSiCl₃ à du Ni(dppe)₂ (obtenu du Ni(COD)₂) dans des conditions douces a permis d'obtenir des complexes trichlorosiliconates (**Figure 2.20**).

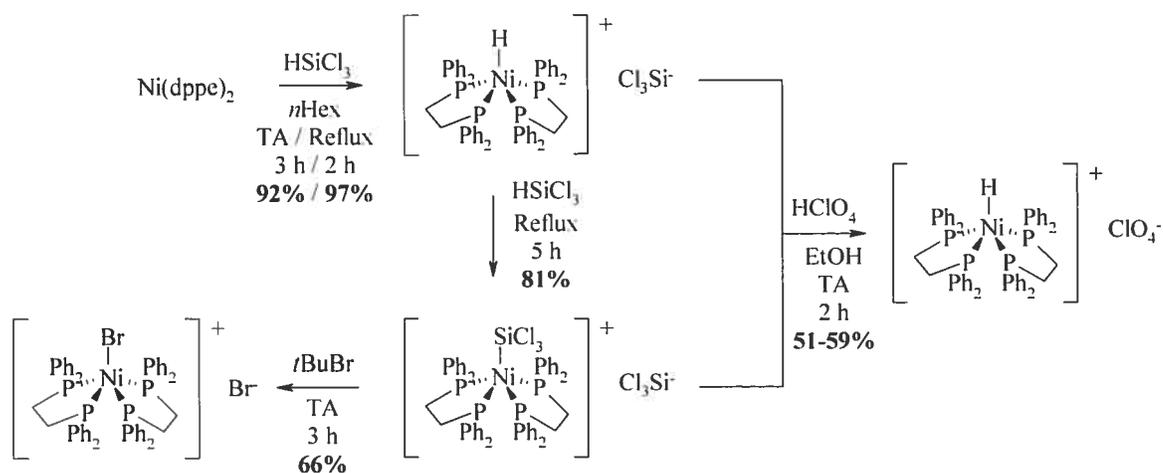


Figure 2.20 : Synthèse de complexes trichlorosilicates

Ces complexes ont pu être transformés en perchlorates par traitement avec du HClO_4 dans du EtOH . L'ajout de $t\text{BuBr}$ au complexe trichlorosilicate silylé a permis d'obtenir le complexe $[\text{Ni}(\text{dppe})_2\text{Br}]\text{Br}$ probablement accompagné du $t\text{BuSiCl}_3$ qui n'a pas été observé. L'anion Cl_3Si^- est rarement observé comme contre-ion et pourrait agir comme une bonne source de dichlorosilylène par perte d'un Cl^- .

De 1987 à 1990, le groupe de Lagow a travaillé à la synthèse de complexes F_3Si^- de métaux dont le Ni.^{104,105} Les complexes $(\eta^6\text{-PhMe})\text{Ni}(\text{SiF}_3)_2$ (complexe qui a d'abord été obtenu en 1984 par le groupe de Klabunde⁷⁸) et $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiF}_3)_2$ (également obtenu en 1989 par le groupe de Klabunde par une voie indirecte⁸³) ont d'abord été obtenus par réaction de la vapeur de métal (obtenue par un important chauffage du métal sous vide) avec des radicaux $\text{F}_3\text{Si}^\cdot$ (obtenus d'un plasma de Si_2F_6) sur une surface refroidie à l'azote liquide.¹⁰⁴ Le complexe $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiF}_3)_2$ a également été obtenu par réaction du $\text{Cd}(\text{SiF}_3)_2 \cdot \text{DME}$ avec du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3\text{Br}_2$.¹⁰⁵ Le complexe de Cd (préparé par la réaction de radicaux $\text{F}_3\text{Si}^\cdot$ avec la vapeur de métal puis par addition du DME au complexe $\text{Cd}(\text{SiF}_3)_2$ obtenu¹⁰⁴) agit ainsi comme réactif d'échange de groupements F_3Si^- (**Figure 2.21**).

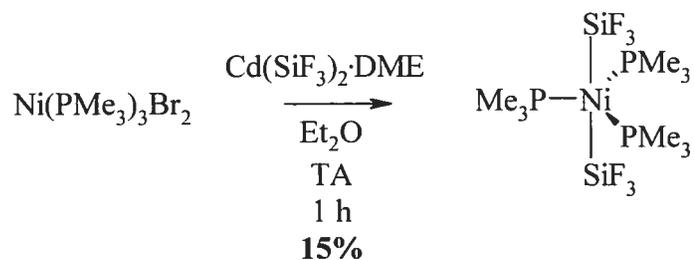


Figure 2.21 : Synthèse du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiF}_3)_2$

Ce complexe orange était relativement stable à l'air pour de courtes périodes de temps et il a pu être sublimé sous vide avec peu de décomposition. Il a été caractérisé par RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, spectroscopie IR, SM et P_{fus} . De plus, la structure de ce composé (cristaux orange foncé obtenus par sublimation sous vide) a été déterminée par diffraction des R-X (Ni-Si : 2,182(4) Å).¹⁰⁴ Le complexe adopte une géométrie bipyramidale à base triangulaire avec les ligands F_3Si^- situés aux sites axiaux et il n'est pas fluxionnel à TA. Cette « rigidité » de la structure à TA avec les ligands F_3Si^- situés aux sites axiaux pourrait être attribuable à la grande électronégativité de ces groupements ou à une interaction π impliquant les orbitales 4p vides des ligands F_3Si^- et les orbitales 3d pleines du Ni avec une symétrie appropriée. Si cette interaction est maximisée en positionnant les ligands F_3Si^- aux sites axiaux, il pourrait alors y avoir une barrière cinétique suffisante pour bloquer le comportement fluxionnel normal observé pour plusieurs complexes de cette géométrie.

En 2002, le groupe de Marciniec a travaillé à la préparation et à l'étude de la réactivité de complexes bis(silyles) du Ni(II) à partir de complexes SCN^- simples avec des phosphines comme coligands (**Figure 2.22**).¹⁰⁶

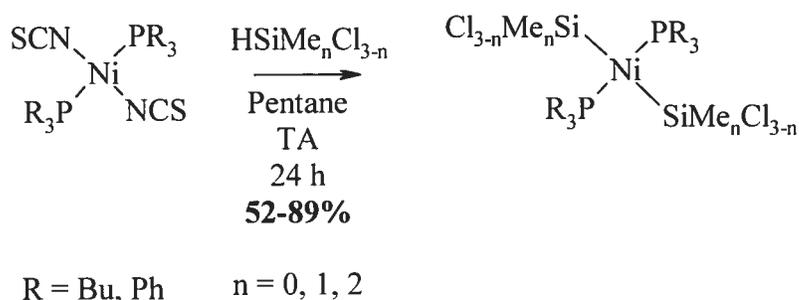


Figure 2.22 : Synthèse de complexes $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2(\text{SiMe}_n\text{Cl}_{3-n})_2$ (R = Bu, Ph ; n = 0, 1, 2)

Les ligands SCN^- des complexes de départ se sont avérés être très labiles et ils ont interagi avec les chlorohydrosilanes en question pour obtenir les complexes bis(silyles) correspondants avec la libération de HNCS . La vitesse et le rendement des réactions augmentaient selon l'ordre : $\text{HSiMe}_2\text{Cl} < \text{HSiMeCl}_2 < \text{HSiCl}_3$. Des tentatives de préparation de complexes analogues à l'aide d'hydrosilanes ne contenant pas d'halogène (HSi(OEt)_3 , HSiMe_2Ph et HSiMePh_2) ont toutes échoué. Il s'agit des premiers complexes contenant une liaison Ni-Si avec au moins un groupement alkyle (méthyle) sur le Si à avoir été synthétisés et caractérisés. Les complexes orangés de départ solubles dans les solvants organiques sont ainsi devenus des complexes bleus insolubles (probablement sous forme d'un oligomère) dans du PhH et peu solubles dans du CHCl_3 et du DCM (solution rose-rouge car probablement en équilibre entre la forme oligomérique et monomérique). Ces complexes ont été caractérisés par RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (δ : -11,583 (s) ppm pour R = Bu et n = 1), spectroscopie IR et AE. Les complexes silyles obtenus semblaient participer à la formation de produits d'oligomérisation en solution d'après l'apparition de nouveaux signaux par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$.

La décomposition des complexes bleus avec du HCl suivie de l'extraction des produits avec du PhMe puis de l'analyse de la fraction organique par CG/SM a permis de détecter la formation de l'hydrosilane et du complexe Ni-Cl jaune correspondant. La dissolution complète du précipité ainsi qu'un changement de couleur au rouge ont été observés en barbotant de l'éthylène dans une suspension de complexe bis(silyle) dans du PhH. L'analyse du mélange réactionnel par CG/SM a permis d'observer la formation de $\text{CH}_2=\text{CHSiMeCl}_2$ par insertion de l'éthylène dans une liaison Ni-Si suivie de l'élimination du silane. L'analyse du résidu huileux rouge dense obtenu par RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ après évaporation des produits volatiles sous vide a permis de détecter la présence de polyéthylène et de ce qui semblent être des composés oligomériques de type $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}]_n$.

2.6 - Complexes Silylènes du Nickel

Le premier complexe silylène du Ni(0) a été rapporté en 1994 par Denk, Hayashi et West.¹⁰⁷ Contrairement à la plupart des complexes silylènes, aucune stabilisation

additionnelle provenant d'une base de Lewis coordonnée au Si n'a été nécessaire à sa formation. Ce complexe a été obtenu par la substitution de CO du $\text{Ni}(\text{CO})_4$ par un silylène stable (**Figure 2.23**).

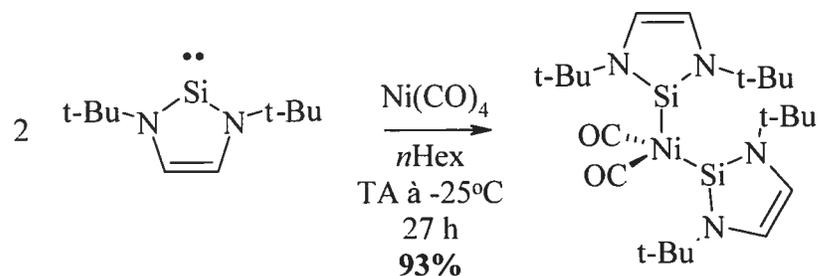


Figure 2.23 : Réaction d'un silylène stable avec du $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Une évolution de CO a été observée lors de cette réaction. Le complexe bis(silylène) obtenu était hautement sensible à l'air et à l'humidité mais il était thermiquement plutôt stable. La monosubstitution du $\text{Ni}(\text{CO})_4$ n'a pas pu être effectuée en changeant les conditions réactionnelles. Le complexe a été caractérisé par RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (δ : 97,5 (s) ppm), spectroscopie IR et P_{fus} . De plus, la structure du composé (cristaux obtenus par précipitation dans du $n\text{Hex}$ à -25°C) qui adopte une géométrie tétraédrique légèrement déformée (Ni-Si : 2,207(2) et 2,216(2) Å) a été déterminée par diffraction des R-X. La longueur des liaisons Ni-Si de ce composé est plus courte de 0,10-0,15 Å par rapport à la plupart des complexes silylènes du Fe, Cr et Mn. Une étude théorique prévoyait une longueur de liaison Ni-Si d'environ 2,29 Å pour des complexes silylènes.¹⁰⁸

Dans un même ordre d'idée, la substitution de COD du $\text{Ni}(\text{COD})_2$ a ensuite été effectuée par le même silylène insaturé ainsi que sa version saturée (**Figures 2.24 et 2.25**).¹⁰⁹

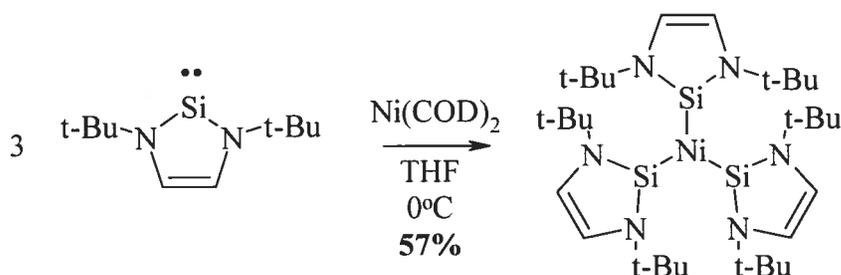


Figure 2.24 : Réaction d'un silylène insaturé avec du $\text{Ni}(\text{COD})_2$

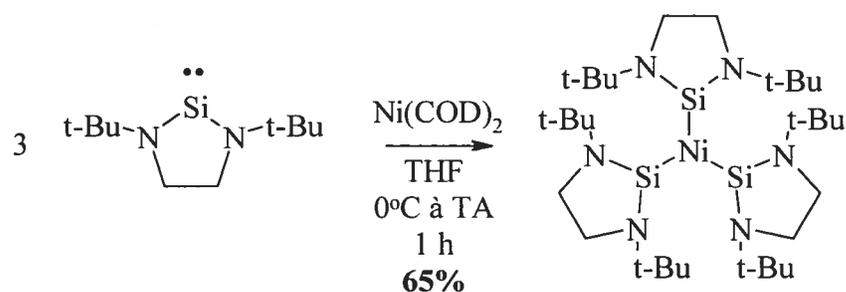


Figure 2.25 : Réaction d'un silylène saturé avec du $\text{Ni}(\text{COD})_2$

Deux complexes trigonaux tris(silylènes) du Ni ont ainsi été obtenus grâce aux contraintes stériques générées par les ligands employés qui préviennent la tétrasubstitution du centre métallique. Les complexes ont été caractérisés par RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (δ : 110,6 (s) ppm pour le complexe avec les ligands silylènes insaturés ; 144,6 (s) ppm pour le complexe avec les ligands silylènes saturés). De plus, la structure des composés (cristaux obtenus par recristallisation de solutions saturées dans du PhMe froid après 48 h) qui adoptent une géométrie trigonale (Ni-Si : 2,1428(12), 2,1536(13) et 2,1580(13) Å pour le complexe avec les ligands silylènes insaturés ; 2,1443(8), 2,1537(8) et 2,1751(8) Å pour le complexe avec les ligands silylènes saturés) a été déterminée par diffraction des R-X.

En 1998, Gehrhus, Hitchcock, Lappert et Maciejewski ont préparé deux complexes silylènes du Ni(0) par réaction d'un silylène stable avec du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ou du $\text{Ni}(\text{COD})_2$ dans du PhH à TA (**Figure 2.26**).¹¹⁰

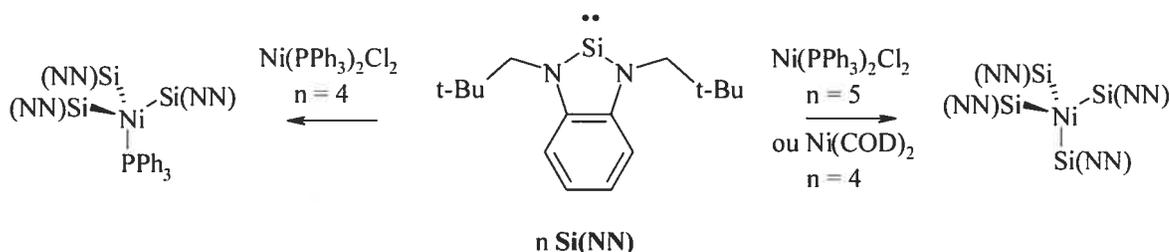


Figure 2.26 : Réaction d'un silylène stable avec du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ou du $\text{Ni}(\text{COD})_2$

Ce silylène nucléophile et réducteur permet d'obtenir des complexes silylènes du Ni(0) en plus de libérer du $\text{Si}(\text{NN})\text{Cl}_2$ et du PPh_3 ou du COD selon le cas. Le $\text{Ni}\{\text{Si}(\text{NN})\}_4$ a également été obtenu par réaction du $\text{Si}(\text{NN})$ avec un excès de NiCl_2 .¹¹¹ Les composés

jaunes obtenus sont diamagnétiques et ont été caractérisés par RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (δ : 136,19 (s) ppm pour le $\text{Ni}\{\text{Si}(\text{NN})\}_3(\text{PPh}_3)$; 145,9 (s) ppm pour le $\text{Ni}\{\text{Si}(\text{NN})\}_4$, SM, AE et P_{fus} . De plus, la structure de ces complexes de géométrie tétraédrique a été déterminée par diffraction des R-X (Ni-Si: 2,165(2) Å pour le $\text{Ni}\{\text{Si}(\text{NN})\}_3(\text{PPh}_3)$; 2,110(2), 2,119(2), 2,196(2) et 2,215(2) Å pour le $\text{Ni}\{\text{Si}(\text{NN})\}_4$). Le $\text{Ni}\{\text{Si}(\text{NN})\}_4$ est l'un des rares complexes homoleptiques du Ni(0) de coordination 4 et seulement le deuxième (le premier étant un complexe stannylène du Ni) dont l'atome liant fait partie du groupe 14 du TP.

En 1996, Nlate, Herdtweck et Fischer ont synthétisé le premier complexe du Ni à comporter à la fois un ligand silyle et un ligand silylène stabilisé par une base de Lewis (**Figure 2.27**).¹¹²

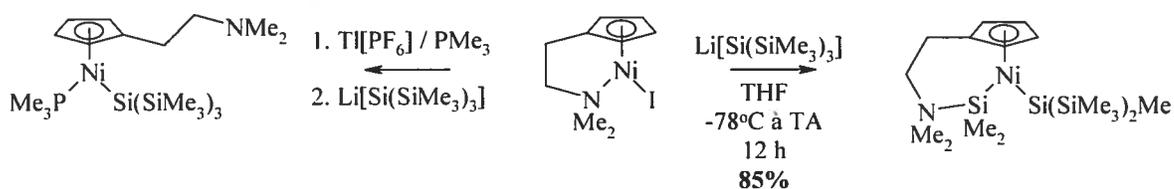


Figure 2.27 : Synthèse d'un complexe silyle et silylène du Ni(II)

Le composé jaune obtenu était sensible à l'air et il a été caractérisé par RMN et AE. De plus, la structure du complexe (cristaux obtenus dans du *n*-pentane à -30°C) a été déterminée par diffraction des R-X (Ni-Si : 2,137(1) Å pour le fragment silylène ; 2,240(1) Å pour le ligand silyle). Le composé présente une liaison π (Ni-silylène) et une liaison σ (Ni-silyle) au sein de la même molécule. Une migration [1,2] d'un groupement SiMe_3 par clivage d'une liaison Si-Si et une migration [1,3] d'un groupement Me par clivage d'une liaison Si-C entre les atomes de Si semblent être impliquées dans le mécanisme réactionnel pour des raisons stériques et thermodynamiques respectivement. La réaction du silyllithium avec le complexe précurseur en présence de PMe_3 permet d'obtenir par substitution un complexe silyle du Ni(II) beaucoup plus stable.

2.7 - Travaux de Morissette du Groupe de Zargarian¹¹³

La réaction de 1,5 éq d'un silylène (sensible à l'air mais thermiquement stable) avec le complexe CpNi(PPh₃)Cl n'a pas mené au produit attendu de la substitution du PPh₃ mais plutôt au produit obtenu de l'insertion du ligand dans la liaison Ni-Cl (**Figure 2.28**).

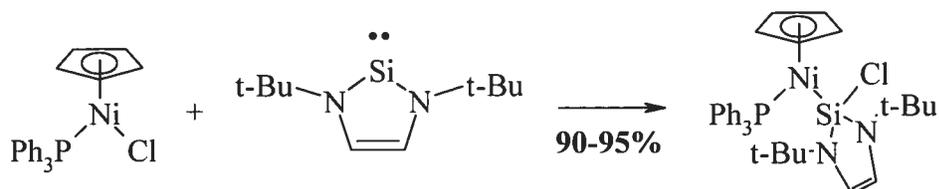


Figure 2.28 : Réaction d'un silylène stable avec du CpNi(PPh₃)Cl

Le composé violet obtenu, très sensible à l'air et à l'humidité, était très peu soluble dans les alcanes et très soluble dans les solvants aromatiques et éthers. Le complexe a été caractérisé par RMN ¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H} (δ : 39,2 (s) ppm) et ²⁹Si{¹H} (δ : -18,0 (d ; ²J_{Si-Pcis} 41 Hz) ppm).

La réaction du ligand silylène avec le complexe (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl ne s'est pas avérée être aussi simple que dans le cas du complexe Cp. En effet, un mélange de produits dont le produit d'insertion analogue semble avoir été obtenu (**Figure 2.29**).

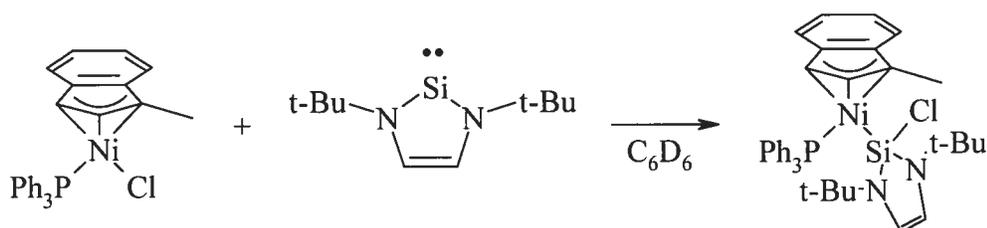


Figure 2.29 : Réaction d'un silylène stable avec du (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl

Les produits de cette réaction donnaient une couleur noire à la solution dont les spectres de RMN ¹H, ³¹P{¹H} (δ : 35,0 (s) ppm) et ²⁹Si{¹H} (δ : -9,4 (d ; ²J_{Si-Pcis} 42 Hz) ppm) indiquaient clairement la formation du produit d'insertion. L'analyse des spectres de RMN semblait également suggérer la présence du composé silylène du Ni(II) provenant de la

substitution du PPh_3 (PPh_3 libre par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et singulet à 111,6 ppm par RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$). Le complexe silyle du Ni(II) n'a présenté aucune réactivité en présence de PhSiH_3 même après 24 h alors que le $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ est actif pour la catalyse du couplage déshydrogénatif de l'hydrosilane primaire.

Chapitre 3 : Préparation des Complexes Indényles du Nickel(II)

3.1 - Synthèse et Caractérisation de Complexes Indényles Monosubstitués du Nickel(II)

Il est possible de produire l'anion Ind par déprotonation du IndH qui possède un H allylique relativement acide ($pK_a = 20,1^{62}$) en position 1. Le Li, Na, K ou NaH ne réagissent que lentement, même à de hautes températures, avec du IndH pour produire l'anion Ind correspondant avec un rendement modeste alors que l'utilisation d'un léger excès de PhNa permet de le convertir quantitativement en peu de temps à des températures modérées.¹¹⁴ Du IndMgBr peut également être préparé à partir du IndH et du EtMgBr.¹¹⁵ L'utilisation du $n\text{BuLi}$ ¹¹⁶ s'est toutefois avérée être une meilleure alternative pour obtenir du IndLi avec un très bon rendement après 18 h de réaction (**Figure 3.1**).

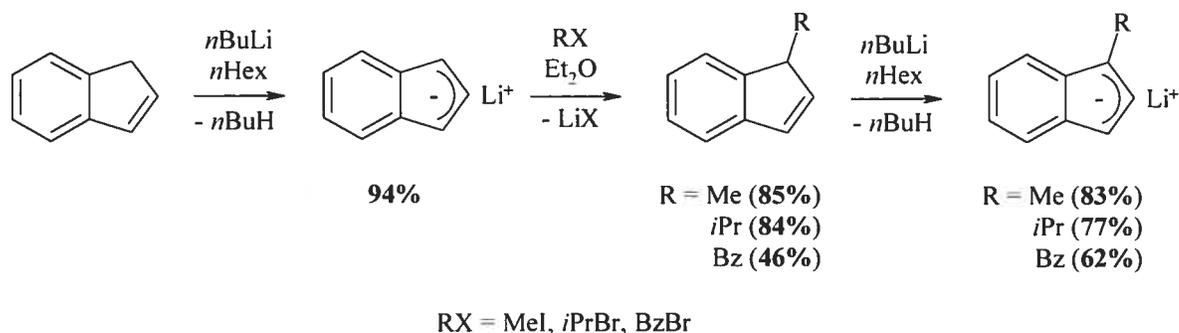


Figure 3.1 : Synthèse de ligands Ind monosubstitués par des groupements alkyles

L'alkylation de l'anion Ind peut ensuite être effectuée avec un halogénure d'alkyle approprié afin d'obtenir le 1-R-IndH correspondant (**Figure 3.1**).^{114.117-119} L'alkylation est généralement plus difficile pour des groupements alkyles plus encombrés ou des halogénures plus légers. L'ajout d'un excès de réactif et/ou d'une quantité catalytique de KI ($\text{RX} + \text{KI} \rightarrow \text{RI} + \text{KX}$ où l'anion I⁻ constitue un meilleur groupe partant) au mélange réactionnel permet d'en améliorer le rendement surtout lorsque combiné à des temps de réaction plus élevés. Les 1-R-IndH s'isomérisent très rapidement par tautomérie pour générer les 3-R-IndH correspondants lorsque sous l'action d'une base comme le Et_3N ou de la chaleur (**Figure 3.2**).^{114.117.119}

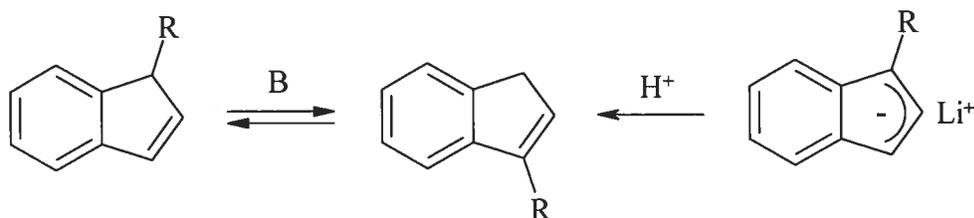


Figure 3.2 : Isomérisation des 1-R-IndH et 1-R-IndLi en 3-R-IndH

L'isomérisation, si elle se produisait, ne serait toutefois d'aucune conséquence pour leur utilisation en tant que ligands outre des difficultés au niveau de la caractérisation. En effet, la déprotonation du 1-R-IndH (**Figure 3.1**) ou du 3-R-IndH à l'aide du *n*BuLi permet d'obtenir du 1-R-IndLi dans les deux cas. De plus, la protonation d'une espèce 1-R-IndLi, avec de l'eau par exemple, mène invariablement à la formation exclusive du 3-R-IndH correspondant (**Figure 3.2**).¹¹⁹

De manière générale, les complexes Ind du Ni(II) sont préparés par métathèse du IndM (M = Li, Na, K, MgX) avec des complexes précurseurs comme le Ni(acac)₂, le Ni(DME)Cl₂ et du type Ni(PR₃)₂X₂ (R = alkyles, aryles ; X = Cl⁻, Br⁻, I⁻). Les complexes précurseurs du type Ni(PR₃)₂X₂^{120,121} sont des choix de prédilection car la présence d'une phosphine semble être un facteur très important pour la stabilisation de ces composés demi-sandwichs. Toutefois, des réactions secondaires indésirables sont parfois observées lors de la formation de ces composés. En effet, les complexes du type Ni(PR₃)₂X₂ sont bien connus pour catalyser le couplage d'anions organiques.¹²² La réaction du IndM avec le complexe précurseur résulte ainsi en la formation d'une quantité variable du produit d'homocouplage 1,1'-biindène ou Ind₂. Ce sous-produit serait généré à cause de la dissociation lente d'un ligand phosphine qui inhibe la conversion de l'intermédiaire η¹-Ind initialement formé en complexe η-IndNi(PR₃)X souhaité (**Figure 3.3**). Le produit d'homocouplage proviendrait de la coordination d'un second anion Ind pour former l'intermédiaire Ni(PR₃)₂(η¹-Ind)₂ suivie d'une élimination réductrice.

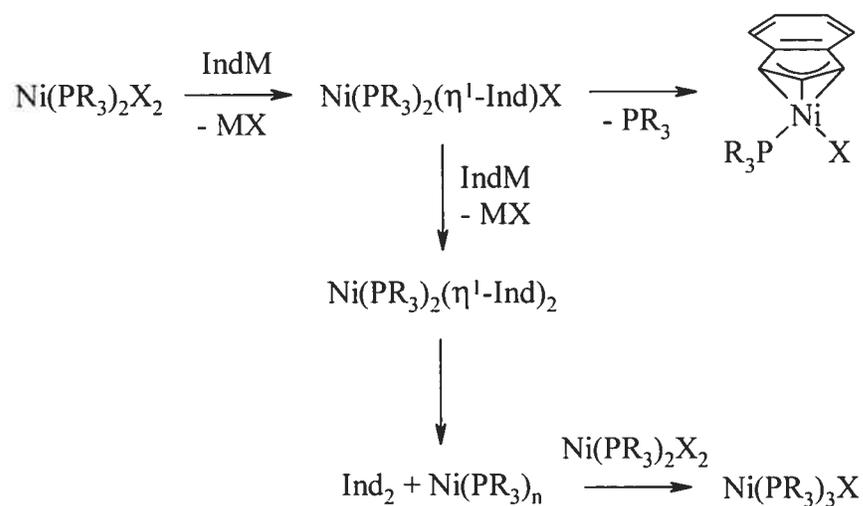


Figure 3.3 : Métathèse du IndM avec du $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$

De plus, l'espèce $\text{Ni}(\text{PR}_3)_n$ générée participe parfois à une redistribution de ligands avec du $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$ pour former un composé paramagnétique de type $\text{Ni}(\text{PR}_3)_3\text{X}$. L'emprunt de cette voie mécanistique compétitive peut être minimisé en employant des ligands Ind substitués et/ou en utilisant un excès de $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$. Le $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ est le complexe précurseur le plus fréquemment employé car il peut être préparé en grande quantité à un coût modique, il demeure stable à l'air ambiant pendant de longues périodes de temps et la dissociation du PPh_3 est relativement rapide.

Les complexes Ind monosubstitués du Ni(II) présentés dans cette section (3.1) étaient pour la plupart (à l'exception du $\text{A}(i\text{Pr})\text{Me}$ et du $\text{A}(\text{Bz})\text{Me}$) déjà connus par le groupe de Zargarian.³⁷ Leur préparation a toutefois été nécessaire afin d'établir un échantillonnage suffisant de composés de base à la disposition des études de réactivité et de catalyse subséquentes.

Une série de complexes Ind monosubstitués du Ni(II) a donc été préparée par réaction des 1-R-IndLi avec du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ avec des rendements acceptables (**Figure 3.4**).

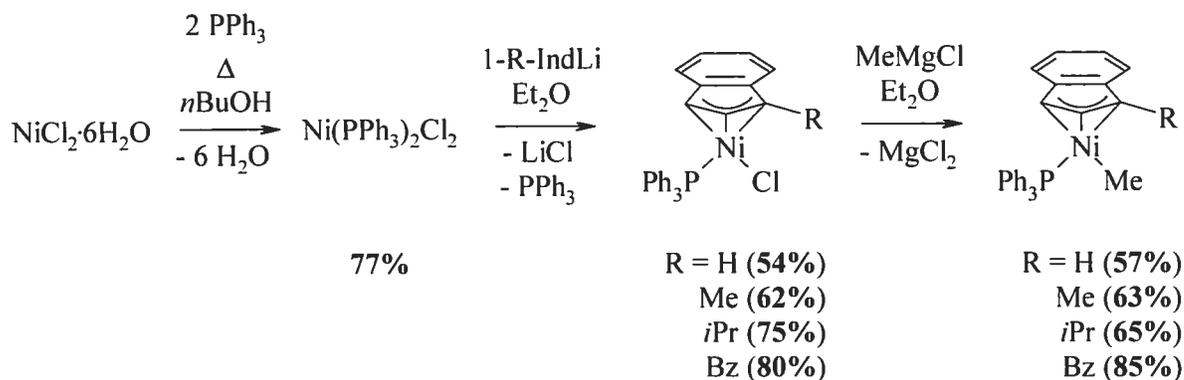


Figure 3.4 : Synthèse de complexes Ind monosubstitués du Ni(II)

Les composés présentant des ligands alkyles sont souvent réactifs envers les hydrosilanes comme dans le cas des complexes métallocènes coudés du groupe 4 (**Section 1.1**). Une série de complexes méthyles, qui ne sont pas susceptibles à la décomposition par élimination d'un H en position β , a donc également été préparée à partir des complexes Ni-Cl correspondants (**Figure 3.4**).

Le M(Me)Me et le M(Me)Cl ont aussi été synthétisés (**Figure 3.5**) dans le but de comparer l'effet du PMe_3 , ayant un caractère stérique et électronique opposés à ceux du PPh_3 (**Tableau I.1** de la **Section 1.5**), sur la réactivité des complexes.

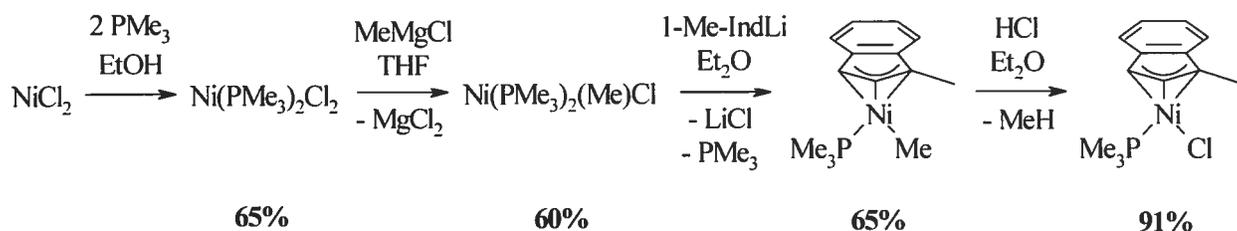


Figure 3.5 : Synthèse du M(Me)Me et du M(Me)Cl

La présence de PMe_3 complique significativement la préparation de complexes Ind du Ni(II). Cette phosphine est plus fortement coordonnée au Ni que le PPh_3 et l'ajout d'un ligand Ind à du $\text{Ni(PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ a donc pour effet de favoriser grandement la formation du produit d'homocouplage au détriment de celle du complexe Ind correspondant (**Figure 3.3**). En effet, on obtient alors un mélange de $\text{Ni(PMe}_3)_4$ et de $\text{Ni(PMe}_3)_2\text{Cl}_2$, qui sont distinguables par RMN (voir **Section 6.3**), provenant présumément de la disproportionation

du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}$ ainsi généré. Par ailleurs, les tentatives de substitution du ligand PPh_3 d'un complexe Ind avec du PMe_3 mènent invariablement à la décomposition du complexe par un mécanisme semblable.¹³²

La meilleure stratégie afin d'éviter cette situation consiste à effectuer la méthylation du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ avant d'y ajouter un ligand Ind (**Figure 3.5**). Le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{Me})\text{Cl}$ ainsi obtenu n'est pas susceptible à la coordination d'un second ligand Ind car le ligand Me occupe le site. De plus, l'application régulière du vide en cours de réaction permet d'évacuer le PMe_3 volatile libéré qui se trouve en excès dans le milieu réactionnel. Le $\text{M}(\text{Me})\text{Me}$ obtenu peut ensuite être converti très rapidement et facilement en $\text{M}(\text{Me})\text{Cl}$ par simple protonolyse avec du HCl (**Figure 3.5**). La méthylation du complexe analogue $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ s'est toutefois avérée inapplicable car le produit de réaction, qui semble tout de même s'être formé d'après la couleur rouge prise par la solution à de basses températures, s'est systématiquement décomposé lors de son isolation pour régénérer le complexe de départ. Le produit de la méthylation pourrait cependant être généré et, par la suite, utilisé *in-situ*.

Les composés Ind du Ni(II) synthétisés présentent des couleurs variant généralement du rouge au brun telles qu'attendues venant de complexes de géométrie pseudo-plan-carrée avec un métal de configuration électronique $3d^8$. Ils sont solubles dans les solvants éthers, aromatiques et halogénés mais peu solubles dans les hydrocarbures aliphatiques. Leur solubilité dépend toutefois de la nature des ligands. En effet, la présence de ligands alkyles ou substitués par des groupements alkyles tend à les rendre plus solubles dans tous ces solvants, y compris dans les hydrocarbures aliphatiques (ce qui peut compliquer leur purification par lavages et/ou recristallisation), par rapport à des ligands halogénures ou substitués par des groupements aryles. Ces composés diamagnétiques relativement sensibles demeurent tout de même stables plusieurs heures à l'air ambiant lorsque sous forme solide alors qu'ils se décomposent généralement à la suite de quelques minutes d'exposition à de telles conditions en solution.

Les spectres de RMN ^1H des complexes $\text{A}(\text{R})\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Bz}$) montrent tous un signal correspondant à leur H3 respectif se situant entre 3,31 et 3,56 ppm alors que celui des complexes $\text{A}(\text{R})\text{Me}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Bz}$) se situe entre 4,16 et 4,77 ppm (**Tableau**

III.I). Quant au $M(\text{Me})\text{Cl}$ et au $M(\text{Me})\text{Me}$, ils présentent un signal à 3,58 et 4,45 ppm respectivement pour leur H3 (**Tableau III.I**). Cette résonance diagnostique est systématiquement blindée à cause de la coordination π du ligand Ind par rapport à ce qui serait observé pour un H d'un système allylique coordonné en mode σ . De plus, on constate aisément de ces δ que la densité électronique du centre métallique a moins d'influence sur l'environnement du H3 dans le cas des composés Ni-Me alors que les phosphines ne semblent pas l'influencer de manière significative en excluant une contribution anisotrope des substituants aromatiques du PPh_3 . Par ailleurs, le Ind_2Ni présente un signal correspondant à ses H1/H3 équivalents à 5,05 ppm qui est plus près de ceux des composés Ni-Me que des composés Ni-Cl.

Les spectres de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des complexes $A(\text{R})\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Bz}$) montrent tous un singulet se situant entre 28,2 et 31,1 ppm alors que celui des complexes $A(\text{R})\text{Me}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Bz}$) se situe entre 47,0 et 47,7 ppm (**Tableau III.I**). Quant au $M(\text{Me})\text{Cl}$ et au $M(\text{Me})\text{Me}$, ils présentent un signal à -10,6 et -3,7 ppm respectivement pour leur phosphine (**Tableau III.I**). Les composés Ni-Me se distinguent encore des composés Ni-Cl en présentant une résonance déplacée d'environ 16 à 20 ppm à plus bas champ pour leur ligand PPh_3 . Cette observation serait indicative d'une plus forte coordination de la phosphine au métal à cause de l'enrichissement de la densité électronique du centre métallique (d'après des études électrochimiques antérieures¹²³) par le ligand Me qui est un électrodonneur σ plus fort que le ligand Cl^- . Un tel déplacement est également observable dans le cas des deux complexes comportant un ligand PMe_3 moins encombrant et plus nucléophile mais il n'est que d'environ 7 ppm.

Les spectres de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de ces composés permettent de qualifier l'hapticité de leur ligand Ind en solution à partir des signaux des C3a et C7a tel qu'expliqué précédemment (**Section 1.6**). Des valeurs de $\Delta\delta^{13}\text{C}$ (**Équation B** de la **Section 1.6**) variant d'environ -4 à -2 ppm ont ainsi été obtenues pour les complexes $A(\text{R})\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Bz}$) alors que celles des complexes $A(\text{R})\text{Me}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Bz}$) se situent plutôt autour d'environ -11 à -10 ppm (**Tableau III.I**). Quant au $M(\text{Me})\text{Cl}$ et au $M(\text{Me})\text{Me}$, ils présentent des valeurs de $\Delta\delta^{13}\text{C}$ d'environ -2 et -8 ppm respectivement (**Tableau III.I**). Le ligand Ind de tous ces complexes du Ni(II) se trouverait donc dans une situation intermédiaire de coordination

$\eta^{3/5}$, comme dans le cas du Ind_2Ni , sans être soumis à des changements haptotropiques en solution. On remarque toutefois une tendance marquée des composés Ni-Me à adopter une coordination plus proche de η^5 que leurs analogues Ni-Cl quelle que soit leur phosphine. De plus, ces composés demi-sandwichs formellement à 16 électrons sont plus proches d'une coordination η^5 que le Ind_2Ni ($\Delta\delta^{13}\text{C}$ d'environ 4 ppm) formellement à 18 électrons. Cela serait causé par une tendance plus importante du Ind_2Ni à éviter la formation d'un complexe à 20 électrons plutôt que d'un complexe à 18 électrons.

Tableau III.I : Caractérisation de complexes Ind monosubstitués du Ni(II) par spectroscopie et par cristallographie

Complexe	RMN ^1H	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Diffraction des R-X		
	H3 ppm	PR ₃ ppm	$\Delta\delta^{13}\text{C}$ ppm	$\Delta\text{M-C}$ Å	HA deg	FA deg
ACl	3,31 ^a	28,2	-2	0,26	10,9	11,7
A(Me)Cl	3,39	31,1	-3	0,25	11,0	11,8
A(<i>i</i> Pr)Cl	3,56	30,5	-4	0,27	11,0	10,5
A(Bz)Cl	3,31	30,6	-3	0,28	9,7	7,2
AMe	4,77 ^b	47,1	-10	ND	ND	ND
A(Me)Me	4,18	47,7	-10	0,19	8,1	7,5
A(<i>i</i> Pr)Me	4,16	47,0	-11	ND	ND	ND
A(Bz)Me	4,21	47,7	-10	ND	ND	ND
M(Me)Cl	3,58	-10,6	-2	0,27	11,5	ND
M(Me)Me	4,45	-3,7	-8	0,20	8,4	7,0
Ind ₂ Ni	5,05 ^b	NA	4	0,42	13,9	13,1

^aH1 est situé à 5,91 ppm

^bH1 et H3 sont équivalents

Les structures cristallographiques disponibles³⁷ pour ces composés à l'état solide confirment que l'hapticité est maintenue en solution. En effet, des valeurs des paramètres structuraux $\Delta\text{M-C}$ (Équation A de la Section 1.6), HA et FA (Section 1.6) variant de 0,25 à 0,28 Å, 9,7 à 11,0° et 7,2 à 11,8° ont été respectivement obtenues pour les complexes A(R)Cl (R = H, Me, *i*Pr, Bz) alors que celles du A(Me)Me sont de 0,19 Å, 8,1° et 7,5° respectivement (Tableau III.I). Quant au M(Me)Cl et au M(Me)Me, ils présentent des valeurs de $\Delta\text{M-C}$, HA et FA de 0,27 Å, 11,5° et ND et de 0,20 Å, 8,4° et 7,0° respectivement (Tableau III.I). Ces valeurs correspondent aussi à des situations

intermédiaires de coordination $\eta^{3/5}$ avec une tendance vers un état plus η^5 dans le cas des complexes Ni-Me et plus η^3 dans le cas du Ind_2Ni ($\Delta\text{M-C}_{\text{moy}}$ de 0,42 Å, HA_{moy} de 13,9° et FA_{moy} de 13,1°⁶⁴).

Ces constatations amènent donc à suggérer que les substituants du ligand Ind et de la phosphine ont relativement peu d'influence sur l'hapticité de ces complexes Ind monosubstitués du Ni(II) alors que les ligands X semblent avoir beaucoup plus d'importance concernant le mode de coordination. L'influence *trans* supérieure du ligand Me par rapport au ligand Cl^- serait responsable de la coordination plus symétrique du ligand Ind. Il adopte ainsi une conformation présentant une distorsion (selon un mode de liaison partiellement localisé de type η^1, η^2 au sein de son fragment allylique) grandement réduite à cause de la différence moindre avec l'influence *trans* de la phosphine (**Figure 3.6**).

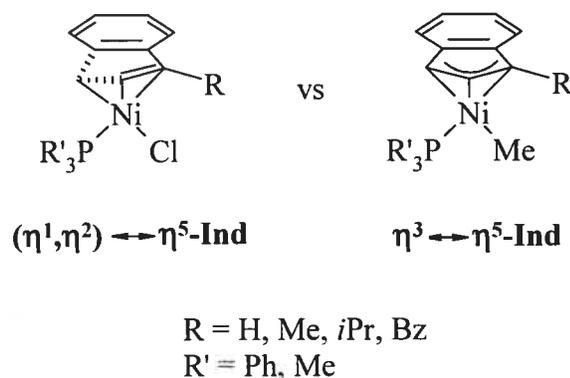


Figure 3.6 : Conformations des complexes Ind monosubstitués du Ni(II)

3.2 - Synthèse et Caractérisation de Complexes Indényles Disubstitués du Nickel(II)

La dialkylation du IndH peut être effectuée par deux séquences successives de métallation et d'alkylation employées pour générer des IndH monoalkylés (**Figure 3.1**). La seconde alkylation se produit toutefois aux positions 1 et 3 pour former des mélanges de proportions variables de 1,1- $\text{R}_2\text{-IndH}$ et de 1,3- $\text{R}_2\text{-IndH}$ (**Figure 3.7**).

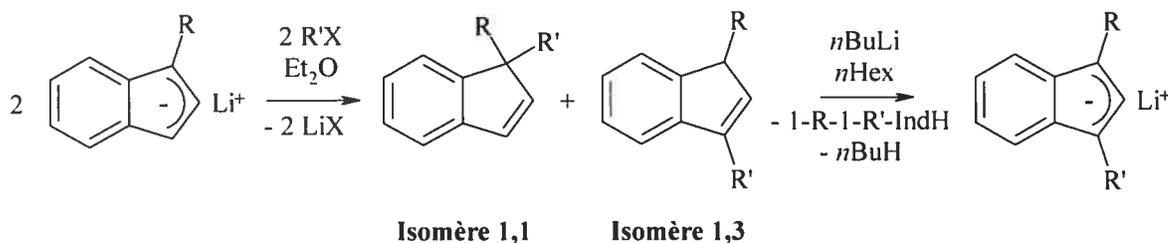


Figure 3.7 : Synthèse de ligands Ind disubstitués via une deuxième alkylation

Les proportions obtenues pour ces isomères de constitution varient considérablement d'après la nature du premier substituant et de l'halogénure d'alkyle utilisé pour obtenir le second. En effet, l'utilisation d'un halogénure d'alkyle plus encombré mènerait étrangement à la formation de plus grandes proportions de l'isomère 1,1 alors que la présence d'un premier substituant plus encombrant mène à la formation de moins grandes proportions de l'isomère 1,1.¹¹⁹ La préparation de divers 1-R-1-Me-IndH, 1-R-3-Me-IndH (exclusivement obtenus de l'alkylation du 1-Me-IndLi) et 1-Me-3-R-IndH (exclusivement obtenus de la méthylation d'un 1-R-IndLi) a été rapportée¹¹⁹ mais la deuxième alkylation n'est jamais complète et cela résulte en la présence très indésirable de 1/3-Me-IndH ou de 1/3-R-IndH résiduels qui peuvent être facilement métallés et ainsi agir comme ligands en même temps que l'espèce disubstituée. La présence de l'isomère 1,1 n'est cependant pas problématique car il ne possède pas de H acide qui permettrait sa métallation.

Un tel mélange peut être purifié, quoique difficilement, par chromatographie sur gel de silice ou par distillation mais il s'agit d'une voie synthétique laborieuse pour la préparation d'un précurseur de ligand (une étape supplémentaire de métallation étant toujours nécessaire) qui devra être produit à une échelle de quelques grammes afin d'être employé efficacement. La préparation du 1,3-Me₂-IndH est la plus efficace à avoir été rapportée par cette voie synthétique en ayant ainsi permis d'obtenir, dans les meilleures conditions, l'isomère 1,3 avec 82% de rendement, l'isomère 1,1 avec 8% de rendement en plus de 10% de 3-Me-IndH résiduel.¹¹⁹

Les synthèses des 1,3-Me₂-IndH, 1,2-Me₂-IndH, 1,2,3-Me₃-IndH et 1,3-Me₂-2-Ph-IndH ont été effectuées avec succès par le passé et ils ont été employés comme ligands pour la préparation des complexes Ind du Ni(II) correspondants avec un fragment Ni(PPh₃)Cl. Ces complexes ont été partiellement caractérisés¹ et leur réactivité n'a été que très

sommairement étudiée.¹²⁴ Des tentatives de disubstitution avec des groupements *i*Pr n'ont toutefois permis d'obtenir, dans les meilleures conditions, qu'un mélange essentiellement composé de 1,3-*i*Pr₂-IndH (71%), 1,1-*i*Pr₂-IndH (12%), 1-*i*Pr-IndH (10%) et 3-*i*Pr-IndH (7%) avec un faible rendement après purification par chromatographie sur gel de silice (les détails sont disponibles à la **Section 6.2**). L'utilisation de chlorosilyles permet cependant de disubstituer beaucoup plus facilement le IndH avec les groupements silyles correspondants¹²⁵ et cette stratégie a été récemment employée avec succès pour préparer des complexes Ind du Ni(II) très encombrés présentant une réactivité très intéressante.⁵²

La dialkylation du IndH catalysée par une base avec des alcools¹²⁶ est une alternative très intéressante à la voie synthétique plus conventionnelle décrite précédemment. Cette réaction de condensation d'alcools de type Guerbet est connue depuis fort longtemps¹²⁷ et procède selon un mécanisme impliquant l'oxydation déshydrogénative à haute température de l'alcool en aldéhyde ou en cétone correspondant et des intermédiaires fulvéniques.¹²⁸ Cette voie synthétique générale pour la dialkylation en 1,3 du IndH peut en principe être employée avec n'importe quel alkylalcool (ROH) primaire ou secondaire et permet ainsi d'obtenir le 1,3-R₂-IndH correspondant. Le MeOH fait toutefois exception car il rend le milieu trop réducteur et mène à la formation d'un mélange de *cis/trans*-1,3-Me₂-Indane au lieu de produire le 1,3-Me₂-IndH attendu.¹²⁶ Il est cependant essentiel d'effectuer la réaction à des températures excédant 200°C afin qu'elle se produise. Il suffit de chauffer le mélange réactionnel à reflux dans le cas d'un alcool dont le P_{ébu} est supérieur à cette température alors que l'utilisation d'un autoclave est nécessaire pour un alcool plus volatile.

La préparation du 1,3-Bz₂-IndH a ainsi été entreprise par cette voie synthétique alternative (**Figure 3.8**) car, en plus de permettre l'obtention d'un ligand structurellement attrayant, le BzOH utilisé comme réactif et comme solvant possède un P_{ébu} (205°C) suffisant pour effectuer la réaction à reflux sans l'aide d'un autoclave. La synthèse de cette espèce selon des procédures similaires a été rapportée par le passé mais avec des rendements généralement faibles (6-43%).^{126,129,130}

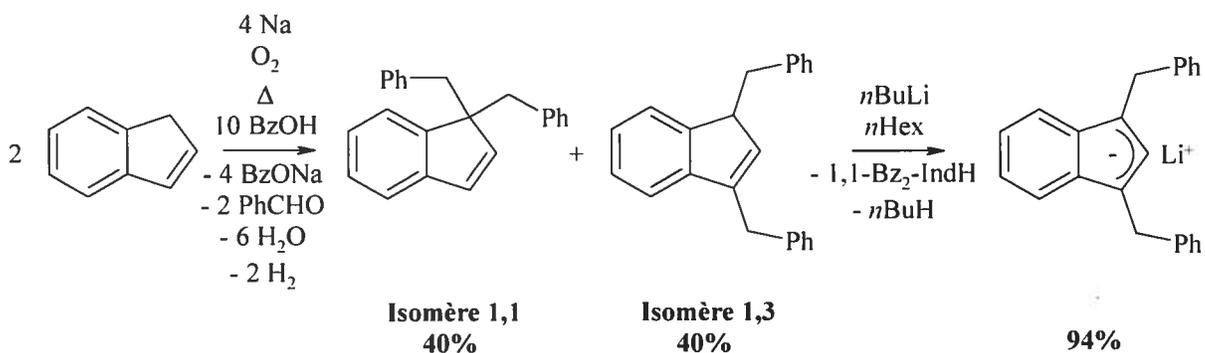


Figure 3.8 : Synthèse du 1,3-Bz₂-IndLi en deux étapes à partir du IndH

Cette méthode synthétique est très pratique pour effectuer la dialkylation du IndH car elle s'effectue efficacement à grande échelle en une seule étape. Il est important d'ajouter le IndH après avoir mené le mélange de Na et BzOH à reflux afin d'éviter sa réduction en 1,1-Bz₂-Indane (environ 7%) et en 1,3-Bz₂-Indane (environ 20%) et, du même coup, d'exposer volontairement le mélange réactionnel chaud à l'air ambiant afin de permettre l'oxydation déshydrogénative d'une quantité catalytique de BzOH en l'aldéhyde correspondant PhCHO nécessaire au mécanisme de la réaction. Aucun produit monoalkylé n'est obtenu de cette réaction mais la dialkylation n'est pas sélective. En effet, on obtient un mélange 1:1 des isomères 1,1 et 1,3 peu importe le temps de réaction comme le confirment les spectres de RMN ¹H et ¹³C{¹H} et les analyses par CG/SM. Cela ne constitue cependant aucun problème au niveau de la purification car les isomères peuvent être séparés simplement et efficacement à l'aide de *n*BuLi qui réagit sélectivement avec l'isomère 1,3 pour produire du 1,3-Bz₂-IndLi insoluble dans du *n*Hex. Cette méthode synthétique a également été tentée avec du *i*PrOH à reflux sous diverses conditions réactionnelles mais sans succès tel que prévu d'après le P_{ebu} (82°C) trop peu élevé de cet alcool qui nécessiterait l'usage d'un autoclave.

Une série de complexes Ind disubstitués du Ni(II) a donc été préparée par réaction du 1,3-Bz₂-IndLi avec des Ni(PR₃)₂Cl₂ (R = Ph, Me) (**Figure 3.9**). Ces composés semblent être les seuls complexes 1,3-Bz₂-Ind d'un MT à avoir été rapportés.

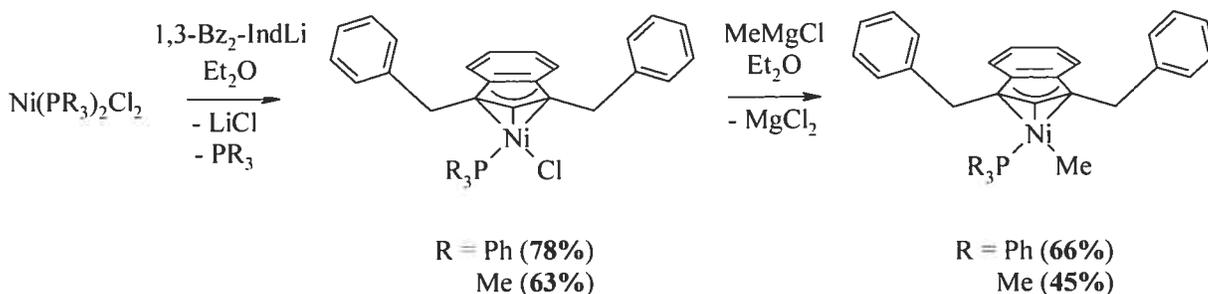


Figure 3.9 : Synthèse de complexes bis(benzyles) Ind du Ni(II)

La préparation des composés bis(benzyles) s'effectue de la même manière que pour les complexes Ind monosubstitués du Ni(II). L'utilisation d'un excès de $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ ou la méthylation du complexe précurseur n'est cependant pas nécessaire car l'encombrement stérique important du ligand 1,3-Bz₂-Ind inhibe grandement la formation du produit d'homocouplage (**Figure 3.3**). Ces composés plus fortement encombrés semblent toutefois être beaucoup moins stables d'un point de vue thermique (températures de décomposition inférieures à 40°C vs supérieures à 75°C en solution dans du C₇D₈) que les composés monosubstitués étudiés précédemment (**Section 3.1**).

L'ajout du 1,3-Bz₂-IndLi à du Ni(acac)₂ permet également d'obtenir l'indénocène correspondant (**Figure 3.10**). La grande solubilité de ce complexe dans tous les solvants organiques n'a malheureusement pas permis de le cristalliser. Seule une gomme de couleur mauve a pu être obtenue même dans un minimum de *n*Hex à -30°C pendant plusieurs jours. Le composé symétrique a cependant été caractérisé par RMN ¹H et ¹³C{¹H} tel que discuté plus loin.

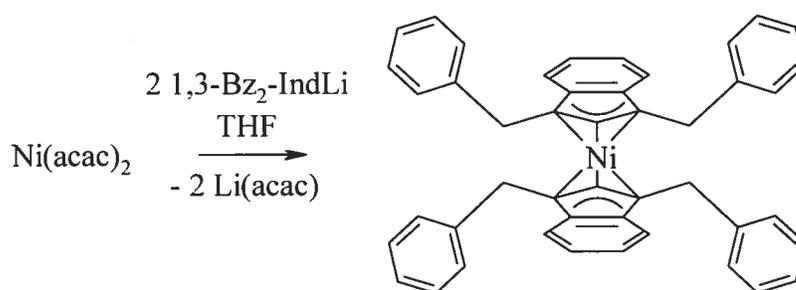


Figure 3.10 : Synthèse du (1,3-Bz₂-Ind)₂Ni

La formation de l'espèce cationique $[A(Bz_2)PPh_3]^+$ a aussi été tentée afin d'étudier la structure et la réactivité d'un tel complexe bis(phosphine) symétrique et encombré. La préparation de l'espèce cationique par extraction du ligand Cl⁻ du A(Bz₂)Cl s'est avérée être plus difficile qu'à partir du A(Bz)Cl. En effet, l'utilisation du NaBPh₄, même en grand excès (jusqu'à 7 éq), avec ou sans ajout de PPh₃ (1 éq) n'a permis de générer l'espèce cationique $[A(Bz_2)PPh_3]BPh_4$ correspondante qu'avec de très faibles rendements dans divers solvants comme du Et₂O, PhH, PhMe et DCM. L'emploi de AgBF₄ s'est avéré être nécessaire à cette tâche afin d'isoler le $[A(Bz_2)PPh_3]BF_4$ correspondant de couleur orangée (les composés cationiques de type $[IndNiLL']^+$ sont généralement de couleur jaune ou orange) et soluble dans les solvants organiques polaires avec un rendement modeste (**Figure 3.11**).

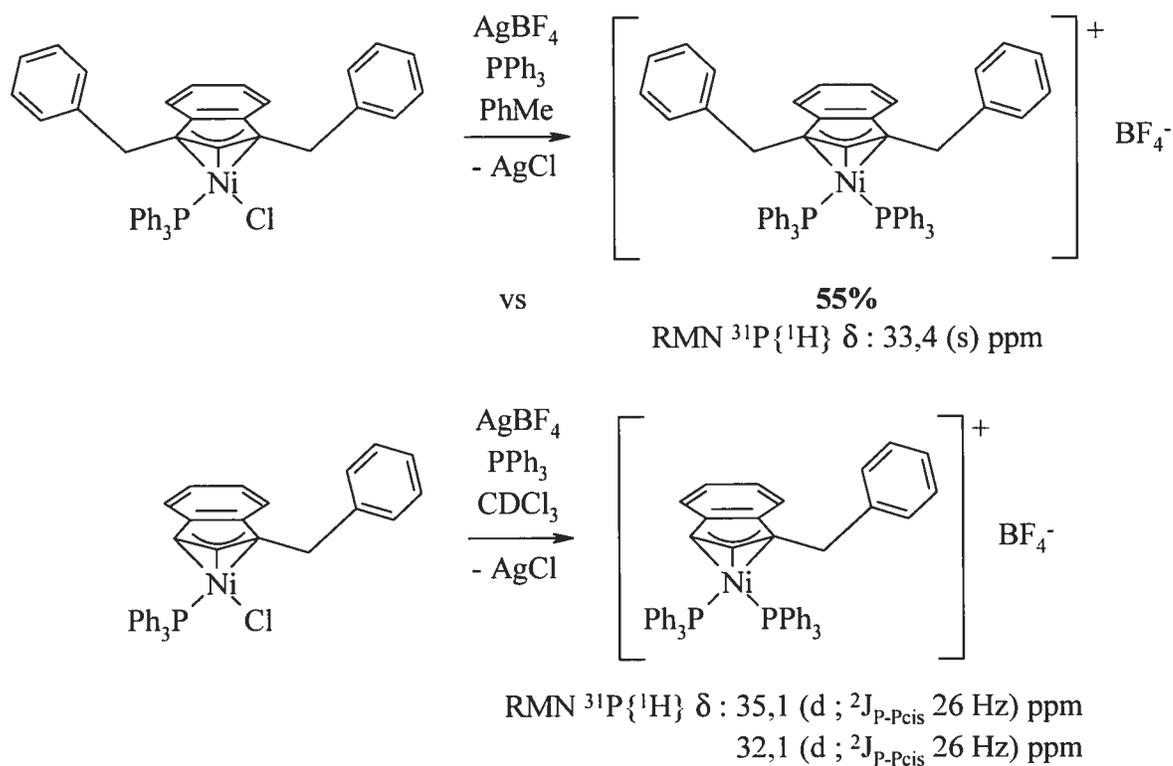


Figure 3.11 : Espèces cationiques obtenues à partir du A(Bz₂)Cl et du A(Bz)Cl

Le complexe cationique $[A(Bz_2)PPh_3]BF_4$ présente un singulet par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dans du CDCl₃ pour ses deux phosphines équivalentes alors qu'on observe plutôt la présence de deux doublets mutuellement couplés pour le $[A(Bz)PPh_3]BF_4$ à cause de l'inéquivalence de ses phosphines en absence d'un plan de symétrie dans la molécule (**Figure 3.11**) telle que

rapportée précédemment pour des composés analogues.¹³¹ Il est intéressant de constater que les signaux de ces composés cationiques bis(phosphines) sont déplacés à plus bas champ que le $A(Bz_2)Cl$ (32,9 ppm dans du $CDCl_3$) et le $A(Bz)Cl$ (30,7 ppm dans du $CDCl_3$) correspondants. En effet, cela semble indiquer que, malgré un appauvrissement présumé de la densité électronique d'un centre métallique rendu cationique, la coordination d'une deuxième phosphine mènerait en fait à un enrichissement net de la densité électronique du Ni(II). Ce déplacement est toutefois moins important pour le $[A(Bz_2)PPh_3]BF_4$ (0,5 ppm) que dans le cas du $[A(Bz)PPh_3]BF_4$ (2,9 ppm en considérant la moyenne des deux doublets). Il se pourrait que l'encombrement stérique supérieur du complexe cationique bis(benzyle) mène à l'affaiblissement de la coordination de ses phosphines.

Les difficultés rencontrées pour la préparation de l'espèce cationique $[A(Bz_2)PPh_3]^+$ sont vraisemblablement causées par l'encombrement stérique important généré par la présence de deux groupements substituants Bz. Pour vérifier que tel est bien le cas, la substitution du PPh_3 du $A(Bz_2)Cl$ par du PCy_3 , beaucoup plus encombrant et nucléophile (**Tableau I.1** de la **Section 1.5**), a été tentée et comparée à celle du $A(Bz)Cl$ (**Figure 3.12**).

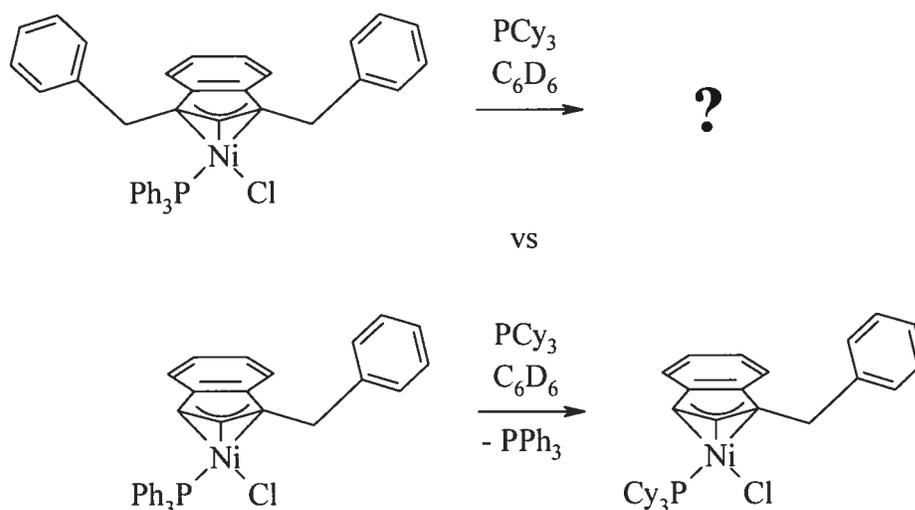


Figure 3.12 : Substitution du PPh_3 des $A(Bz_2)Cl$ et $A(Bz)Cl$ par du PCy_3

Des études cinétiques effectuées précédemment¹³² ont suggéré que la réaction de substitution d'une phosphine procède via un mécanisme associatif comme pour la plupart des complexes d^8 plan-carrés. Les facteurs stériques sont très importants pour un tel

mécanisme impliquant un intermédiaire formellement pentacoordonné à 18 électrons. Ainsi, la substitution du PPh_3 par du PCy_3 s'effectue probablement par décomposition pour le $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ plus encombré alors qu'elle procède normalement dans le cas du $\text{A}(\text{Bz})\text{Cl}$.

En effet, l'ajout de 1 éq de PCy_3 au $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ a mené à la conversion d'environ 90% du complexe de départ en ce qui semble être un produit de décomposition dont le singulet se situe à 30,4 ppm par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (le signal du $\text{C}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ devrait vraisemblablement être situé à plus bas champ environ entre 37 et 41 ppm) accompagné des signaux du PPh_3 (-4,8 ppm) et du PCy_3 (10,5 ppm) libres après 20 h de réaction dans du C_6D_6 à TA. L'ajout de 1 éq de PCy_3 au $\text{A}(\text{Bz})\text{Cl}$ a plutôt mené à la conversion complète du complexe de départ en $\text{C}(\text{Bz})\text{Cl}$ dont le singulet se situe à 37,9 ppm (comparativement à 37,2 ppm pour le $\text{C}(\text{Me})\text{Cl}^{132}$ et à 48,3 ppm pour le $\text{C}(\text{Me})\text{Me}^{57}$) après seulement 2 h de réaction dans du C_6D_6 à TA.

L'ajout de 1 éq de PCy_3 au $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ permet également d'obtenir le produit de décomposition à 30,4 ppm mais seulement avec environ 40% de conversion après 20 h de réaction dans du C_6D_6 à TA. Étrangement, le produit de substitution $\text{C}(\text{Bz})\text{Me}$ n'est pas observé pour l'ajout de 1 éq de PCy_3 au $\text{A}(\text{Bz})\text{Me}$ après 2 h de réaction dans du C_6D_6 à TA. La substitution du PPh_3 semblerait donc être plus difficile dans le cas des complexes Me, possiblement à cause de la plus forte coordination de la phosphine, de la coordination plus symétrique du ligand Ind et/ou de l'instabilité relative du produit de réaction.

La caractérisation des complexes bis(benzyles) par RMN ^1H est quelque peu compliquée parce que le signal diagnostique du H3 des complexes monosubstitués (**Section 3.1**) n'est évidemment pas disponible. Les signaux correspondants aux méthylènes des groupements Bz peuvent cependant compenser cette perte d'information. Les fragments méthylènes sont diastéréotopiques et leurs H inéquivalents sont ainsi mutuellement couplés l'un à l'autre ($^2J_{\text{H-H}}$ 14-16 Hz pour ces composés) sous forme de deux doublets par RMN ^1H . Le spectre de RMN ^1H du $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ à TA (**Figure 3.13**) est présenté à titre d'exemple. Les spectres de RMN ^1H des complexes bis(benzyles) sont ainsi comparés en déterminant la moyenne des δ (δ_{moy}) des H de chaque méthylène afin d'en simplifier l'analyse.

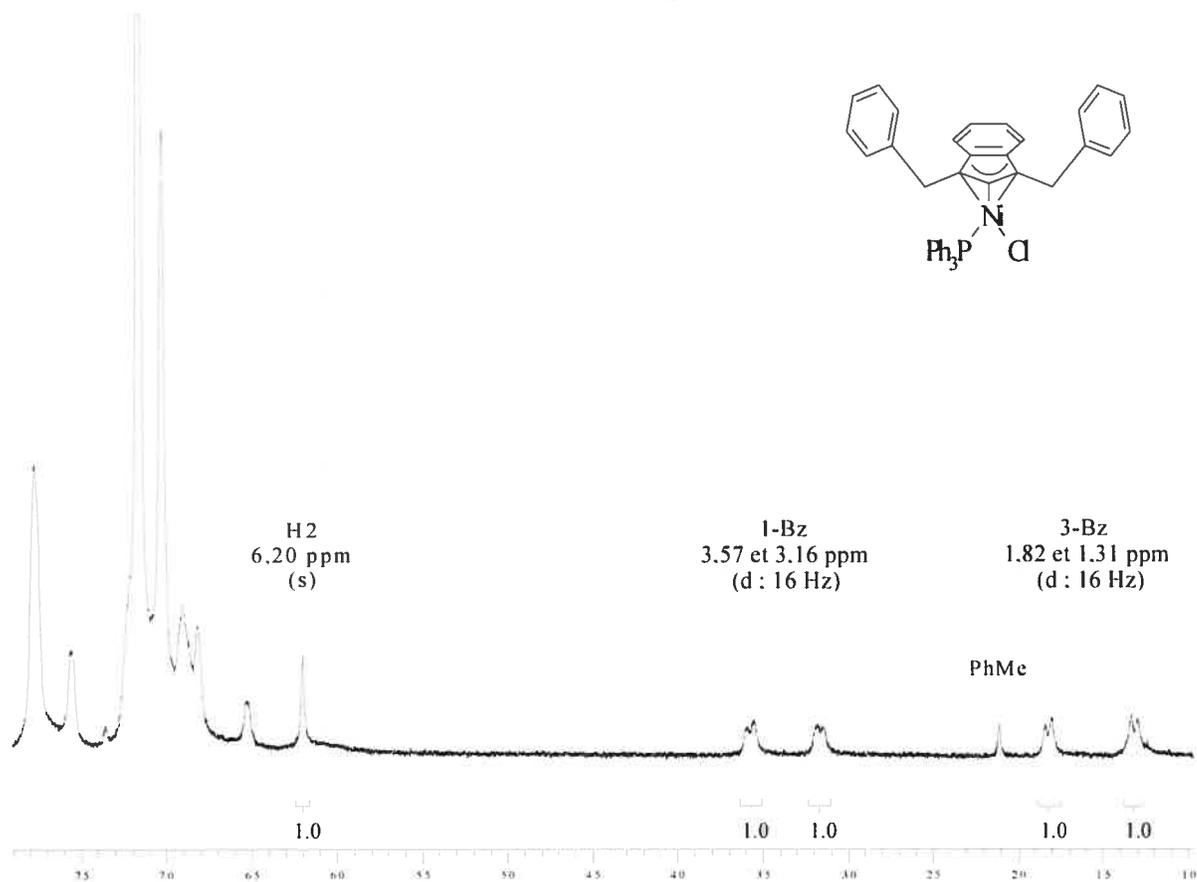


Figure 3.13 : Spectre de RMN ^1H (C_6D_6 ; 400,1 MHz) du $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ à TA

Les groupements 1-Bz/3-Bz du $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ et du $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ ne sont pas équivalents et ils présentent des signaux à des δ_{moy} de 3,36/1,56 et de 3,32/2,64 ppm respectivement par rapport à celui du 1-Bz du $\text{A}(\text{Bz})\text{Cl}$ qui est de 3,39 ppm (**Tableau III.II**). Les groupements 1-Bz/3-Bz du $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ et du $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ sont équivalents et ils présentent des signaux à des δ_{moy} de 3,13 et de 3,62 ppm respectivement par rapport à celui du 1-Bz du $\text{A}(\text{Bz})\text{Me}$ qui est de 3,74 ppm (**Tableau III.II**). Quant au $(1,3\text{-Bz}_2\text{-Ind})_2\text{Ni}$ et au $[\text{A}(\text{Bz}_2)\text{PPh}_3]\text{BF}_4$ symétriques, leurs groupements 1-Bz/3-Bz sont aussi équivalents et ils présentent des signaux à des δ_{moy} de 3,05 et de 2,67 ppm respectivement (**Tableau III.II**). Une coordination plus symétrique et délocalisée d'un ligand Ind identiquement substitué aux positions 1,3 a pour conséquence de diminuer sa barrière de rotation comme en témoigne l'équivalence des groupements Bz du $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ et du $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Me}$. Similairement, le AMe présente une résonance simple de coalescence à TA pour son H1 et son H3 à 4,77 ppm.¹³³ En effet, un ligand Ind présentant une forte distorsion nécessite plus d'énergie afin de poursuivre son mouvement de rotation.¹³⁴

Les spectres de RMN $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ des complexes $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$, $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Me}$, $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ et $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ montrent tous un singulet se situant à 32,8, 48,9, -14,9 et -7,4 ppm respectivement (**Tableau III.II**). Les signaux des composés Ni-Me sont situés à plus bas champ que ceux des composés Ni-Cl et les déplacements correspondants sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour les complexes monosubstitués (**Section 3.1**). De plus, il est intéressant de constater que les signaux de RMN $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ du $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ et du $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ sont à plus bas champ que ceux de leurs analogues $\text{A}(\text{Bz})\text{Cl}$ et $\text{A}(\text{Bz})\text{Me}$ dont les résonances se trouvent à 30,6 et 47,7 ppm respectivement (**Tableau III.II**). Cela suggère que l'influence électronique de la présence de deux groupements substituants sur le ligand Ind serait plus importante que son influence stérique sur la phosphine en solution. Ainsi, l'enrichissement de la densité électronique du centre métallique serait plus importante pour la force de coordination de la phosphine que l'encombrement stérique supérieur qui devrait normalement labiliser ce ligand. La tendance est toutefois inversée en comparant les δ du $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ et du $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ à ceux du $\text{M}(\text{Me})\text{Cl}$ et du $\text{M}(\text{Me})\text{Me}$ (**Section 3.1**). Cela est très surprenant car l'influence des groupements substituants devrait être moindre sur un ligand phosphine moins encombrant.

Les spectres de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ont permis de déterminer la valeur du $\Delta\delta^{13}\text{C}$ des complexes $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$, $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Me}$, $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ et $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ comme étant d'environ -4, -10, -4 et -10 ppm respectivement (**Tableau III.II**). L'haptacité de leur ligand Ind en solution serait donc très semblable à celle des complexes monosubstitués étudiés précédemment (**Section 3.1**) dont le $\text{A}(\text{Bz})\text{Cl}$ et le $\text{A}(\text{Bz})\text{Me}$ qui présentent des $\Delta\delta^{13}\text{C}$ d'environ -3 et -10 ppm respectivement (**Tableau III.II**). Quant au $(1,3\text{-Bz}_2\text{-Ind})_2\text{Ni}$ et au $[\text{A}(\text{Bz}_2)\text{PPh}_3]\text{BF}_4$, leur valeur de $\Delta\delta^{13}\text{C}$ sont d'environ 1 et -6 ppm respectivement (**Tableau III.II**). Il est encore étonnant de constater que l'haptacité de l'indénocène disubstitué en solution tendrait un peu plus vers un mode de coordination η^5 que pour le Ind_2Ni (**Section 3.1**). Cette observation appuie d'autant plus l'hypothèse que l'influence des groupements Bz serait au moins aussi importante d'un point de vue électronique que stérique. Enfin, l'espèce cationique bis(phosphine) suivrait également cette tendance afin de compenser la perte de densité électronique du centre métallique maintenant très électrophile malgré l'environnement stérique très encombré. Ce changement d'haptacité est toutefois de moins grande amplitude (différence de -2 ppm comparativement à -4 ppm) que pour la formation du $[\text{A}(\text{Me})\text{PPh}_3]^+$

($\Delta\delta^{13}\text{C}$ d'environ -7 ppm^{123}) à partir du A(Me)Cl ($\Delta\delta^{13}\text{C}$ d'environ -3 ppm) moins encombré.

Tableau III.II : Caractérisation de complexes bis(benzyles) Ind du Ni(II) par spectroscopie

Complexe	RMN ^1H 1-Bz / 3-Bz ^a ppm	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ PR_3 ppm	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\Delta\delta^{13}\text{C}$ ppm
$\text{A(Bz}_2\text{)Cl}$	3,36 / 1,56	32,8	-4
$\text{M(Bz}_2\text{)Cl}$	3,32 / 2,64	-14,9	-4
A(Bz)Cl	3,39 / NA ^b	30,6	-3
$\text{A(Bz}_2\text{)Me}$	3,13 ^c	48,9	-10
$\text{M(Bz}_2\text{)Me}$	3,62 ^c	-7,4	-10
A(Bz)Me	3,74 / NA ^d	47,7	-10
$(1,3\text{-Bz}_2\text{-Ind})_2\text{Ni}$	3,05 ^c	NA	1
$[\text{A(Bz}_2\text{)PPh}_3]\text{BF}_4$	2,67 ^c	33,4	-6

^a δ_{moy} des fragments méthylènes

^bH3 est situé à 3,31 ppm

^c1-Bz et 3-Bz sont équivalents

^dH3 est situé à 4,21 ppm

Les études cristallographiques³⁷ révèlent que le centre métallique des complexes Ind du Ni(II) est tétracoordonné : les distances entre le métal et les atomes P, X, C1, C2, C3 sont dans le domaine des longueurs attendues alors que les atomes C3a et C7a sont considérablement plus éloignés. La géométrie autour du centre métallique est plutôt irrégulière mais peut être décrite comme étant plan-carrée déformée avec le C1=C2 occupant un seul site de coordination. Les plans formé par les atomes P, Ni et X, d'une part, et les atomes C1, C2, C3, C3a et C7a, d'autre part, sont pratiquement perpendiculaires à l'un l'autre (généralement $87\text{-}90^\circ$).

L'inspection des longueurs des liaisons C-C et Ni-C révèle l'existence de deux types de distorsion de l'hapticité dans ce type de complexe. Le premier type est une distorsion allylène reflétée par la distance Ni-C significativement plus longue avec les atomes de C de la jonction de cycle ($\text{Ni-C}_{3\text{a},7\text{a}} > \text{Ni-C}_{1-3}$) et les longueurs C-C du cycle à 5 du ligand Ind

(C1-C7a, C3-C3a > C1-C2, C2-C3). Ce glissement du ligand Ind est observé pour la plupart des composés de ce type et, dans le cas présent, il peut être attribué à la tendance du Ni(II) à éviter la formation d'un complexe à 18 électrons. Le second type de distorsion selon un mode de liaison partiellement localisé de type η^1, η^2 (C2-C3 > C1-C2) au sein du fragment allylique du ligand Ind est quand à lui plus inhabituel et est reflétée par la nature asymétrique des liens Ni-C (Ni-C1 > Ni-C2 > Ni-C3 et Ni-C7a > Ni-C3a) qui dépend grandement de la différence d'influence *trans* du ligand phosphine et du ligand X envers les atomes C1 et C3 respectivement aux positions opposées.

Les structures cristallographiques du A(Bz₂)Cl (**Figure 3.14**), du A(Bz₂)Me (**Figure 3.15**) et du M(Bz₂)Cl (**Figure 3.16**) ont été obtenues (**Annexes A, B et C** respectivement) et comparées à celle du A(Bz)Cl.¹²³ Dans le cas du A(Bz₂)Cl, la distorsion de type η^1, η^2 n'est pas particulièrement marquée car ses liens Ni-C sont plutôt symétriques (Ni-C1, Ni-C3 > Ni-C2 et Ni-C3a > Ni-C7a) mais les longueurs des liaisons C-C montrent tout de même une localisation partielle du système allylique (C2-C3 > C1-C2) (**Tableau III.III**). Par comparaison, les liaisons Ni-C du A(Bz)Cl, complexe analogue monosubstitué, sont moins symétriques (Ni-C1 > Ni-C2, Ni-C3 et Ni-C7a ≥ Ni-C3a) mais la localisation partielle du système allylique semble être inversée (C1-C2 > C2-C3) (**Tableau III.III**). L'asymétrie de la coordination du ligand Ind est presque totalement redressée pour le A(Bz₂)Me, complexe analogue méthylé, d'après ses liaisons Ni-C (Ni-C3 > Ni-C1, Ni-C2 et Ni-C3a ≥ Ni-C7a) et la délocalisation de son système allylique (C1-C2 ≈ C2-C3) (**Tableau III.III**). L'influence *trans* importante du ligand Me serait responsable de ce revirement de situation. Le système allylique du M(Bz₂)Cl, complexe analogue avec un PMe₃, est aussi délocalisé (C1-C2 ≈ C2-C3) mais ses liaisons Ni-C sont toutefois moins symétriques (Ni-C1 > Ni-C2, Ni-C3 et Ni-C7a ≥ Ni-C3a) (**Tableau III.III**). Somme toute, la présence de deux substituants Bz aux positions 1 et 3 du ligand Ind semble lever en grande partie l'asymétrie de la coordination de son fragment allylique alors que la phosphine semble avoir peu d'influence à ce chapitre.

Le mode de coordination du ligand Ind n'est pas plus proche de η^5 pour autant. En effet, les valeurs des paramètres structuraux $\Delta M-C$, HA et FA du A(Bz₂)Cl et du M(Bz₂)Cl (**Tableau III.III**) se situent dans les domaines obtenus pour les composés Ni-Cl

monosubstitués (**Section 3.1**) qui correspondent une situation intermédiaire $\eta^{3/5}$ de coordination du ligand Ind en concordance avec les données obtenues par RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Une légère tendance vers un mode de coordination plus η^3 est observable pour le $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ par rapport au $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$, possiblement afin d'éviter la saturation de la densité électronique du centre métallique par le PMe_3 plus nucléophile. La tendance inverse est observée pour le $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ dont le mode de coordination est légèrement plus η^5 par rapport au $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ à cause de l'influence *trans* du ligand Me qui est supérieure à celle du ligand Cl^- .

Il est intéressant de constater que les atomes C8/C9 correspondants au fragments méthylènes des complexes $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$, $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ et $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ sont repliés en s'éloignant du Ni par rapport au plan formée par les atomes C1, C3, C3a et C7a du ligand Ind d'environ $1^\circ/6^\circ$, $3^\circ/6^\circ$ et $4^\circ;5^\circ/9^\circ;10^\circ$ (molécules **1;2**) respectivement (**Annexes A, B et C**) sans toutefois noter une élongation significative des liaisons C1-C8 et C3-C9. Sans surprise, le C9 est plus éloignée de la phosphine que le C8 du ligand X pour ces complexes mais il est surprenant de remarquer que ces déviations sont plus marquées pour le complexe comportant un ligand PMe_3 par rapport aux complexes comportant un ligand PPh_3 pourtant nettement plus encombrant. Cette constatation étrange pourrait être expliquée par l'angle entre les plans formés des atomes P, Ni et X, d'une part, et des atomes C1, C2, C3, C3a et C7a, d'autre part, qui s'éloignent quelque peu de la perpendicularité observée pour le $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ (environ 87° et 90° pour les molécules **1** et **2** respectivement) dans le cas du $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ et du $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ (environ 84° pour les deux), probablement afin d'en arriver à un compromis du point de vue de l'encombrement stérique.

De plus, les longueurs de liaisons Ni-P et Ni-Cl du $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ sont toutes deux considérablement supérieures à celles du $\text{A}(\text{Bz})\text{Cl}$ et, conjuguées avec les angles observés, témoignent explicitement de l'influence stérique importante exercée par le groupement Bz en position 3 sur la phosphine qui à son tour affecte le Cl^- . Ces données semblent contradictoires avec les δ chimiques observés par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour ces composés en solution qui suggèrent une plus forte coordination du PPh_3 pour le complexe disubstitué. L'influence électronique de la disubstitution serait donc vraisemblablement très importante.

Tableau III.III : Sélection de distances de liaison (Å), d'angles (deg) et de paramètres structuraux du A(Bz₂)Cl, du A(Bz₂)Me, du M(Bz₂)Cl et du A(Bz)Cl¹²³

	A(Bz ₂)Cl	A(Bz ₂)Me	M(Bz ₂)Cl [1 / 2] ^a	A(Bz)Cl
Ni-P	2,1955(4)	2,142(3)	2,1717(13) / 2,1811(11)	2,1859(14)
Ni-Cl/C10	2,1936(4)	2,122(5)	2,1760(12) / 2,1848(11)	2,1763(13)
Ni-C1	2,0915(15)	2,050(8)	2,127(4) / 2,124(4)	2,141(4)
Ni-C2	2,0649(15)	2,064(7)	2,041(4) / 2,057(4)	2,040(4)
Ni-C3	2,0906(15)	2,107(7)	2,055(4) / 2,053(4)	2,034(4)
Ni-C3a	2,3413(14)	2,311(7)	2,357(4) / 2,346(4)	2,361(2)
Ni-C7a	2,3251(15)	2,286(8)	2,373(4) / 2,357(4)	2,370(2)
C1-C2	1,411(2)	1,408(10)	1,416(6) / 1,417(6)	1,415(5)
C2-C3	1,423(2)	1,405(10)	1,415(6) / 1,417(6)	1,393(5)
C3-C3a	1,462(2)	1,458(10)	1,454(6) / 1,467(5)	1,446(5)
C3a-C7a	1,421(2)	1,431(10)	1,431(5) / 1,419(6)	1,418(5)
C7a-C1	1,471(2)	1,424(10)	1,438(6) / 1,462(6)	1,455(5)
C1-C8	1,501(2)	1,518(10)	1,500(5) / 1,489(5)	1,508(5)
C3-C9	1,501(2)	1,528(10)	1,508(5) / 1,502(5)	NA
Cl/C10-Ni-P	93,075(16)	92,24(14)	96,94(5) / 97,45(4)	101,27(5)
P-Ni-C3	107,22(5)	109,8(2)	101,57(12) / 101,58(12)	98,07(12)
C3-Ni-C1	66,96(6)	66,9(3)	66,83(16) / 67,00(15)	65,90(16)
C1-Ni-Cl/C10	92,92(5)	91,3(2)	94,60(11) / 94,41(11)	94,30(13)
HA (deg)	10,3	10,2	10,4 / 11,0	9,7
FA (deg)	8,2	7,9	10,4 / 12,2	7,2
ΔM-C (Å)	0,24	0,22	0,27 / 0,26	0,28
R (%)	3,41	10,55 ^b	6,33	4,11

^ala maille contient deux molécules cristallographiquement inéquivalentes

^bacquisition de données effectuée avec un macle

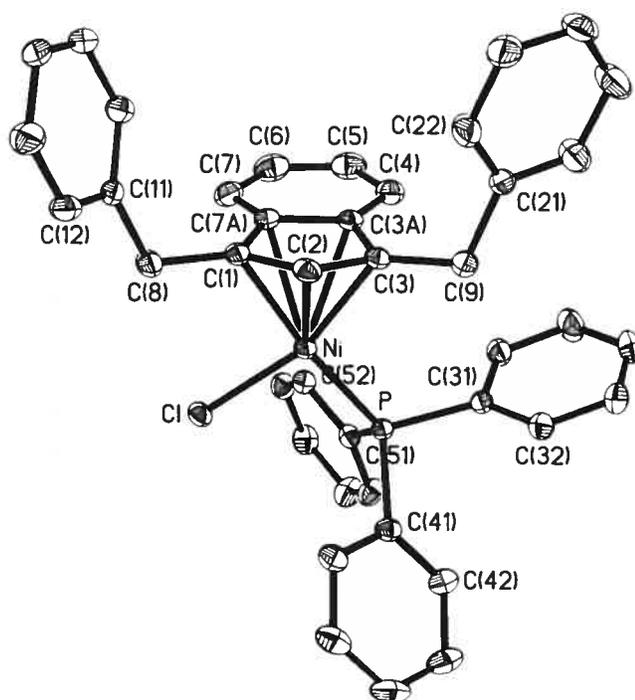


Figure 3.14 : ORTEP du $A(Bz_2)Cl$ avec 30% de probabilité sans les atomes de H

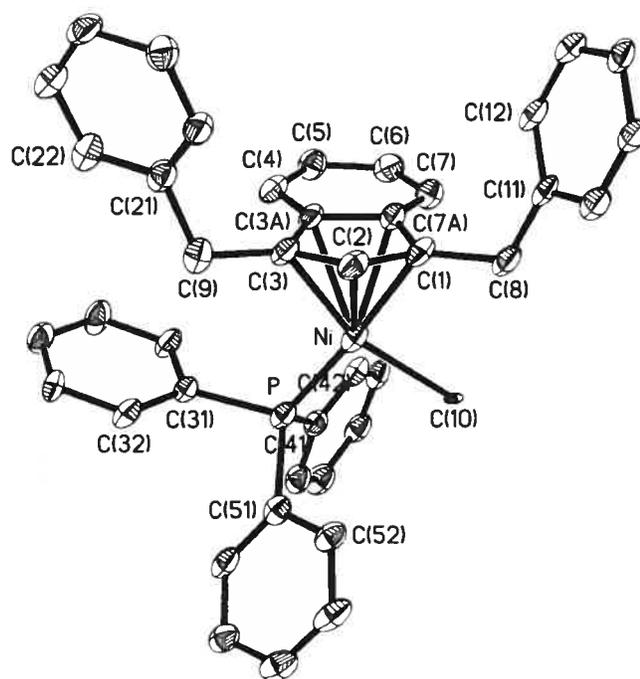


Figure 3.15 : ORTEP du $A(Bz_2)Me$ avec 30% de probabilité sans les atomes de H

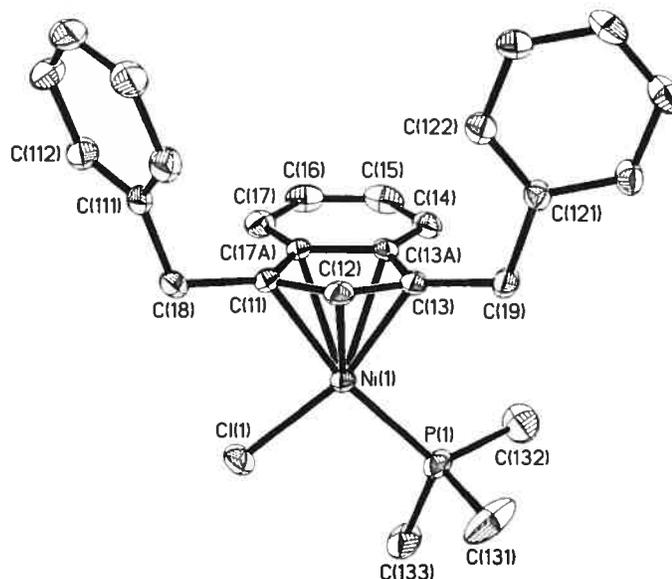


Figure 3.16 : ORTEP du $M(Bz_2)Cl$ [1] avec 30% de probabilité sans les atomes de H

3.3 - Préparation d'un Complexe Indényle du Nickel(II) par Addition Oxydante

Alors que certains composés du Pd(II) peuvent cliver la liaison C-Si du 1-SiMe₃-IndH pour produire des complexes Ind du Pd(II)^{49,135} les composés du Ni(II) et, même, des espèces du Ni(0) ne peuvent y arriver. En effet, le 1-SiMe₃-IndH, obtenu par silylation du IndLi avec du ClSiMe₃,¹²⁵ demeure essentiellement inerte avec le Ni(PMe₃)₄ et le Ni(PPh₃)₄, pourtant très susceptibles aux additions oxydantes. Le 1-SiMe₃-IndH peut cependant être facilement converti en 1-Br-IndH (**Figure 3.17**) par traitement avec un léger excès de dibromure de *p*-dioxane (C₄H₈O₂·Br₂).¹³⁶

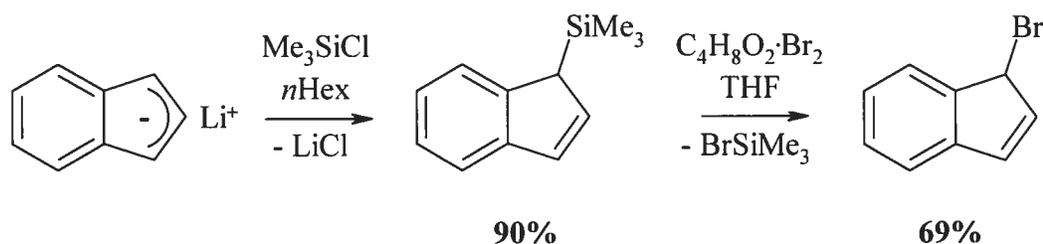


Figure 3.17 : Synthèse du 1-Br-IndH par bromination du 1-SiMe₃-IndH

La complexation du Br₂ par le *p*-dioxane¹³⁷ (telle que décrite à la **Section 6.2**) est essentielle au succès de la réaction car l'utilisation du Br₂ seul ne permet pas d'en isoler le produit. À l'état solide, le C₄H₈O₂·Br₂ est un complexe polymérique linéaire où des molécules de *p*-dioxane en conformation de type chaise sont pontées équatorialement par du Br₂ (**Figure 3.18**).¹³⁸ Il permettrait d'activer le Br₂ et de stabiliser, par solvation, les intermédiaires cationiques impliqués dans la bromination de la liaison double.¹³⁹

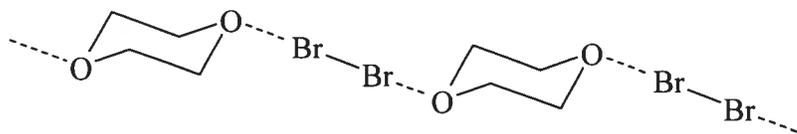


Figure 3.18 : Structure du C₄H₈O₂·Br₂ à l'état solide

La liaison C-Br du 1-Br-IndH est aisément activée par des espèces du Ni(0) comme dans le cas des liaisons C-X (X = Cl, Br, I) de ses analogues AllylX¹⁴⁰⁻¹⁴² et 1-X-CpH.¹⁴³ En effet, cette liaison est relativement faible (276 kJ/mol) comparativement à la liaison C-Cl (338 kJ/mol) par exemple.⁷⁰ L'étude de la réaction du 1-Br-IndH avec du Ni(PMe₃)₄, du Ni(COD)₂ et du Ni(PPh₃)₄ a donc été entreprise dans le but d'obtenir des complexes Ind du Ni(II) par la voie alternative d'addition oxydante.

Dans le cas de l'addition de 1 éq de 1-Br-IndH à du Ni(PMe₃)₄, obtenu par réduction du Ni(acac)₂ avec du AlEt₃ en présence de PMe₃,⁶⁰ le fort caractère électrodonneur σ du PMe₃ n'a pas permis la formation du complexe Ind du Ni(II) correspondant. Du Ni(PMe₃)₃Br₂ de couleur bleu foncé accompagné d'un mélange 1:1 des isomères optiques *d,l* et *meso* du produit d'homocouplage Ind₂ ont plutôt été obtenus à sa place après 1 h de réaction à TA (**Figure 3.19**).

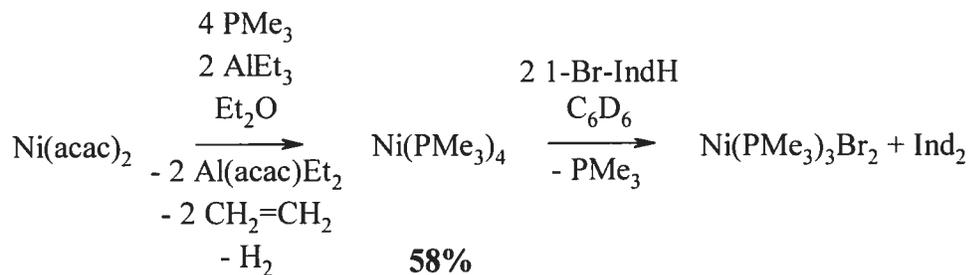


Figure 3.19 : Addition oxydante du 1-Br-IndH sur du Ni(PMe₃)₄

Les isomères optiques du Ind₂ ont pu être identifiés clairement par comparaison avec les données de RMN ¹H de la littérature.¹⁴⁴ Tel qu'attendu, aucun signal n'a pu être observé par RMN ³¹P{¹H} à TA pour le Ni(PMe₃)₃Br₂ à cause de l'échange d'un PMe₃ en solution qui est bien connu pour ce complexe.¹²¹ Des tentatives pour contrôler cette réaction presque instantanée à plus grandes échelles dans du Et₂O ou du PhH ont toutes échoué. En effet, l'ajout de NiBr₂ anhydre et/ou l'application d'un vide n'ont pas permis de trapper et/ou d'évacuer l'excès de PMe₃ du milieu réactionnel.

Le mécanisme réactionnel du couplage d'halogénures d'aryles catalysé par des complexes du Ni suscite toujours des débats.¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ La mécanistique qui opère dans un cas spécifique dépend grandement du type de catalyseur, de la nature du substrat et des conditions réactionnelles. Un parallèle peut être établi entre ce type de réaction et celle menant au couplage oxydatif du 1-Br-IndH en Ind₂.

Un mécanisme raisonnable (**Figure 3.20**) implique des intermédiaires d'état d'oxydation +2 et procède par addition oxydante du 1-Br-IndH sur le Ni(PMe₃)₄ suivie par une redistribution de ligands pour former un intermédiaire Ni(PMe₃)₃(η¹-Ind)₂ et du Ni(PMe₃)₃Br₂. L'élimination réductive de Ind₂ à partir de l'intermédiaire régènerait ainsi l'espèce du Ni(0). La formation d'un intermédiaire bis(η¹-Ind) par redistribution n'a toutefois pas pu être démontrée. Alternativement, l'élimination réductrice pourrait procéder par un processus binucléaire impliquant l'intermédiaire Ni(PMe₃)₃(η¹-Ind)Br pour générer le Ind₂ ainsi que du Ni(PMe₃)₃Br qui se disproportionnerait ensuite en espèces du Ni(0) et du Ni(II).

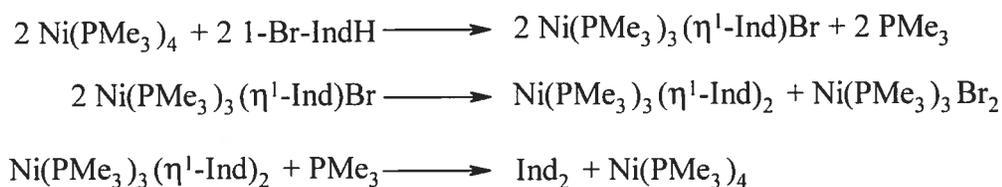


Figure 3.20 : Couplage oxydatif du 1-Br-IndH catalysé par du Ni(PMe₃)₄

Il a cependant été rapporté que l'ajout d'un excès de PMe₃ (5 éq) au complexe *trans*-η¹-BzNi(PMe₃)₂Cl mène à la formation de Ni(PMe₃)₃Cl₂, Ni(PMe₃)₄ et de 1,2-diphényléthane selon un mécanisme similaire.¹⁴⁸ Des mécanismes alternatifs (radicalaires ou non)

pourraient impliquer des intermédiaires d'état d'oxydation +2 et +4 ou même +1 et +3.¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ La formation d'intermédiaires de fortes valences semble toutefois peu probable en présence d'un excès de PMe_3 très nucléophile et réducteur pour les composés du Ni.¹³²

Dans le cas de l'addition de 1 ou 2 éq de 1-Br-IndH à du $\text{Ni}(\text{COD})_2$, on observe, par RMN ^1H après 1 h de réaction à TA, la formation d'un mélange d'environ 4:1 des isomères optiques *d,l* et *meso* du Ind_2 accompagnés par du COD libre et la précipitation d'un solide orange qui semble être du NiBr_2 . (**Figure 3.21**).

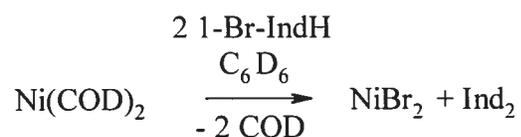


Figure 3.21 : Addition oxydante du 1-Br-IndH sur du $\text{Ni}(\text{COD})_2$

Le mécanisme de réaction (**Figure 3.22**) pourrait impliquer des intermédiaires d'état d'oxydation +2 et +4 tel que suggéré précédemment¹⁴⁹ et procéder par deux additions oxydantes successives du 1-Br-IndH sur le $\text{Ni}(\text{COD})_2$, dont les ligands sont faiblement coordonnants, pour former l'intermédiaire $(\eta^1\text{-Ind})_2\text{NiBr}_2$ suivies par l'élimination réductrice du Ind_2 . La sélectivité accrue observée pour la formation du *d,l*- Ind_2 par rapport au *meso*- Ind_2 en employant du $\text{Ni}(\text{COD})_2$ au lieu du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ comme catalyseur de couplage pourrait être un indicateur important que les mécanismes impliqués procèdent par différents intermédiaires réactionnels (probablement non-radicalaires dans le cas présent).

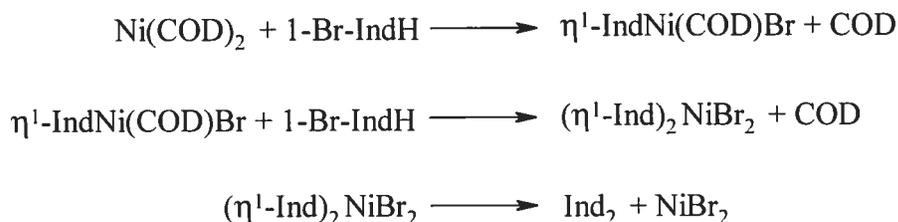


Figure 3.22 : Couplage oxydatif du 1-Br-IndH catalysé par du $\text{Ni}(\text{COD})_2$

Dans le cas de l'addition de 1 éq de 1-Br-IndH à du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, obtenu par réduction du $\text{Ni}(\text{acac})_2$ avec du AlEt_3 en présence de PPh_3 ,¹⁵⁰ on obtient du ABr très efficacement après

seulement 1 h de réaction à TA (**Figure 3.23**). Le PPh_3 libéré ainsi que les autres impuretés peuvent être retirés par simples lavages avec du *n*Hex.

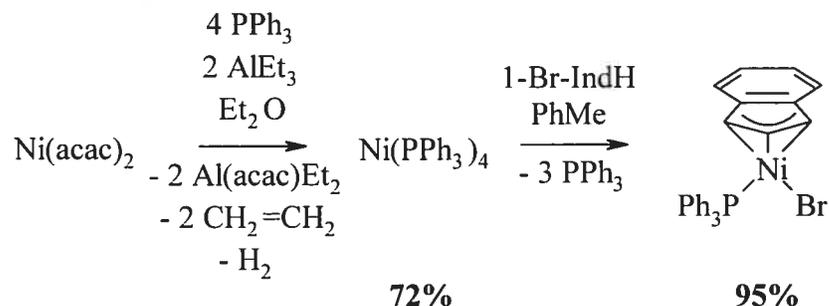


Figure 3.23 : Synthèse du ABr par addition oxydante du 1-Br-IndH sur du $\text{Ni(PPh}_3)_4$

Le PPh_3 moins nucléophile du $\text{Ni(PPh}_3)_4$ permet la formation du complexe Ind du Ni(II) correspondant au lieu de mener au couplage oxydatif du 1-Br-IndH en Ind_2 . Cette méthode synthétique est clairement avantageuse comparativement à celle employant du IndLi pour obtenir son proche analogue ACl, le premier complexe Ind du Ni(II) du groupe de Zargarian,¹³³ avec des rendements modestes car elle permet d'éviter les réactions secondaires associées à l'utilisation d'un anion Ind (**Figure 3.3**). Il semble s'agir du premier composé Ind d'un MT à avoir été obtenu par addition oxydante d'un 1-X-IndH (X = halogènes).

Les ligands PPh_3 sont si encombrants que l'espèce du Ni(0) existe presque exclusivement sous forme de $\text{Ni(PPh}_3)_3$ en solution à TA.¹⁵¹ La formation du complexe Ind procède vraisemblablement par addition oxydante du 1-Br-IndH sur le $\text{Ni(PPh}_3)_3$ suivie d'un glissement haptotropique $\eta^1 \rightarrow \eta^{3/5}$ du ligand Ind qui est suffisamment rapide pour ne pas être inhibé par le PPh_3 plus faiblement coordonné au Ni que ne l'est le PMe_3 (**Figure 3.24**).

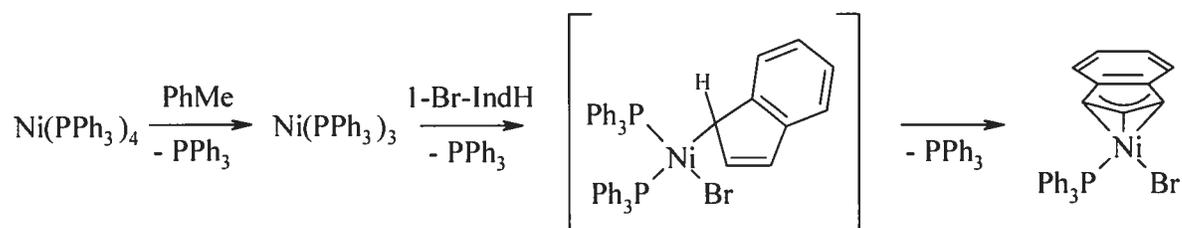


Figure 3.24 : Mécanisme de la formation du ABr par addition oxydante du 1-Br-IndH

Le spectre de RMN ^1H du ABr à TA (**Figure 3.25**) montre un signal correspondant à son H3 à 3,55 ppm par rapport à celui du ACl qui se situe à 3,31 ppm alors que les résonances de leur H1 sont pratiquement identiques et se trouvent à 5,90 et 5,91 ppm respectivement. Ces δ attestent du caractère plus sp^2 du C1 par rapport au C3 plus sp^3 en plus de l'influence anisotropique des substituants aromatiques du PPh_3 sur le H3. Le spectre de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du ABr montre aussi un déplacement à plus bas champ pour son singulet à 31,0 ppm par rapport à celui du ACl à 28,2 ppm. De tels déplacements ont également été rapportés pour la série de complexes $\text{A}(\text{Me})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).¹ Leurs signaux de $\text{H}_3/^{31}\text{P}$ ont été observés à 3,38/31,2, 3,55/33,9 et 3,86/38,6 ppm respectivement. Similairement, des signaux H3 (les auteurs n'ont pas fourni les δ des signaux de ^{31}P) de 3,37, 3,61 et 3,93 ppm ont été respectivement rapportés pour la série de complexes $\text{A}(\text{Et})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).⁵¹ La tendance observée pour les signaux de H3 peut être expliquée par l'influence *trans* plus importante des ligands halogénures en suivant l'ordre d'électrodonation σ de $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ qui affaiblit la liaison opposée du Ni avec le C3. La tendance observée pour les signaux de ^{31}P peut être expliquée de manière similaire par la nucléophilicité accrue des halogènes plus lourds et, donc, plus polarisables qui renforce la liaison Ni-P en enrichissant le centre métallique en électrons. De plus, l'analyse du spectre de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du ABr a permis de déterminer sa valeur de $\Delta\delta^{13}\text{C}$ comme étant d'environ -3 ppm comparativement à environ -2 ppm pour le ACl. Quoique semblable, la valeur obtenue suit la logique du ligand Br^- ayant une influence *trans* plus importante que celle du Cl^- .

Les spectres de RMN ^1H à TV du ABr (**Tableau VI.I** de la **Section 6.4**) montrent un déplacement, un élargissement et une disparition graduelle de ses six principales résonances reliées par symétrie (H1/H3, H4/H7 et H5/H6) en augmentant la température de 193 K à 348 K, température à laquelle il subit une décomposition thermique, alors que le ACl avait montré l'apparition de trois signaux coalescents.¹³³ Le ABr est significativement moins stable à l'air et à la chaleur que le ACl similairement à ce qui a été rapporté pour une série de complexes halogénures analogues.⁵¹ Il est possible de qualifier l'haptacité d'un composé Ind en solution par la facilité de la rotation de son ligand autour de l'axe Ni-Ind à l'aide de l'équation de Holmes-Gutowski pour un processus d'échange à deux sites impliquant une rotation moléculaire¹⁵² :

$$\Delta G^\ddagger = RT_c [22,96 + \ln(T_c/\Delta\delta)] \text{ kJ/mol} \quad (\text{Équation C})$$

ΔG^\ddagger (kJ/mol) est l'énergie libre d'activation, R ($8,315 \times 10^{-3}$ kJ/mol·K) est la constante des gaz parfaits, T_c (K) est la température de coalescence et $\Delta\delta$ (Hz) est la différence de fréquences des signaux coalescents. En effet, malgré l'impossibilité de déterminer la température de coalescence du ABr, la valeur de ΔG^\ddagger a tout de même pu être estimée à au moins 63 kJ/mol pour la rotation encombrée de son ligand Ind qui est comparable à la valeur d'environ 67 kJ/mol obtenue précédemment pour le ACl.¹³³ L'énergie requise par ces composés est plutôt considérable comparativement à la barrière de rotation du complexe analogue AMe qui n'est que d'environ 42 kJ/mol pour passer d'une symétrie C_1 à l'état solide à une symétrie C_S en solution.¹³⁴

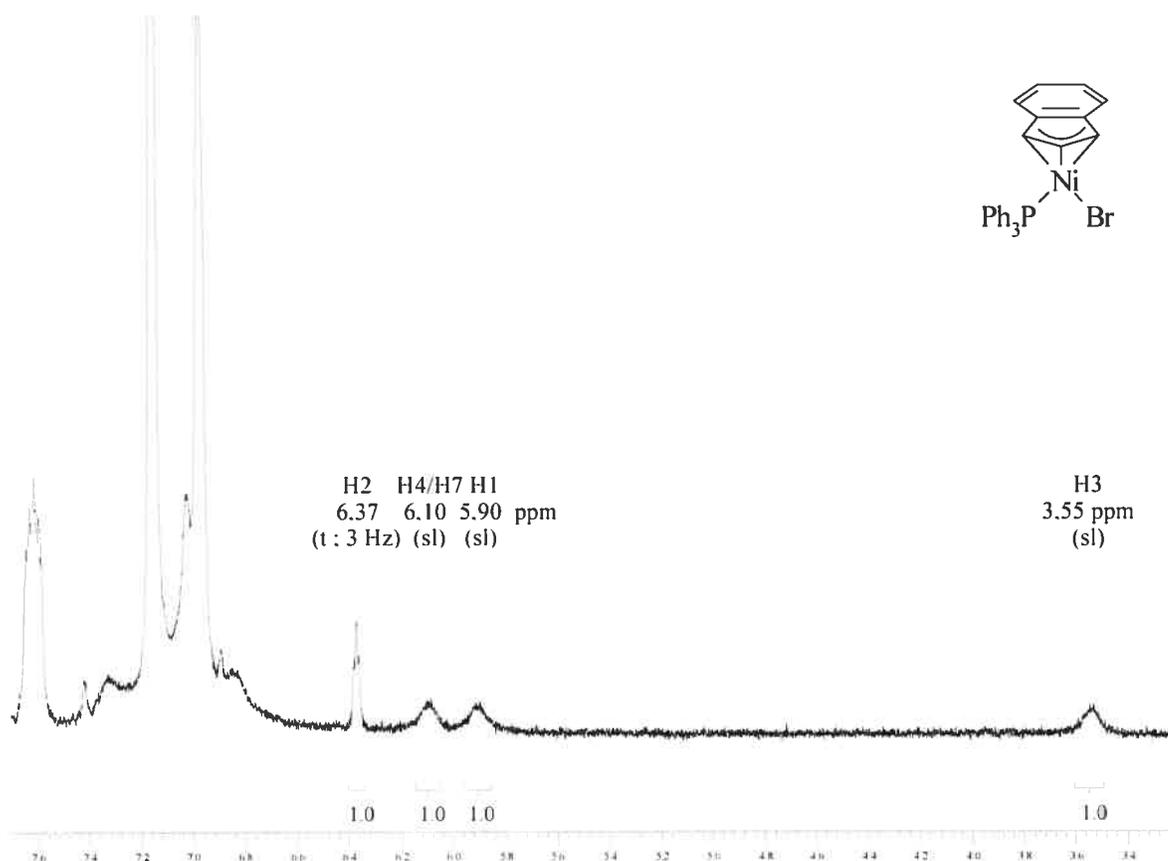


Figure 3.25 : Spectre de RMN ^1H (C_6D_6 ; 300,1 MHz) du ABr à TA

L'étude cristallographique du ABr (**Annexe D**) a confirmé la similitude de sa structure (**Figure 3.26**) avec celle du ACl.¹³³ La distorsion de type η^1, η^2 , reflétée par la liaison C1-C2 qui est significativement plus courte que la liaison C2-C3 (**Tableau III.IV**), est

toutefois moins importante pour le ABr (Ni-C1 > Ni-C2, Ni-C3 et Ni-C3a ≈ Ni-C7a) que pour le ACl (Ni-C1 > Ni-C2 > Ni-C3 et Ni-C7a > Ni-C3a) (**Tableau III.IV**). La coordination du ligand Ind serait ainsi un peu plus symétrique pour le ABr que pour le ACl probablement à cause de l'influence *trans* supérieure du Br⁻ comparativement à celle du Cl⁻ moins électrodonneur σ en concordance avec les données obtenues par RMN ¹H. Par contre, les valeurs des paramètres structuraux Δ M-C, HA et FA du ABr sont très semblables à celles du ACl (**Tableau III.IV**). L'hapticité du ligand Ind du ABr ne serait donc que légèrement plus η^5 que le complexe analogue ACl en concordance avec les données obtenues par RMN ¹³C{¹H}. De plus, telle qu'attendue d'après la RMN ³¹P{¹H}, la liaison Ni-P du ABr est significativement plus courte que celle du ACl malgré le fait que le ligand Br⁻ est plus encombrant que le ligand Cl⁻. Cela illustre la force accrue de la liaison Ni-P telle que suggérée précédemment.

Tableau III.IV : Sélection de distances de liaison (Å), d'angles (deg) et de paramètres structuraux du ABr et du ACl¹³³

	ABr	ACl
Ni-P	2,1754(8)	2,1835(7)
Ni-Br/Cl	2,3272(6)	2,1822(7)
Ni-C1	2,079(3)	2,094(2)
Ni-C2	2,051(3)	2,061(2)
Ni-C3	2,053(3)	2,042(2)
Ni-C3a	2,338(3)	2,318(2)
Ni-C7a	2,339(3)	2,344(2)
C1-C2	1,401(5)	1,399(4)
C2-C3	1,431(5)	1,417(4)
C3-C3a	1,448(4)	1,449(3)
C3a-C7a	1,421(4)	1,422(3)
C7a-C1	1,458(4)	1,459(3)
Br/Cl-Ni-P	98,08(3)	97,43(3)
P-Ni-C3	100,17(10)	100,75(8)
C3-Ni-C1	66,82(14)	66,29(11)
C1-Ni-Br/Cl	95,01(10)	95,83(8)
HA (deg)	11,1	10,9
FA (deg)	11,1	11,7
Δ M-C (Å)	0,27	0,26
R (%)	3,66	3,63

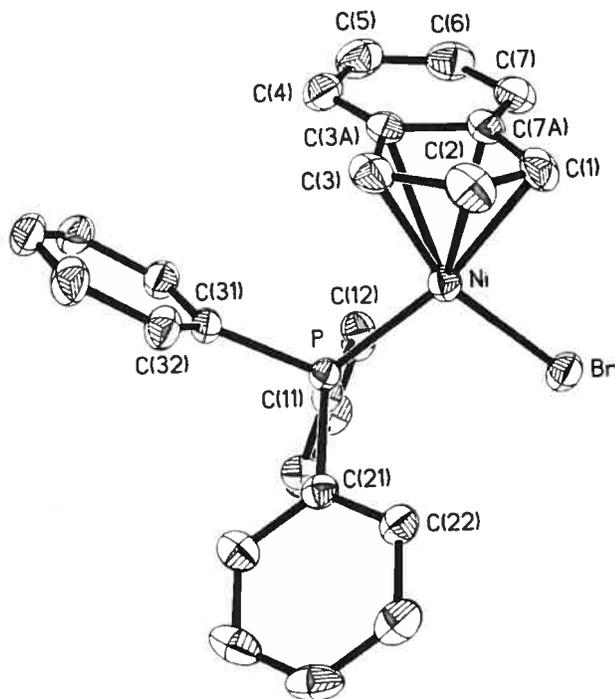


Figure 3.26 : ORTEP du ABr avec 30% de probabilité sans les atomes de H

3.4 - Préparation d'un Complexe Indényle du Nickel(II) Comportant un Ligand Silyle

Les travaux de Lappert et Speier¹⁰³ sur la réactivité du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ avec des chlorosilanes et des hydrosilanes leur ont permis d'obtenir des espèces silyles du Ni (**Section 2.5**) dont le plus stable avec du HSiCl_3 (**Figure 2.19**). Le groupe de Klabunde (**Section 2.3**) a également démontré qu'un tel composé peut être obtenu par addition oxydante du HSiCl_3 sur du $\text{Ni}(\text{COD})_2$ en présence de PhMe (**Figure 2.6**).⁷⁷ La réaction du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ avec du HSiCl_3 , qui n'a pas été étudiée par le passé, s'avérait donc être un prospect intéressant dans l'espoir d'obtenir un complexe comportant une liaison Ni-Si. De tels composés silyles beaucoup moins stables que leurs analogues alkyles sont proposés comme intermédiaires pour la catalyse du couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes⁵⁷ et de réactions d'hydrosilylation d'oléfines⁴⁶ par les complexes Ind du Ni(II). L'étude de la structure et de la réactivité de tels composés est donc d'un intérêt certain pour avancer notre compréhension des processus catalytiques étudiés à condition de pouvoir les préparer.

En effet, le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ réagit fortement avec un excès de HSiCl_3 et la solution initialement jaune devient presque instantanément rouge-mauve. La réaction est accompagnée d'un vigoureux dégagement de gaz qui, selon toute vraisemblance, est du H_2 . Le produit isolé de la réaction est très sensible à l'air, à l'humidité et à la chaleur. De plus, il se décompose lorsque exposé à un séchage prolongé probablement par la perte d'un de ses ligands PMe_3 volatiles. Son produit de décomposition est de couleur turquoise et semble être paramagnétique.

Les spectres de RMN ^1H et de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du produit (la caractérisation par RMN est disponible à la **Section 6.3**) montrent la présence de pseudo-quadruplets qui correspondent au couplage virtuel des H et des C du PMe_3 avec leur propre P ainsi que ceux de deux autres PMe_3 ($^2J_{\text{H-P}}$ 2 Hz et $^1J_{\text{C-P}}$ 11 Hz). Cela constitue donc une indication que le produit présente en fait trois PMe_3 . Son spectre de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ est encore plus révélateur de par la présence de signaux satellites correspondants au couplage des phosphines avec du ^{13}C et du ^{29}Si (**Figure 3.27**) qui suggèrent que le composé serait en fait du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$.

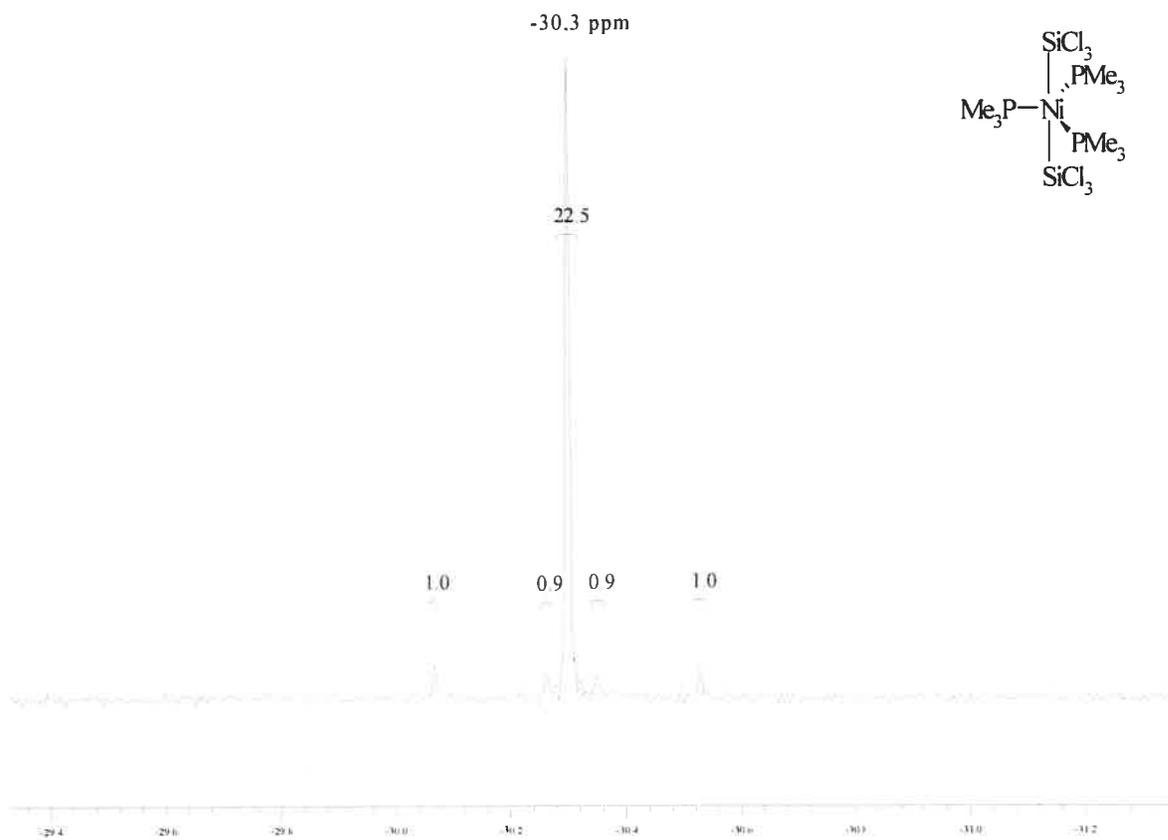


Figure 3.27 : Signal de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 ; 121,5 MHz) du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ à TA

Les constantes de couplage $^1J_{P-C}$ et $^2J_{P-Si}$ obtenues sont de 11 et 56 Hz respectivement. La présence de couplages est indicative d'une structure relativement « rigide » à TA à l'échelle de temps d'acquisition du spectromètre de RMN. Un complexe dont les ligands seraient échangés rapidement autour du centre métallique ne produirait pas de couplage perceptible. Par ailleurs, les résonances des complexes analogues $Ni(PMe_3)_3Cl_2$ et $Ni(PMe_3)_3Br_2$ sont trop larges pour être observables par RMN à TA tel que discuté précédemment (**Section 3.3**). La constante de couplage $^2J_{P-Si}$ de 56 Hz se trouve dans l'ordre de grandeur de celles observés pour les phosphines coordonnées en position *cis* par rapport au ligand silyle (**Section 2.1**).

De plus, l'abondance isotopique naturelle¹⁵³ du ^{29}Si (4,70%) permet d'évaluer le nombre de noyaux se couplant au ^{31}P (100%). En effet, une molécule donnée du complexe peut présenter 0, 1 ou 2 noyaux de ^{29}Si selon des probabilités de 90,82%, 8,96% et 0,22% respectivement. La présence d'aucun noyau de ^{29}Si ne produit évidemment pas de couplage alors que la présence de 1 ou 2 noyaux de ^{29}Si produirait un doublet ou un triplet satellite respectivement. La probabilité d'avoir deux noyaux de ^{29}Si à la fois est toutefois trop faible pour permettre de percevoir un triplet (dont le pic central serait de toute façon dissimulé par le singulet du composé à -30,3 ppm) de si faible intensité. La probabilité d'avoir un seul noyau de ^{29}Si est cependant suffisante pour percevoir le doublet résultant. Ainsi, la somme des intégrations des signaux satellites observés pour le couplage $^2J_{P-Si}$ est de 2,0 alors que l'on devrait s'attendre à environ 2,2 (10,1 fois moins intense) statistiquement parlant par rapport à l'intégration (22,5) du singulet à -30,3 ppm. Enfin, la somme des intégrations des signaux satellites ne pourrait statistiquement être que d'environ 1,1 (20,3 fois moins intense) s'il n'y avait qu'un seul atome de Si dans la molécule (95,3% de chance de posséder aucun noyau de ^{29}Si et 4,70% de chance d'en posséder un).

En principe, la RMN $^{29}Si\{^1H\}$ serait une méthode de caractérisation toute indiquée pour vérifier la présence de Si dans le composé mais sa substitution par des Cl a malheureusement rendu la détection du signal impossible dans du C_6D_6 à TA (79,5 MHz) à cause d'un élargissement si important qu'il se perd dans la ligne de base (**Section 1.7**).

L'ensemble des données spectroscopiques combinés aux observations expérimentales permettent de suggérer l'obtention du complexe de géométrie bipyramidale à base triangulaire $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ selon la réaction suivante (**Figure 3.28**).

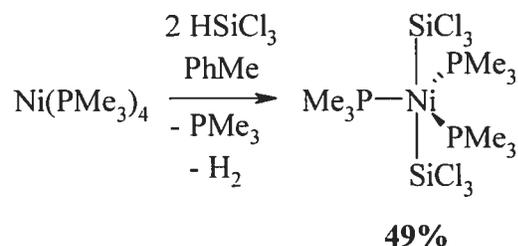


Figure 3.28 : Synthèse du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ par réaction du HSiCl_3 avec du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$

Il serait possiblement formé par addition oxydante du HSiCl_3 sur le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ accompagnée d'une redistribution de ligands et suivie d'une élimination réductrice de H_2 selon un mécanisme analogue (**Figure 3.29**) à celui discuté (**Section 3.3**) pour l'addition oxydante du 1-Br-IndH sur du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ (**Figure 3.20**).

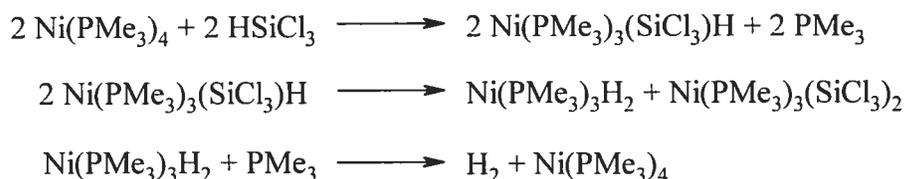


Figure 3.29 : Mécanisme proposé pour la formation du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$

Le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ a été obtenu par une méthode synthétique indirecte (**Figure 2.7**) et caractérisé par le groupe de Klabunde en 1989 (**Section 2.3**).⁸³ Comme dans le cas de son analogue $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiF}_3)_2$ obtenu par des voies différentes (**Figures 2.7** et **2.21**)^{83.104.105} et caractérisé cristallographiquement (**Section 2.5**),¹⁰⁴ ce produit adopterait une telle géométrie avec ses ligands Cl_3Si^- situés aux sites axiaux afin de maximiser la rétrodonation de type $d\pi-p\sigma^*$ impliquant les orbitales 3d pleines du Ni et les orbitales 4p vides du Si. Cette interaction, encore plus importante pour son analogue fluoriné plus électro attracteur, serait responsable de la stabilité relative et de la « rigidité » du complexe qui ne semble pas être fluxionnel à TA.

Le composé est toutefois accompagné d'un produit secondaire généré en cours de réaction et dont la nature est inconnue. Ce produit secondaire ne se forme pas lors de l'isolation du composé car il est observé dans les mêmes proportions (environ 40%) lors d'essais en tube de RMN dans du C_6D_6 . En effet, on remarque invariablement la présence d'un signal très large (largeur de pic à mi-hauteur d'environ 60 Hz vs 7 Hz pour le singulet du composé) par RMN $^{31}P\{^1H\}$ situé à -26,6 ppm. Un singulet est également observé par RMN 1H et par $^{13}C\{^1H\}$ pour ce produit secondaire mais la SM n'a pas permis son identification (la caractérisation par RMN et par SM est disponible à la **Section 6.3**). Cela expliquerait la différence de couleur observée pour ce composé par rapport au orange rapporté lors des expériences du groupe de Klabunde⁸³ et de Lagow.^{104,105}

Des variations des conditions réactionnelles comme la quantité de $HSiCl_3$ ajoutée (5-15 éq), la température à laquelle l'addition a été effectuée ($-77^\circ C$, $0^\circ C$, TA), le solvant de réaction (*n*Hex, Et_2O , PhMe), le temps de réaction (1-3 h) et la concentration en complexe de départ (environ 30-60 mmol/L) n'ont pas permis d'améliorer la situation. La réaction du $Ni(PMe_3)_2(Me)Cl$ avec du $HSiCl_3$ (15 éq) mène d'ailleurs à la formation d'un mélange de $Ni(PMe_3)_3(SiCl_3)_2$ (environ 15%) et d'un produit inconnu (environ 85%) dont la résonance se situe à -9,1 ppm par RMN $^{31}P\{^1H\}$ accompagnée d'un dégagement gazeux important après 1 h dans du C_6D_6 à TA.

Le $Ni(PMe_3)_3(SiCl_3)_2$ soluble dans tous les solvants organiques disponibles n'a pas pu être purifié outre que par filtration, toute manipulation menant à une décomposition accrue en produit turquoise. Des tentatives de recristallisation dans un minimum de *n*Hex à $-30^\circ C$ n'ont permis d'obtenir qu'une grande quantité de cristaux rouges correspondants à du $Ni(PMe_3)_2Cl_2$ par spectroscopie (la caractérisation par RMN est disponible à la **Section 6.3**) et par cristallographie (**Figure 3.30** et **Tableau III.V**). Ce composé en est vraisemblablement un de décomposition et ne provient pas du mélange de départ. De plus, il est accompagné par la formation d'une grande quantité du produit de décomposition turquoise.

Étrangement, la structure cristallographique (**Annexe E**) du $Ni(PMe_3)_2Cl_2$ (**Figure 3.30**) ne semble pas avoir été rapportée par le passé. Tel que prévu précédemment,¹²¹ le complexe présente une géométrie presque parfaitement plan-carrée (**Tableau III.V**) comparativement

à celle du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ qui est tétraédrique déformée (**Tableau III.V**).^{154,155} Par ailleurs, le $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ adopte une géométrie plan-carrée dans certains solvants halogénés¹⁵⁵ comme le 1,2-dichloroéthane ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) ou le DCM comme en témoigne le changement de couleur du noir-vert au rouge en solution.

Tableau III.V : Sélection de distances de liaison (Å) et d'angles (deg) du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$, du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ¹⁵⁵ et du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)_2$ ¹⁵⁵

	$\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)_2$
Ni-P	2,2263(7)	2,320(9)	2,242(3)
Ni-Cl	2,1599(7)	2,206(9)	2,155(3)
P-C1	1,803(3)	1,827(17)	1,821(11)
P-C2	1,815(5)	1,846(19)	1,827(11)
P-C3	1,818(4)	1,849(16)	1,839(11)
Cl-Ni-P	88,14(3)	104,6(3)	93,2(1)
Cl-Ni-P'	91,86(3)	93,2(1)	ND
Cl-Ni-Cl'	180,00(3)	126,6(3)	ND
P-Ni-P'	180,00(3)	111,5(4)	ND
R (%)	4,66	10,3	6,3

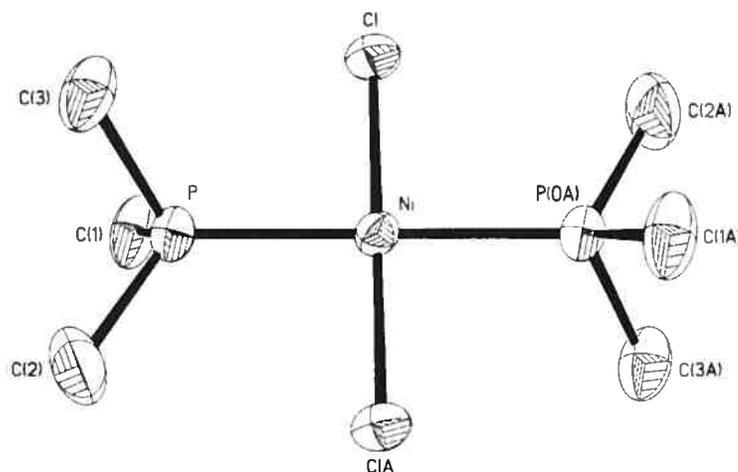


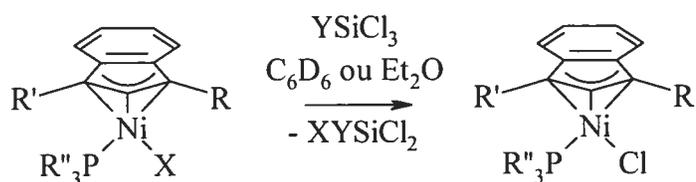
Figure 3.30 : ORTEP du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ avec 30% de probabilité sans les atomes de H

Malgré la présence d'une quantité importante d'un produit inconnu, la réactivité du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ a été étudiée avec une variété de réactifs (6 éq) dans du C_6D_6 à TA afin de vérifier la possibilité de substituer les Cl du ligand Cl_3Si^- . En effet, des tentatives de réduction (LiAlH_4), méthylation (MeMgCl ou MeLi) et de méthylation (NaOMe) n'ont

menées qu'à la décomposition du produit en $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ (-21,3 ppm par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), présumément par élimination réductrice de ses ligands silyles après substitution. Des réactions avec du AgBF_4 ont également mené à la formation d'un produit orange en solution dont la résonance par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspond à un singulet à -8,6 ppm accompagné d'une multitude de substances fluorinées non-identifiées dont le principal affiche un singulet à -94,8 ppm par RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$. L'absence de couplage rend l'obtention du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiF}_3)_2$ correspondant très peu probable. La réaction du composé avec du HCl (2 éq) mène à sa décomposition complète et instantanée en un précipité turquoise. La solution surnageante incolore ne présente aucun signal significatif par RMN. De plus, le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ demeure inerte avec du dppe (1 éq) pendant 20 h dans du C_6D_6 à TA jusqu'à 50°C.

Malgré les défis synthétiques que pose visiblement la préparation de composés silyles du Ni, les travaux concernant le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ ont au moins permis de développer des stratégies de caractérisation très utiles en vue d'identifier un complexe Ind du Ni(II) comportant un ligand silyle. L'objectif étant de mieux comprendre les facteurs déterminant pour la stabilisation de tels composés qui sont normalement extrêmement réactifs.

La voie la plus simple et la plus directe pour préparer un complexe Ind du Ni(II) comportant un ligand silyle semblait être, à priori, par métathèse (**Section 1.7**) du HSiCl_3 avec le composé Ni-Me correspondant de manière analogue à celle employée par le groupe de Kumada (**Section 2.2**) pour un complexe Cp analogue (**Figure 2.3**).⁷⁴ L'ajout d'un excès (15 éq) de HSiCl_3 n'a toutefois pas eu l'effet escompté. En effet, plutôt que les composés silyles, les complexes Ni-Cl correspondants ont été obtenus par l'ajout de HSiCl_3 généralement après 1 h de réaction à TA sans qu'aucune évolution gazeuse n'ait été observée (**Figure 3.31**).



R = H, Me, *i*Pr, Bz

R' = H, Bz

R'' = Ph, Me

X = Cl, Br, Me

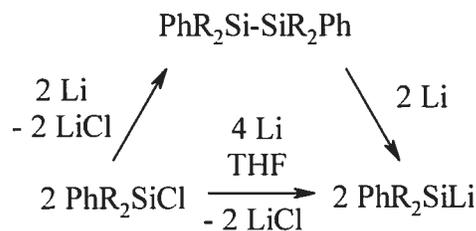
Y = H, Cl, Me, Ph

Figure 3.31 : Réaction de complexes Ind du Ni(II) avec des chlorosilanes

Les chlorosilanes (HSiCl_3 , SiCl_4 , MeSiCl_3 , PhSiCl_3) agiraient donc comme agents de chlorination pour une panoplie de complexes Ind du Ni(II) alors qu'ils mènent à la silylation d'un composé Cp analogue.⁷⁴ L'utilisation du $\text{A}(\text{Me})\text{Et}$ comme complexe de départ n'a guère changé l'issue de la réaction. Il est probable que la plus grande densité électronique du Ni(II) des composés Cp formellement à 18 électrons lui procure plus d'affinité pour le Si que pour le Cl comparativement au Ni(II) électroniquement plus pauvre pour les composés Ind formellement à 16 électrons. Par ailleurs, la formation de MeSiCl_3 a été détectée par RMN ^1H à 0,49 ppm de la réaction du $\text{A}(\text{Me})\text{Me}$ ou du $\text{M}(\text{Me})\text{Me}$ avec du SiCl_4 . Même le ABr (31,0 ppm par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) est converti à environ 20% en ACl (28,2 ppm par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) après seulement 1 h de réaction avec du HSiCl_3 (15 éq) dans du C_6D_6 à TA malgré la plus grande nucléophilicité du Br^- par rapport au Cl^- . Le processus de chlorination est toutefois significativement plus lent pour les complexes comportant un ligand PMe_3 qui mènent également à la formation d'une quantité importante de l'espèce inconnue dont la résonance est située à -9,1 ppm par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ telle que mentionnée précédemment. Ces mêmes complexes sont demeurés inertes envers des hydrosilanes tertiaires comme le $\text{HSi}(\text{OEt})_3$, le HSiPh_3 et le HSiEt_3 .

Une voie alternative par élimination d'un sel (**Section 1.7**) a également été tentée en suivant l'exemple de Colomer, Corriu et Meunier (**Section 2.2**) qui ont utilisé le LiSiPh_3 comme réactif pour préparer un complexe Cp du Ni(II) comportant un ligand silyle (**Figure 2.4**).⁷⁵

Les réactifs de type LiSiR_2Ph ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) se préparent directement par addition de Li au chlorosilane correspondant, comportant au moins un groupement aryle, dans du THF (**Figure 3.32**) de manière similaire à la formation de réactifs de Grignard ou d'organolithiens.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸



$\text{R} = \text{Ph}$ (91%) ou Me (52%)

Figure 3.32 : Préparation de réactifs de type LiSiR_2Ph ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$)

L'utilisation de 4 éq de Li est nécessaire afin d'assurer le clivage des dimères qui pourraient être générés par couplage des fragments silyles. La solution de LiSiR_2Ph peut ensuite être dosée par un titrage de type acide-base¹⁵⁸ et/ou par dérivation avec du Me_3SiCl .¹⁵⁹ La première méthode peut avoir tendance à surestimer la concentration du réactif car elle implique le dosage de la quantité totale de base présente en solution alors que la deuxième peut avoir tendance à la sous-estimer à cause de la dérivation incomplète du réactif. La moyenne des rendements obtenus par les deux méthodes s'avère donc être une estimation plus juste du dosage de la solution de réactif.

Le LiSiPh_3 et le LiSiMe_2Ph ont été préparés pour leurs propriétés stériques et électroniques contrastantes. Le LiSiMe_2Ph a été préféré au LiSiMe_3 car il est beaucoup plus facile à préparer¹⁶⁰ et la présence d'un groupement Ph au lieu d'un groupement Me ne devrait pas avoir d'impact stérique ou électronique considérable pour l'usage souhaité. L'obtention de LiSiCl_3 est en principe également possible mais la voie synthétique requise pour y arriver est toutefois peu pratique ce qui rend cette espèce presque inutilisable comme réactif usuel.¹⁶¹

La réactivité du LiSiPh_3 et du LiSiMe_2Ph (1 éq) a donc été étudiée avec une sélection de complexes Ind du Ni(II) après 3 h dans du C_6D_6 entre 0°C et 25°C (**Figure 3.33**).

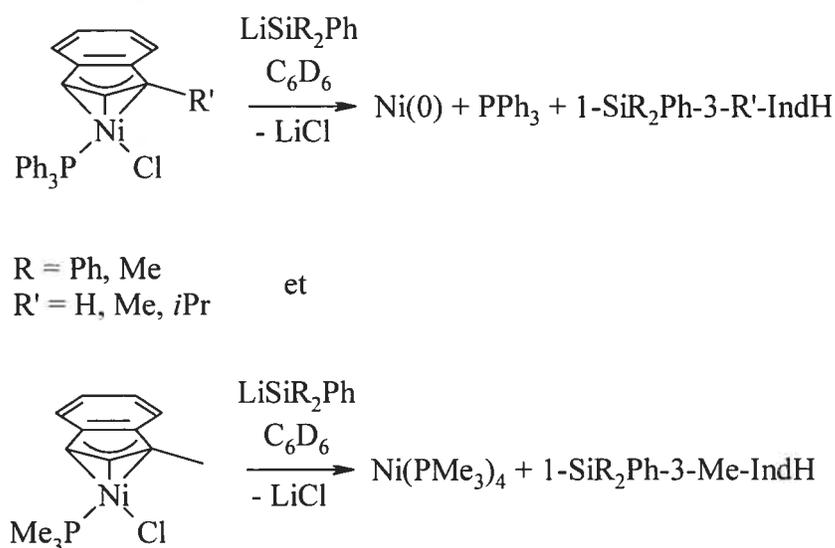


Figure 3.33 : Réaction de complexes Ind du Ni(II) avec du LiSiR₂Ph (R = Ph, Me)

Dans tous les cas, il semblerait que l'anion PhR₂Si⁻ substitue d'abord le ligand Cl⁻ du complexe puis l'intermédiaire silyle du Ni(II) instable ainsi formé se décomposerait par élimination réductive du 1-SiR₂Ph-3-R'-IndH correspondant pour ultimement mener à la formation d'une espèce du Ni(0). En effet, la présence de Ni(PMe₃)₄ (-21,3 ppm) a été observée pour les essais impliquant le complexe avec le PMe₃ alors que du PPh₃ libre (-4,8 ppm) a été observé pour les essais impliquant les complexes avec le PPh₃ par RMN ³¹P{¹H} en plus de signaux qui semblent correspondre à des IndH substitués par RMN ¹H. Des résultats similaires ont été obtenus par réaction avec du Ni(PMe₃)₂Cl₂ ou du Ni(PMe₃)₂(Me)Cl. Les groupements substituants Me et Ph ne seraient donc pas suffisamment stabilisants pour permettre la formation d'un composé silyle du Ni(II) stable.

Une autre voie de synthèse, analogue à celle de Glockling et McGregor (**Section 2.2**) impliquant le nickelocène (**Figure 2.2**),^{72,73} a été employée dans le but d'obtenir un complexe Ind du Ni(II) comportant un ligand silyle. Le Ind₂Ni, obtenu de l'addition du IndLi sur du Ni(acac)₂ (**Figure 3.39**),⁶⁶ s'est avéré être un complexe précurseur très prometteur pour y arriver. En effet, l'ajout de HSiCl₃ (20 éq) à des mélanges de Ind₂Ni et de PR₃ dans du C₆D₆ à TA a permis d'observer la formation des complexes IndNi(PR₃)SiCl₃ correspondants (R = Ph, Me) (**Figure 3.34**).

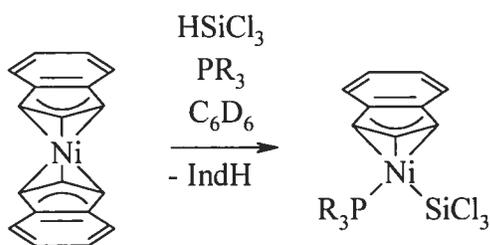


Figure 3.34 : Réaction du HSiCl₃ avec un mélange de Ind₂Ni et de PR₃ (R = Ph, Me)

La réaction (**Figure 3.34**) semble toutefois procéder beaucoup plus lentement avec le PMe₃ qui prend 7 jours pour arriver à complétion alors qu'un jour est suffisant avec le PPh₃. La présence de signaux satellites correspondants au couplage ²J_{P-Si} a ainsi pu être observée pour les composés silyles par RMN ³¹P{¹H}. Une constante de couplage de 72 Hz est attribuable au MSiCl₃ dont le signal se situe à -6,8 ppm (**Figure 3.35**) alors qu'elle est de 63 Hz pour le ASiCl₃ dont le signal se trouve à 48,2 ppm (**Figure 3.36**). Le couplage ²J_{P-Si} du ASiCl₃ n'est pas aussi facile à repérer que pour son analogue MSiCl₃ car le PPh₃ est beaucoup plus labile que le PMe₃ de par sa position *cis* par rapport à un autre ligand encombrant qu'est le Cl₃Si⁻. La présence de PPh₃ libre est d'ailleurs souvent observable en solution pour ce composé par RMN ³¹P{¹H}. Les δ de ces complexes Ind du Ni(II) comportant des ligands silyles sont semblables à ceux de complexes Ni-Me analogues et suggèrent un comportement électronique comparable entre ces ligands.

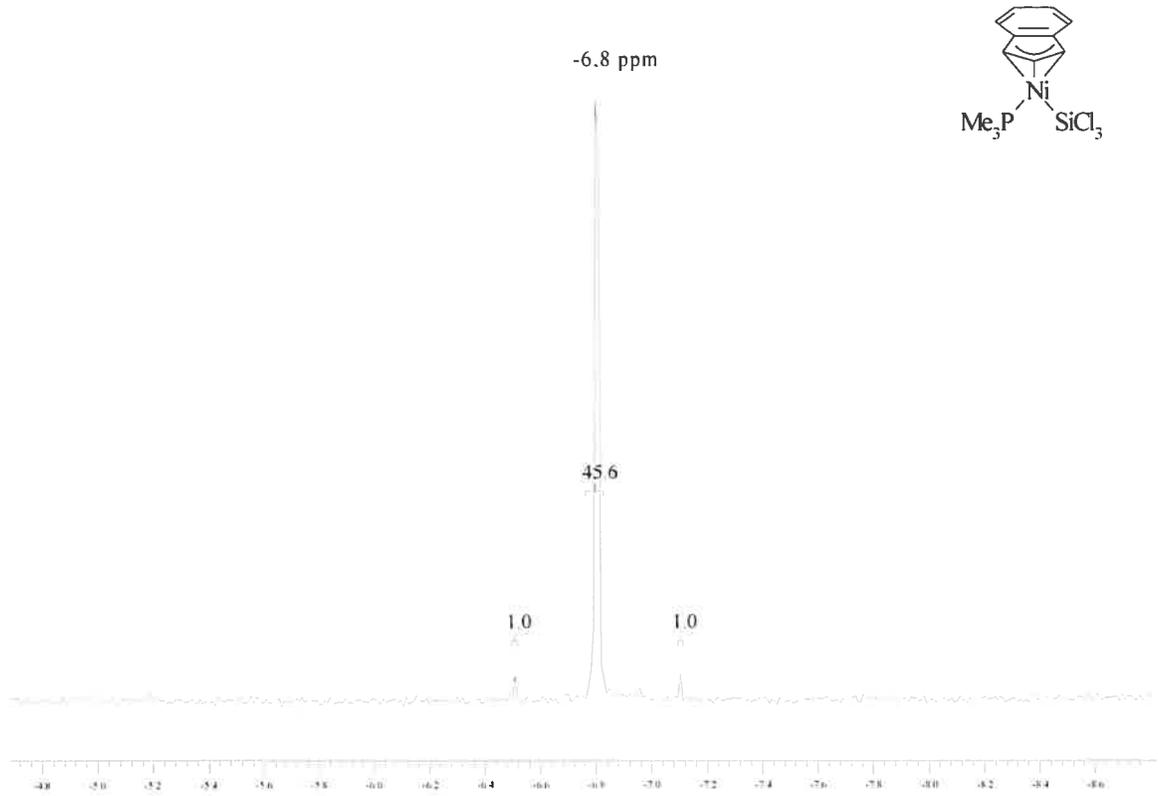


Figure 3.35 : Signal de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 ; 121,5 MHz) du MSiCl_3 à TA

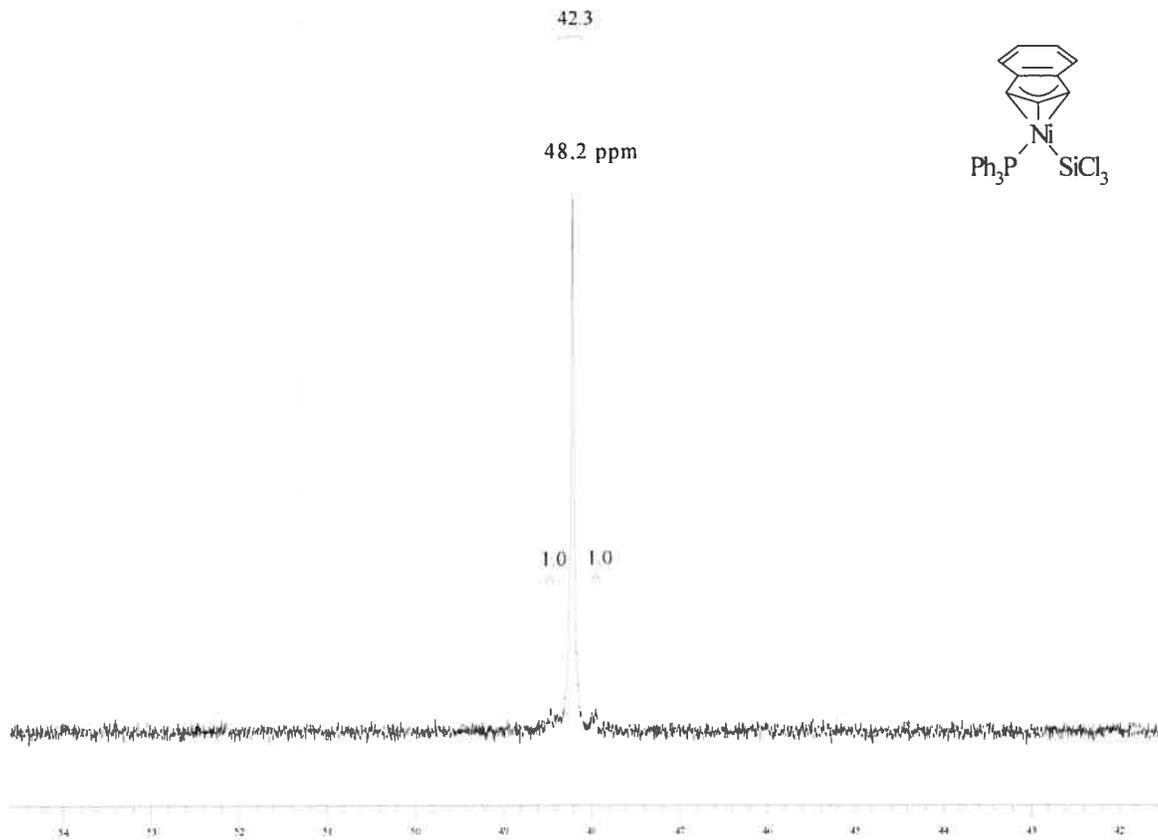


Figure 3.36 : Signal de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 ; 121,5 MHz) du ASiCl_3 à TA

L'ajout d'un PR_3 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Cy}$) à du Ind_2Ni mène à la formation de ce qui semble être une espèce $\text{IndNi}(\text{PR}_3)(\eta^1\text{-Ind})$ après 1 h dans du C_6D_6 à TA (**Figure 3.37**).

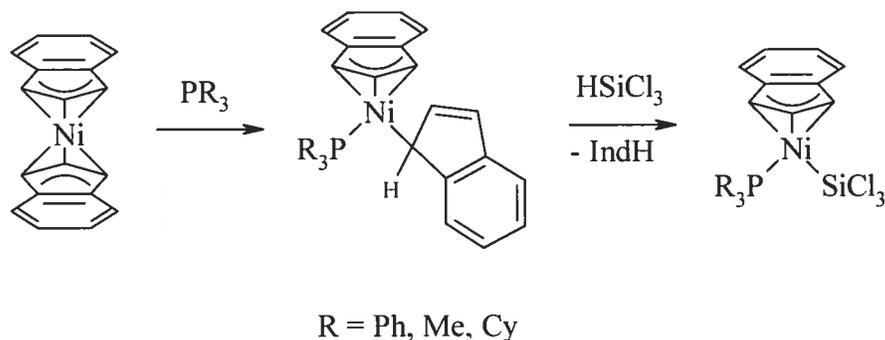


Figure 3.37 : Réaction du Ind_2Ni avec du PR_3 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Cy}$)

En effet, des signaux se situant à 39,1 et à 35,6 ppm sont respectivement observés par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ pour ces mélanges avec du PPh_3 et du PCy_3 et pourraient appartenir aux complexes alkyles secondaires AInd et CInd . Telle que prévue, la formation d'une multitude de produits inconnus affichant des résonances à -10,7, -12,3 et -16,0 ppm par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ accompagnés par du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ (-21,3 ppm) sont toutefois obtenus par l'ajout de PMe_3 . Le signal situé à -10,7 ppm est le plus susceptible de correspondre au MInd . Ce sont vraisemblablement ces espèces qui réagissent par métathèse avec le HSiCl_3 pour générer le complexe silylé du $\text{Ni}(\text{II})$ correspondant. Une multitude de signaux dont les plus importants sont ceux du produit inconnu mentionné précédemment (-9,1 ppm), du MInd (possiblement à -10,7 ppm), du MCl (-12,5 ppm),¹³³ du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ (-21,3 ppm) et du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ (-30,3 ppm) sont toutefois observables lorsque du PMe_3 est utilisé. Un mélange complexe est également obtenu avec du PCy_3 comme en témoignent les principales résonances à 57,2 et à 49,3 ppm en plus de celle correspondante au CInd (35,6 ppm) par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (le $\text{O}=\text{PCy}_3$ dont le signal est attendu à 46,1 ppm dans du C_6D_6 ne serait pas présent dans le mélange réactionnel). Quoiqu'un des signaux observés pourrait appartenir à un composé silylé, aucun pic satellite n'a pu être détecté afin de confirmer la présence d'une telle espèce. La formation de l'état de transition entre ces composés du $\text{Ni}(\text{II})$ et le HSiCl_3 serait ainsi influencée pour ces intermédiaires alkyles secondaires par rapport à ce qui a précédemment été observé pour les complexes Ni-Me (**Figure 3.31**). La libération de IndH attendue pour la métathèse n'a toutefois pas pu être confirmée sans ambiguïté par RMN ^1H .

Le remplacement des phosphines par des complexes de type $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) permet également d'observer la formation des composés silyles correspondants en solution lors de leur réaction avec le Ind_2Ni et du HSiCl_3 (20 éq). Toutes les tentatives d'isolation des composés silyles selon cette méthode se sont soldées par des échecs. En effet, seuls les complexes Ni-Cl correspondants ont ainsi été obtenus. La formation des espèces silyles en solution provient probablement du mécanisme de redistribution de ligands observée entre le Ind_2Ni et le $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ pour des mélanges équimolaires (**Figure 3.38**).

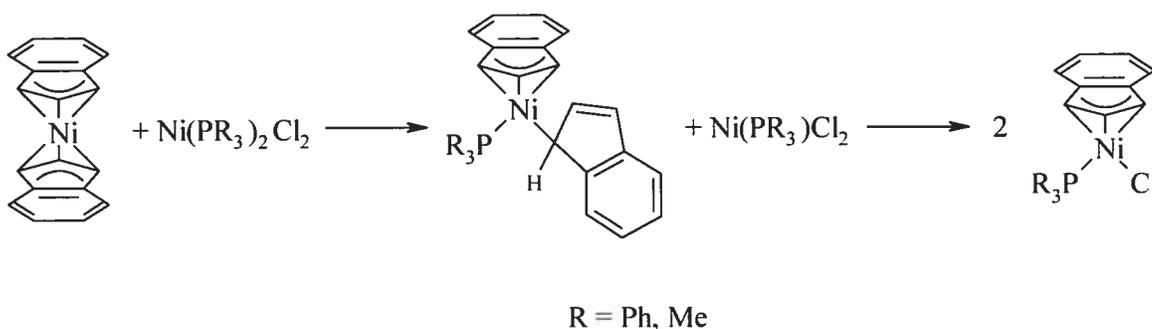


Figure 3.38 : Redistribution de ligands entre du Ind_2Ni et du $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$)

Cette redistribution de ligands (**Figure 3.38**) mène ultimement à la formation du $\text{IndNi}(\text{PR}_3)\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) correspondant comme en témoignent les signaux observés à 28,2 et à -12,5 ppm respectivement par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ après 3 h de réaction à TA. En effet, la production de composés silyles en solution proviendrait probablement de la métathèse de l'intermédiaire $\text{IndNi}(\text{PR}_3)(\eta^1\text{-Ind})$ avec du HSiCl_3 car les complexes Ni-Cl demeurent inertes face au HSiCl_3 (**Figure 3.31**) contrairement à leur analogue Cp.^{72.73} Cet intermédiaire a d'ailleurs pu être observé par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ avec du PPh_3 (39,1 ppm) mais pas avec du PMe_3 pour lequel le processus est probablement beaucoup plus rapide. La présence d'anions Cl^- , ayant une forte affinité pour le centre métallique, dans le milieu réactionnel rendrait toutefois leur isolation très difficile à cause de l'instabilité relative des composés silyles. L'ajout de HSiCl_3 (15 éq) ou de SiCl_4 (15 éq) au Ind_2Ni dans du C_6D_6 à TA en absence de phosphine semble mener à la décomposition du complexe telle qu'en témoigne la formation rapide d'un précipité noir.

Le seul complexe Ind du Ni(II) comportant un ligand silyle à avoir été obtenu à l'état solide est donc le ASiCl_3 (**Figure 3.39**). Une procédure semblable a récemment été mise au point

afin de préparer des complexes Ind du Ni(II) comportant un ligand carbène N-hétérocyclique via l'élimination de IndH à partir du Ind₂Ni (**Figure 3.40**).⁵⁵

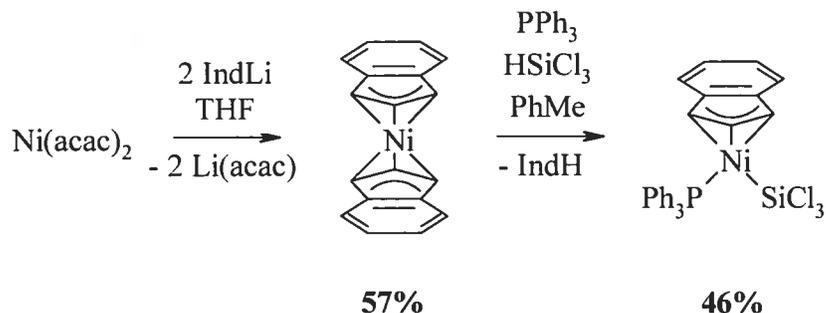


Figure 3.39 : Synthèse du ASiCl₃ à partir du Ind₂Ni

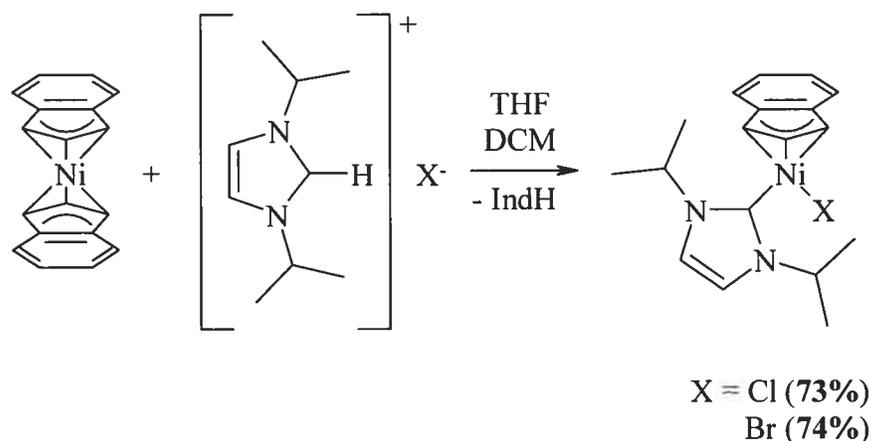


Figure 3.40 : Synthèse de complexes Ind comportant un ligand carbène N-hétérocyclique

Les conditions réactionnelles ont été variées afin de rendre cette synthèse (**Figure 3.39**) plus reproductible. En effet, la formation de ACl et/ou la décomposition du composé silyle sont fréquentes. De plus, il est souvent accompagné par des impuretés (parfois jusqu'à 15%) de natures inconnues qui présentent des résonances à 107,6 et 160,5 ppm par RMN ³¹P{¹H}. Bon nombre de paramètres comme la quantité de HSiCl₃ (1-20 éq) et/ou de PPh₃ (1-2 éq) ajoutée, la température à laquelle l'addition a été effectuée (-77°C, 0°C, TA, 40°C), le solvant de réaction (*n*Hex, Et₂O, THF, PhMe, HSiCl₃), le temps de réaction (2-48 h) et la concentration en complexe de départ (environ 20-40 mmol/L) ont ainsi été étudiés.

Le ASiCl₃ brun-orange obtenu, peu soluble dans du *n*Hex, s'est avéré être très sensible à l'air, à l'humidité et à la chaleur. Il se décompose complètement en un produit vert après

seulement quelques minutes à l'air ambiant même à l'état solide. Il se décompose aussi facilement sous atmosphère inerte en un produit turquoise qui n'est pas sans rappeler celui obtenu dans le cas du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$. Les produits de décomposition turquoise et paramagnétiques obtenus à partir des complexes $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ et ASiCl_3 pourraient possiblement être des composés anioniques de géométrie tétraédrique de type $[\text{R}_3\text{PX}][\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{Cl}_3]$ ou $[\text{R}_3\text{PX}]_2[\text{NiCl}_4]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{X} = \text{H}, \text{SiCl}_3$) qui ont été rapportés être de couleur bleue ou turquoise.¹⁶²⁻¹⁶⁴

Comme dans le cas du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$, la RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ dans du C_6D_6 à TA (79,5 MHz) n'a pas permis d'observer de signal correspondant au Si du ASiCl_3 . L'obtention de quelques cristaux uniques a cependant permis d'en déterminer la structure cristallographique (**Figure 3.41**). Il ne s'agit que de la 19^e structure cristallographique comportant une liaison Ni-Si à avoir été rapportée à ce jour (**Section 2.1**).

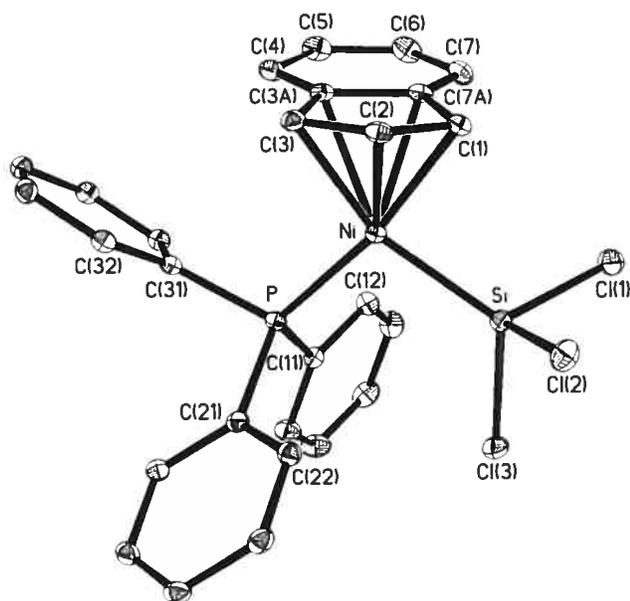


Figure 3.41 : ORTEP du ASiCl_3 avec 30% de probabilité sans les atomes de H

La structure à l'état solide du ASiCl_3 (**Annexe F**) semble démontrer une distorsion de type η^2, η^1 inversée par rapport à la distorsion η^1, η^2 qui est généralement observée pour les complexes Ind du Ni(II). En effet, la liaison C1-C2 du composé silyle est significativement plus longue que sa liaison C2-C3 (**Tableau III.VI**) alors qu'une localisation partielle

inverse est généralement observée au sein du fragment allylique des composés Ni-Cl et qu'un système délocalisé est normalement attendu pour des composés Ni-Me. Cette asymétrie inversée est également reflétée par les distances du Ni avec les atomes de C du cycle à 5 du ligand Ind (Ni-C3 > Ni-C2 > Ni-C1 et Ni-C3a > Ni-C7a) (**Tableau III.VI**). L'influence *trans* du ligand Cl₃Si⁻ semblerait donc être encore plus importante que celle d'un ligand Me qui tend plutôt à mener à une coordination symétrique du ligand Ind à l'état solide. Quant à eux, les paramètres structuraux ΔM-C, HA et FA du ASiCl₃ (**Tableau III.VI**) sont indicatifs d'une coordination selon un mode intermédiaire η^{3/5} avec une tendance nette vers mode plus η⁵ comme dans le cas des composés Ni-Me. La coordination du ligand Ind semble toutefois être plus η³ en solution qu'à l'état solide d'après la valeur de Δδ¹³C d'environ -5 ppm déterminée par RMN ¹³C{¹H} pour ce complexe. La corrélation entre l'haptacité du ligand Ind à l'état solide et en solution semble donc être moins fiable dans le cas du ASiCl₃.

En accord avec la résonance observée à 48,2 ppm par RMN ³¹P{¹H}, la liaison Ni-P courte du ASiCl₃ (**Tableau III.VI**) reflète sa force malgré la présence du ligand Cl₃Si⁻ très encombrant en position *cis* comme en témoignent les angles rapportés (**Tableau III.VI**). La liaison Ni-Si du ASiCl₃ figure parmi les plus courtes à avoir été rapportées. En effet, seul le composé dimérique [(μ-Cl₂)Ni₂(SiCl₃)₄][2,6-*t*Bu₂PyH]₂ (2,161(3) et 2,181(3) Å)⁸⁴ montre la présence de ligands silyles dont les liaisons Ni-Si sont plus courtes que celle du ASiCl₃ alors que celles du Ni(PMe₃)₃(SiF₃)₂ (2,182(4) Å)¹⁰⁴ sont semblables. De plus, elle est plus courte que toutes les autres liaisons Ni-SiCl₃ connues pour les composés Ni(CO)₃(SiCl₃)₂ (2,283(3) et 2,289(3) Å)⁸¹ et *cis*-(collidine)₂Ni(SiCl₃)₂ (2,195(1) et 2,208(1) Å).⁸³ Évidemment, plusieurs composés silylènes (**Section 2.6**) possèdent toutefois des liaisons Ni-Si plus courtes que celle du ASiCl₃.

Tableau III.VI : Sélection de distances de liaison (Å), d'angles (deg) et de paramètres structuraux du ASiCl_3

	ASiCl_3^a
Ni-P	2,1461(6)
Ni-Si	2,1870(6)
Si-Cl1	2,0882(8)
Si-Cl2	2,1041(8)
Si-Cl3	2,0829(8)
Ni-C1	2,029(2)
Ni-C2	2,085(2)
Ni-C3	2,116(2)
Ni-C3a	2,244(2)
Ni-C7a	2,219(2)
C1-C2	1,430(3)
C2-C3	1,405(3)
C3-C3a	1,456(3)
C3a-C7a	1,426(3)
C7a-C1	1,462(3)
Si-Ni-P	101,28(2)
P-Ni-C3	104,00(6)
C3-Ni-C1	67,33(8)
C1-Ni-Si	88,75(6)
HA (deg)	8,5
FA (deg)	8,0
$\Delta\text{M-C}$ (Å)	0,16
R (%)	3,71

^acristallise avec une molécule de PhH

Comme dans le cas du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$, des tentatives de substitution des Cl du ligand Cl_3Si^- par réduction (LiAlH_4), méthylation (MeMgCl ou MeLi) ou méthyoxydation (NaOMe) avec divers réactifs (3 éq) dans du C_6D_6 à TA n'ont mené qu'à la décomposition du produit, présumément par élimination réductrice de son ligand silyle et Ind après substitution pour générer du $\text{Ni}(0)$. Seule la présence de PPh_3 (-4,8 ppm) et de $\text{O}=\text{PPh}_3$ (25,5 ppm) libres ont pu être détectés par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Les tentatives de substitution du PPh_3 du ASiCl_3 par du PCy_3 (1 éq) pour former le CSiCl_3 correspondant ont également mené à sa décomposition en un produit vert. La réaction du ASiCl_3 (48,2 ppm par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) avec du HCl (1 éq) a cependant mené à la formation du ACl (28,2 ppm par RMN

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$) correspondant par protonolyse. De plus, la fluorination du ASiCl_3 à l'aide de AgBF_4 (3 éq) pourrait avoir mené à la formation du ASiF_3 orangé correspondant d'après les résonances observées à 43,6 ppm (aucun pic satellite n'a pu être discerné) par RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ et à -142,4 ppm (signal large) par RMN $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ mais cette avenue n'a pas pu être explorée davantage faute de temps.

De manière analogue à ce qui a été étudié pour le 1-Br-IndH (**Section 3.3**), l'addition oxydante du 1-SiCl₃-IndH pourrait être tentée sur du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ (**Figure 3.20**) et du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ (**Figure 3.24**) dans le but d'obtenir les complexes $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ et ASiCl_3 respectivement. La liaison Si-C du 1-SiCl₃-IndH, qui peut être préparé par réaction du IndMgBr avec du SiCl_4 ,¹⁶⁵ pourrait possiblement être activée plus facilement que celle du 1-SiMe₃-IndH à cause du caractère plus électroattracteur du substituant SiCl₃ par rapport au substituant SiMe₃.

Des calculs rudimentaires d'optimisation géométrique ont été effectués à l'aide du logiciel GAUSSIAN 98 avec la méthode PBE HYBRID. En utilisant la longueur de liaison Ni-Si obtenue pour une série de complexes silyles du Ni(II) comme seul paramètre afin de prédire grossièrement leur stabilité, la série suivante peut être établie pour des composés de type demi-sandwich : $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)\text{SiF}_3$ (2,2027 Å) > MSiF_3 (2,2074 Å) > ASiF_3 (2,2151 Å) > $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)\text{SiCl}_3$ (2,2234 Å) > MSiCl_3 (2,2295 Å) ≥ $\text{ASi}(\text{OMe})_3$ (2,2315 Å) ≥ ASiCl_3 (2,2331 Å) >> ASiH_3 (2,2780 Å) >> ASiMe_3 (2,3067 Å). Une autre série a également été établie afin de comparer des complexes de géométrie hypothétiquement plan-carrée et de géométrie bipyramidale à base triangulaire de type $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_n(\text{SiR}_3)_2$ (n = 2, 3 ; R = F, Cl, OMe, H, Me) : $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiF}_3)_2$ (2,2076 Å) >> $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ (2,2565 Å) ≥ $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{Si}(\text{OMe})_3)_2$ (2,2578 Å) > $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{SiF}_3)_2$ (2,2703 Å) >> $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{SiCl}_3)_2$ (2,3069 Å) > $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiH}_3)_2$ (2,3149 Å) >> $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiMe}_3)_2$ (2,4046 Å).

Les valeurs absolues des longueurs de liaison calculées, quoique du domaine de ce qui a été rapporté dans la littérature (**Section 2.1**), ne sont visiblement pas un reflet de la réalité car celles du ASiCl_3 (2,1870(6) Å) (**Tableau III.VI**) et du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiF}_3)_2$ (2,182(4) Å)¹⁰⁴ obtenues expérimentalement à partir d'études cristallographiques en sont éloignées. Sans tirer de conclusions indues de ces calculs, les ordres de stabilité relative obtenus sont tout

de même en accord avec les observations empiriques (**Section 1.7**). En effet, on constate que la présence de groupements substituants plus électronégatifs sur le Si favoriserait l'interaction avec le Ni. Ainsi, la substitution avec du F, du Cl ou du OMe semble être beaucoup plus avantageuse que la substitution avec du H ou du Me. Le F est, à priori, le groupement le plus favorable à l'établissement d'une liaison Ni-Si forte alors que le Cl semblent être légèrement meilleur que le OMe à ce chapitre. De plus, la présence de H, quoique susceptible à des réactions secondaires, est nettement plus favorable que la présence de Me.

L'enrichissement de la densité électronique du Ni(II) semble aussi être un facteur important pour la stabilisation de la liaison Ni-Si lorsque l'on compare les composés demi-sandwichs Cp formellement à 18 électrons à leurs analogues Ind formellement à 16 électrons. Dans un même ordre d'idée, la liaison Ni-Si semble être plus forte pour les complexes comportant un ligand PMe_3 moins encombrant et plus nucléophile que pour leurs analogues comportant un ligand PPh_3 plus encombrant et moins nucléophile. Les complexes comportant des PMe_3 sont toutefois sujets à des redistributions de ligands très faciles. Enfin, les complexes hypothétiques de géométrie plan-carrée et de conformation *trans* présentent effectivement des liaisons Ni-Si plus longues que leurs analogues de géométrie bipyramidale à base triangulaire avec les ligands silyles situés aux positions axiales.

Chapitre 4 : Activité Catalytique des Complexes Indényles du Nickel(II)

4.1 - Catalyse de l'Hydrosilylation du Styène avec du Phénylsilane

Les complexes Ind du Ni(II) sont relativement inertes envers les réactions d'insertion avec des oléfines, alcynes et cétones en absence d'un activateur comme le MAO ($[-Al(Me)O-]_n$). Ces mêmes complexes sont toutefois réactifs envers le $PhSiH_3$ (préparé par réduction du $PhSiCl_3$ avec du $LiAlH_4$ telle que décrite à la **Section 6.2**) et mènent à l'hydrosilylation de substrats organiques insaturés et à l'oligomérisation déshydrogénative de l'hydrosilane.³⁷

Les complexes $A(R)Cl$ sont des précatalyseurs efficaces pour l'hydrosilylation d'oléfines (styrène, 1-hexène, 2-norbornène) et de cétones (acétone, benzophénone, 2-nonanone) lorsqu'ils sont en présence d'activateurs comme le MAO, le $AlMe_3$, le $NaBPh_4$ ou le $LiAlH_4$ dont la seule présence ne suffit pas pour catalyser la réaction.⁴⁶ Les activateurs à base d'Al ne sont pas très pratiques d'utilisation étant donné le danger inhérent à l'emploi de ces espèces pyrophoriques. L'utilisation de $NaBPh_4$ s'est avérée être plus efficace par rapport au $LiAlH_4$ mais un grand excès de cet activateur est nécessaire afin d'obtenir une bonne efficacité catalytique.⁴⁶ Le rôle du $NaBPh_4$ est d'extraire le ligand anionique Cl^- du complexe pour générer une espèce cationique du Ni. Les meilleurs rendements ont été obtenus en utilisant 50 éq (par rapport au complexe de Ni) de $NaBPh_4$, peu soluble dans les solvants non-polaires, mais comme l'utilisation d'une telle quantité d'activateur n'est pas très pratique, 10 éq sont communément utilisés.⁴⁶ L'utilisation du $AgBF_4$ serait plus efficace que le $NaBPh_4$ à cette tâche mais il est plus coûteux et participe parfois à des réactions secondaires indésirables comme des transferts d'électrons avec le centre métallique, des redistributions avec le $PhSiH_3$ ou la coordination avec des phosphines.

L'hydrosilylation du styrène avec du $PhSiH_3$ s'effectue de manière régiosélective suivant Markovnikov (addition du fragment silyle sur le C α du styrène) pour produire majoritairement du $PhCH(SiH_2Ph)Me$, ou [1-phényl-1-éthyl](phényl)silane,¹⁶⁶ accompagné d'oligomères du $PhSiH_3$ en quantités pouvant généralement être estimées à moins de 10% de conversion de l'hydrosilane par RMN 1H (**Figure 4.1**). Aucun produit de silylation

déshydrogénative,²¹ l'acénysilane *trans*-PhCH=CHSiH₂Ph, n'a pu être observé alors que de petites quantités (moins de 5% de rendement) du produit d'addition anti-Markovnikov (addition sur fragment silyle sur le C β du styrène) PhCH₂CH₂SiH₂Ph¹⁶⁶ ont parfois pu être observées par RMN ¹H (**Figure 4.1**). Des traces du produit de redistribution Ph₂SiH₂, du produit d'hydrogénation PhEt, du produit de clivage oxydatif du fragment silyle PhCH(OH)Me et du produit de couplage Ph₂ ont également été détectées en ordre d'importance décroissante par CG/SM. Les rendements (avec environ ±5% de précision) ont été déterminés à partir d'une courbe de calibration (**Figure 6.2**) basée sur l'intensité relative des signaux de RMN ¹H du produit d'hydrosilylation et du styrène (description détaillée à la **Section 6.5**).

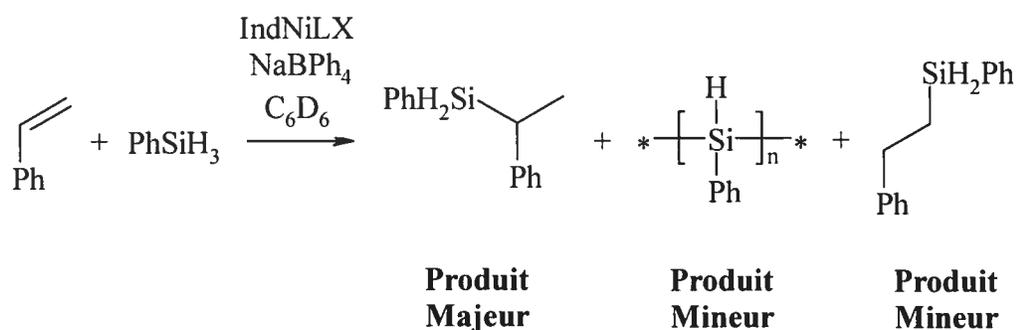


Figure 4.1 : Produits de la catalyse de l'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH₃

La réactivité d'une série de complexes A(R)Cl (R = H, Me, *i*Pr, Bz, Bz₂) pour l'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH₃ en présence de NaBPh₄ dans du C₆D₆ sous agitation ultrasonique pendant 20±2 h à TA a ainsi été étudiée par RMN ¹H (**Tableau IV.I**).

Tableau IV.I : Catalyse de l'hydrosilylation du styrène (50 éq) avec du PhSiH₃ (50 éq) en présence de NaBPh₄ (10 éq) dans du C₆D₆ à TA

Essai	Catalyseur	Temps h	Rendement %	NCC
1	ACl	18	63	32
2	A(Me)Cl	18	70	35
3	A(<i>i</i> Pr)Cl	18	58	29
4	A(Bz)Cl	18	48	24
5	A(Bz ₂)Cl	18	73	36

De plus, on remarque aisément que l'utilisation d'un excès de PhSiH_3 favorise grandement (essais 6 à 10 du **Tableau IV.II** vs essais 1 à 5 du **Tableau IV.I**) la formation du produit d'hydrosilylation (**Tableau IV.II**).

Tableau IV.II : Catalyse de l'hydrosilylation du styrène (50 éq) avec du PhSiH_3 (100 éq) en présence de NaBPh_4 (10 éq) dans du C_6D_6 à TA

Essai	Catalyseur	Temps h	Rendement %	NCC
6	ACl	21	82	41
7	A(Me)Cl	18	100	50
8	A(<i>i</i> Pr)Cl	21	92	46
9	A(Bz)Cl	22	89	44
10	A(Bz ₂)Cl	18	100	50

Il ressort des résultats obtenus (essais 1 à 10 des **Tableaux IV.I** et **IV.II**) qu'on ne peut pas relever de tendance claire reliant l'efficacité catalytique des complexes à l'exigence stérique des groupements alkyles substituant le ligand Ind. Une telle corrélation est toutefois observable pour la série de complexes dont le ligand Ind est monosubstitué. En effet, on rapporte une légère diminution de l'efficacité catalytique suivant l'augmentation de l'encombrement stérique du ligand Ind (essais 2 à 4 du **Tableau IV.I** et essais 7 à 9 du **Tableau IV.II**). Le ACl dont le ligand Ind ne présente pas de groupement alkyle (essai 1 du **Tableau IV.I** et essai 6 du **Tableau IV.II**) et le A(Bz₂)Cl dont le ligand Ind est disubstitué par des groupements benzyles aux positions 1 et 3 (essai 5 du **Tableau IV.I** et essai 10 du **Tableau IV.II**) ne semblent pas suivre la tendance observée pour la série des complexes monosubstitués. En effet, l'activité du ACl, qui est le moins encombré de la série, est inférieure aux attentes alors que celle du A(Bz₂)Cl, qui est le plus encombré de la série, est supérieure aux attentes.

Il a également été surprenant de constater que, contrairement à nos hypothèses de départ,⁴⁶ la réaction d'hydrosilylation est également catalysée par ces mêmes complexes en absence d'un activateur comme le NaBPh_4 sans excès (**Tableau IV.III**) ou avec excès (**Tableau IV.IV**) de PhSiH_3 .

Tableau IV.III : Catalyse de l'hydrosilylation du styrène (50 éq) avec du PhSiH₃ (50 éq) en absence de NaBPh₄ dans du C₆D₆ à TA

Essai	Catalyseur	Temps h	Rendement %	NCC
11	ACl	18	42	21
12	A(Me)Cl	18	58	29
13	A(<i>i</i> Pr)Cl	18	37	18
14	A(Bz)Cl	18	14	7
15	A(Bz ₂)Cl	18	10	5

Tableau IV.IV : Catalyse de l'hydrosilylation du styrène (50 éq) avec du PhSiH₃ (100 éq) en absence de NaBPh₄ dans du C₆D₆ à TA

Essai	Catalyseur	Temps h	Rendement %	NCC
16	ACl	18	63	32
17	A(Me)Cl	20	72	36
18	A(<i>i</i> Pr)Cl	18	55	28
19	A(Bz)Cl	20	36	18
20	A(Bz ₂)Cl	20	12	6

Une remarquable corrélation entre l'activité catalytique et l'encombrement stérique du ligand Ind est observée en absence d'activateur alors qu'elle est beaucoup moins évidente en présence d'activateur. La présence de groupements alkyles plus encombrants mène ainsi à une réduction significative de l'efficacité catalytiques du système (essais 12 à 15 du **Tableau IV.III** et essais 17 à 20 du **Tableau IV.IV**). Le ACl (essai 11 du **Tableau IV.III** et essai 16 du **Tableau IV.IV**) fait encore exception à cette règle en présentant des activités catalytiques entre celles du A(Me)Cl et du A(*i*Pr)Cl. Une augmentation de l'activité catalytique est également systématiquement observée lorsqu'on utilise un excès de PhSiH₃ (essais 16 à 20 du **Tableau IV.IV** vs essais 11 à 15 du **Tableau IV.III**) mais elle est moins marquée que pour les essais effectués en présence de NaBPh₄ (essais 16 à 20 du **Tableau IV.IV** vs essais 6 à 10 du **Tableau IV.II**).

La réactivité des complexes méthyles A(R)Me (R = H, Me, *i*Pr, Bz, Bz₂) qui ne nécessitent pas l'utilisation d'un activateur comme le NaBPh₄ a également été étudiée pour cette même réaction sans excès (**Tableau IV.V**) et avec excès (**Tableau IV.VI**) de PhSiH₃.

Tableau IV.V : Catalyse de l'hydrosilylation du styrène (50 éq)
avec du PhSiH_3 (50 éq) sans activateur dans du C_6D_6 à TA

Essai	Catalyseur	Temps h	Rendement %	NCC
21	AMe	18	15	8
22	A(Me)Me	19	62	31
23	A(<i>i</i> Pr)Me	18	47	24
24	A(Bz)Me	18	57	28
25	A(Bz ₂)Me	19	61	30

Tableau IV.VI : Catalyse de l'hydrosilylation du styrène (50 éq)
avec du PhSiH_3 (100 éq) sans activateur dans du C_6D_6 à TA

Essai	Catalyseur	Temps h	Rendement %	NCC
26	AMe	18	37	18
27	A(Me)Me	18	87	44
28	A(<i>i</i> Pr)Me	18	91	46
29	A(Bz)Me	22	97	48
30	A(Bz ₂)Me	22	100	50

À toute fin pratique, il ne semble pas y avoir de corrélation importante entre l'activité catalytique et l'encombrement stérique du ligand Ind des complexes méthyles. En effet, des NCC moyens de 28 et de 47 sont respectivement obtenus sans excès (essais 22 à 25 du **Tableau IV.V**) et avec excès (essais 27 à 30 du **Tableau IV.VI**) de PhSiH_3 . Le AMe se distingue toutefois de par sa faible activité catalytique (essais 21 du **Tableau IV.V** et essai 26 du **Tableau IV.VI**), ce qui n'est pas sans rappeler les performances inférieures observées pour le ACl. Une augmentation significative de l'efficacité catalytique est cependant obtenue avec l'emploi d'un excès de PhSiH_3 (essais 26 à 30 du **Tableau IV.VI** vs essais 21 à 25 du **Tableau IV.V**).

La réactivité des complexes ACl et AMe peut être comparée à celle des complexes ABr (**Tableau IV.VII**) et ASiCl_3 (**Tableau IV.VIII**) afin d'évaluer l'influence de la substitution du ligand anionique X d'un complexe IndNiLX par son équivalent isoélectronique de la période suivante sans faire varier les ligands Ind et L.

**Tableau IV.VII : Catalyse de la réaction d'hydrosilylation
par le ABr dans du C₆D₆ à TA**

Essai	PhCH=CH ₂ éq	PhSiH ₃ éq	NaBPh ₄ éq	Temps h	Rendement %	NCC
31	50	50	0	18	27	14
32	50	100	0	18	29	14
33	50	50	10	19	36	18
34	50	100	10	21	28	14

**Tableau IV.VIII : Catalyse de la réaction d'hydrosilylation
par le ASiCl₃ dans du C₆D₆ à TA**

Essai	PhCH=CH ₂ éq	PhSiH ₃ éq	NaBPh ₄ éq	Temps h	Rendement %	NCC
35	50	50	0	18	17	8
36	50	100	0	22	23	12
37	50	50	10	18	29	14
38	50	100	10	19	44	22

On constate d'abord que le ABr est environ deux fois moins réactif en moyenne que le ACl dans les mêmes conditions réactionnelles (essais 31 à 34 du **Tableau IV.VII** vs essais 1, 6, 11 et 16 des **Tableaux IV.I, IV.II, IV.III** et **IV.IV** respectivement). L'activité réduite obtenue avec le complexe Ni-Br est peut-être liée à sa stabilité thermique inférieure telle que rapportée pour une série de complexes halogénures analogues⁵¹ ou à sa plus grande nucléophilicité qui rendrait sa conversion en une espèce catalytiquement active plus difficile. De plus, l'utilisation d'un excès de PhSiH₃ et/ou la présence de NaBPh₄ ne semblent pas influencer significativement la réactivité du ABr. L'influence du ligand halogénure suggère des variations de la stabilité des réactifs, des produits ou de l'état de transition de la réaction d'hydrosilylation.

On constate que la réactivité du ASiCl₃ et du AMe sont comparables avec ou sans excès de PhSiH₃ (essais 35 et 36 du **Tableau IV.VIII** vs essais 21 et 26 des **Tableaux IV.V** et **IV.VI** respectivement). Ces résultats suggèrent une similitude de l'influence catalytique du ligand silyle à celle du ligand alkyle lors de l'étape initiale du processus malgré l'importante différence de leurs groupements substituants. Par contre, la présence de

NaBPh₄ semble rendre le système près de deux fois plus actif dans les mêmes conditions réactionnelles (essais 37 et 38 du **Tableau IV.VIII**) alors que le rôle de cet activateur n'est pas très clair dans ce cas. Il pourrait intervenir dans la catalyse en procédant à l'extraction d'un anion Cl⁻ du ligand silyle ou d'un intermédiaire formé lors de la réaction d'hydrosilylation.

La réactivité du Ind₂Ni, premier complexe Ind du Ni(II) connu, a également été investiguée (**Tableau IV.IX**).

Tableau IV.IX : Catalyse de la réaction d'hydrosilylation par le Ind₂Ni dans du C₆D₆ à TA

Essai	PhCH=CH ₂ éq	PhSiH ₃ éq	PPh ₃ éq	Temps h	Rendement %	NCC
39	50	50	0	18	59/15 ^a	37
40	50	100	0	22	73/18 ^a	46
41	50	50	1	18	67	34
42	50	100	1	22	89	44

^aproduit α / produit β

Il ressort de ces résultats que le Ind₂Ni catalyse efficacement la réaction d'hydrosilylation mais au prix d'une réduction significative de sa régiosélectivité. En effet, l'addition du fragment silyle s'effectue en position β (produit anti-Markovnikov) pour 20% du produit d'hydrosilylation (essais 39 et 40 du **Tableau IV.IX**). La régiosélectivité peut cependant être rétablie par l'ajout d'un équivalent de PPh₃ au système sans en affecter son efficacité. L'emploi d'un excès de PhSiH₃ n'accroît que légèrement, mais tout de même significativement, l'efficacité du système catalytique.

La catalyse de la réaction d'hydrosilylation n'est toutefois pas unique aux systèmes η^{3/5}-Ind du Ni(II). En effet, les complexes analogues η³-Allyle (préparé par addition oxydante du AllylCl sur du Ni(PPh₃)₄ telle que décrite à la **Section 6.3**) et η⁵-Cp (préparé par réaction du CpLi avec du Ni(PPh₃)₂Cl₂ telle que décrite à la **Section 6.3**) du Ni(II) qui représentent les situations extrêmes d'hapticité retrouvées chez le ligand Ind sont également actifs. Ainsi,

la réactivité du $\text{AllylNi(PPh}_3\text{)Cl}$ (**Tableau IV.X**) et du $\text{CpNi(PPh}_3\text{)Cl}$ (**Tableau IV.XI**) a également été étudiée.

Tableau IV.X : Catalyse de la réaction d'hydrosilylation
par le $\text{AllylNi(PPh}_3\text{)Cl}$ dans du C_6D_6 à TA

Essai	PhCH=CH_2 éq	PhSiH_3 éq	NaBPh_4 éq	Temps h	Rendement %	NCC
43	50	50	0	22	30	15
44	50	100	0	22	43	22
45	50	50	10	18	36	18
46	50	100	10	21	46	23

Tableau IV.XI : Catalyse de la réaction d'hydrosilylation
par le $\text{CpNi(PPh}_3\text{)Cl}$ dans du C_6D_6 à TA

Essai	PhCH=CH_2 éq	PhSiH_3 éq	NaBPh_4 éq	Temps h	Rendement %	NCC
47	50	50	0	22	18	9
48	50	100	0	22	28	14
49	50	50	10	18	52	26
50	50	100	10	21	81	40

Le complexe $\text{AllylNi(PPh}_3\text{)Cl}$ démontre une activité catalytique relativement modeste pour la réaction d'hydrosilylation qui peut être améliorée en employant un excès de PhSiH_3 (essais 44 et 46 vs essais 43 et 45 du **Tableau IV.X**) mais l'utilisation du NaBPh_4 ne mène qu'à une légère augmentation de l'efficacité (essais 45 et 46 vs essais 43 et 44 du **Tableau IV.X**). Par contraste, le complexe $\text{CpNi(PPh}_3\text{)Cl}$ démontre un profil de réactivité se situant aux extrêmes par rapport à celui du $\text{AllylNi(PPh}_3\text{)Cl}$. En effet, son efficacité est considérablement réduite en absence de NaBPh_4 (essais 47 et 48 du **Tableau IV.XI** vs essais 43 et 44 du **Tableau IV.X**) mais elle est également considérablement accrue en sa présence (essais 49 et 50 du **Tableau IV.XI** vs essais 45 et 46 du **Tableau IV.X**). Encore une fois, le PhSiH_3 excédentaire joue un rôle important pour l'activité catalytique du système (essais 48 et 50 vs essais 47 et 49 du **Tableau IV.XI**). Il est connu que la liaison Ni-Cl du complexe $\text{CpNi(PPh}_3\text{)Cl}$ (complexe formellement à 18 électrons) présente un caractère ionique plus important que celle de son analogue $\text{AllylNi(PPh}_3\text{)Cl}$ (complexe

formellement à 16 électrons) qui présente un caractère plus covalent.¹⁶⁷ Ce fait serait conséquent avec les observations où une liaison Ni-Cl avec un caractère covalent plus important serait moins susceptible à l'action du NaBPh₄. On peut estimer que l'activité des complexes Ind du Ni(II), qui présentent un cas d'hapticité intermédiaire à ces deux systèmes, pour la catalyse de la réaction d'hydrosilylation est généralement 1,5 fois plus grande que pour ces deux complexes dans des conditions réactionnelles comparables. Quoique significatif, l'effet de la présence d'un ligand $\eta^{3/5}$ -Ind par rapport à un ligand η^3 -Allyle ou η^5 -Cp n'est pas dramatique pour ces systèmes du Ni(II). De plus, il a été rapporté que le complexe dimérique [CpNi(μ -CO)]₂ catalyse l'addition du HSiCl₃ sur le styrène pour former du PhCH(SiCl₃)Me régiosélectivement avec 82% de rendement après 2,5 h de réaction à TA.¹⁶⁸

La réactivité du complexe cationique bisphosphine [A(Bz₂)PPh₃]⁺BF₄⁻ et d'une série de complexes présentant un ligand PMe₃ au lieu d'un ligand PPh₃ a ensuite été étudiée (**Tableau IV.XII**).

Tableau IV.XII : Catalyse de la réaction d'hydrosilylation
par divers complexes Ind du Ni(II) dans du C₆D₆ à TA

Essai	Catalyseur	PhCH=CH ₂ éq	PhSiH ₃ éq	NaBPh ₄ éq	Temps h	Rendement %	NCC
51	[A(Bz ₂)PPh ₃] ⁺ BF ₄ ⁻	50	50	0	17	7	4
52	[A(Bz ₂)PPh ₃] ⁺ BF ₄ ⁻	50	100	0	22	10	5
53	M(Me)Cl	50	50	10	19	34 ^a	17
54	M(Me)Me	50	50	0	18	26 ^a	13
55	M(Bz ₂)Cl	50	50	0	18	23 ^a	12
56	M(Bz ₂)Cl	50	50	10	18	38 ^a	19
57	M(Bz ₂)Cl	50	100	10	22	30 ^a	15

^aaccompagnée d'une quantité importante de produits de la déhydrooligomérisation du PhSiH₃

Il apparaît d'abord que le complexe cationique bis(phosphine) [A(Bz₂)PPh₃]⁺BF₄⁻ est très peu réactif envers les substrats dans ces conditions avec ou sans la présence d'un excès de PhSiH₃ (essais 51 et 52 du **Tableau IV.XII**). Ces résultats sont très semblables à ceux qui

ont été rapportés pour le complexe analogue $[A(\text{Me})\text{PPh}_3]\text{BPh}_4$ préalablement préparé ou généré *in-situ* par l'ajout de 2 éq de PPh_3 à du $A(\text{Me})\text{Cl}$ en présence de 10 éq de NaBPh_4 qui est également relativement peu actif.⁴⁶ Il est fort probable que ces espèces cationiques présentent une sphère de coordination trop fortement encombrée pour permettre l'approche des substrats. L'initiation du processus catalytique se verrait donc être inhibée par l'incapacité des substrats de substituer les ligands phosphines fortement coordonnés sur le centre métallique fortement électrophile.

En ce qui concerne les complexes arborant un ligand PMe_3 , ils ont tous démontré une modeste activité envers la réaction d'hydrosilylation accompagnée d'une importante production d'oligomères provenant du couplage déshydrogénatif du PhSiH_3 (essais 53 à 57 du **Tableau IV.XII**). Le PMe_3 est de toute évidence responsable de cette perte de sélectivité lors du processus catalytique. En effet, le caractère stérique et électronique du PMe_3 est opposé à celui du PPh_3 . Le PMe_3 présente un petit cône d'angle en plus d'être un fort électrodonneur σ et un faible électroaccepteur π alors que le PPh_3 présente un grand cône d'angle en plus d'être un électrodonneur σ plus faible et un électroaccepteur π plus fort. Il semble donc que la force de coordination supérieure du PMe_3 mène à la formation d'intermédiaires réactionnels favorisant davantage l'oligomérisation de l'hydrosilane que son addition sur l'oléfine.

Le $A(\text{Bz}_2)\text{Cl}$, qui présente une structure et une réactivité très intéressantes, a été sélectionné dans le but d'optimiser le NCC que l'on peut obtenir pour la réaction d'hydrosilylation avec un complexe de ce type en présence d'un activateur (**Tableau IV.XIII**). Les résultats n'ont pas permis de déterminer le NCC optimal de ce système catalytique car son profil de réactivité n'est pas typique. Il démontre une insensibilité à l'augmentation du nombre d'équivalents des substrats. En absence d'un excès de PhSiH_3 , les rendements obtenus sont pratiquement les mêmes peu importe les quantités employées (essais 5, 58 à 60 et 62 du **Tableau IV.XIII**). Seule la présence d'un excès de PhSiH_3 semble influencer l'efficacité du système catalytique de manière significative (essais 10, 61 et 63 du **Tableau IV.XIII**). Le volume des tubes disponibles étant insuffisant, il n'a pas été possible de continuer à augmenter les quantités de substrats utilisées dans le cadre d'expériences de RMN sans faire varier l'échelle des réactions de manière importante, risquant ainsi d'en affecter

considérablement la précision. Ces expériences semblent toutefois suggérer qu'une grande concentration des substrats favorise la génération de l'espèce catalytiquement active. Cela porte à croire que l'espèce cationique formée de la combinaison du complexe Ind du Ni(II) et de l'activateur n'est pas l'espèce active dans le cycle catalytique. Dans le cas présent, le complexe Ind du Ni(II) agirait plutôt comme précatalyseur.

Tableau IV.XIII : Optimisation du NCC pour la réaction d'hydrosilylation avec le A(Bz₂)Cl en présence de NaBPh₄ (10 éq) dans du C₆D₆ à TA

Essai	PhCH=CH ₂ éq	PhSiH ₃ éq	Temps h	Rendement %	NCC
5	50	50	18	73	36
10	50	100	18	100	50
58	100	100	18	77	77
59	150	150	18	72	108
60	200	200	18	72	144
61	200	300	21	100	200
62	300	300	21	72	216
63	500	750	18	95	475

La réaction d'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH₃ a été réalisée à de plus grandes échelles et le produit obtenu a été isolé et purifié au besoin afin de vérifier l'applicabilité du système catalytique en synthèse organique (**Tableau IV.XIV**). On constate de ces résultats que le choix du solvant employé influence considérablement l'efficacité de la réaction d'hydrosilylation. Les solvants ont été choisis en fonction de leur capacité à solubiliser le complexe neutre de départ, l'espèce cationique générée *in-situ* et l'activateur. En effet, le A(Bz₂)Cl, peu soluble dans du *n*Hex et partiellement soluble dans du Et₂O, est soluble dans du PhH, du DCM et du THF. Par ailleurs, on sait que les espèces cationiques de type [IndNi(PR₃)L]⁺ sont solubles dans du DCM et du THF alors que le NaBPh₄ n'est soluble que dans du THF parmi les solvants mentionnés ci-dessus. Le THF devrait donc en principe être le meilleur solvant à employer pour effectuer la catalyse homogène de cette réaction en autant qu'elle n'implique pas d'intermédiaires cationiques. En effet, le THF est bien connu pour sa tendance à complexer les espèces cationiques. Le PhH, comparativement moins solubilisant et moins coordonnant, s'est avéré être un meilleur

choix de solvant que le THF (essai 68 vs essai 66 du **Tableau IV.XIV**). L'implication d'au moins un intermédiaire cationique dans le cycle catalytique est ainsi suggérée car la compétition du THF avec les substrats pour la coordination du site libre de l'espèce cationique fortement électrophile postulée serait importante et réduirait l'activité catalytique du système. Cette différence semble toutefois s'estomper lorsqu'une agitation mécanique est employée plutôt qu'une agitation ultrasonique (essais 65 et 67 vs essais 66 et 68 du **Tableau IV.XIV**). Le DCM (essai 64 du **Tableau IV.XIV**) n'est pas un choix judicieux car il n'est pas inerte envers le catalyseur et l'hydrosilane (des solvants halogénés peuvent effectivement convertir sélectivement les liaisons Si-H en liaisons Si-X par voie radicalaire¹⁶⁹) sur de relativement longues périodes de temps. En effet, le produit isolé à l'aide de ce solvant présentait une quantité importante d'impuretés qui semblaient être principalement d'origine polymérique comme en témoignait la viscosité de l'huile obtenue.

Tableau IV.XIV : Catalyse de la réaction d'hydrosilylation à de plus grandes échelles avec le $A(Bz_2)Cl$ en présence de $NaBPh_4$ (10 éq) à TA

Essai	PhCH=CH ₂ éq	PhSiH ₃ éq	Solvant	Temps h	Rendement %	NCC
64	150	150	DCM ^a	21	32 ^c	48
65	150	150	THF ^a	22	52 ^c	78
66	150	150	THF ^b	18	43 ^c	64
67	150	150	PhH ^a	23	51 ^c	76
68	150	150	PhH ^b	22	83 ^d	124
69	200	200	PhH ^b	24	50 ^c	100
70	200	300	PhH ^b	18	83 ^d	166

^aagitation mécanique

^bagitation ultrasonique

^crendement isolé après purification

^drendement isolé sans purification

De plus, le type d'agitation utilisé semble grandement influencer l'activité du système catalytique. L'agitation mécanique (à l'aide d'un barreau magnétique) ne permet pas d'obtenir le produit d'hydrosilylation dans des rendements comparables à ceux qui étaient observés lors des essais catalytiques suivis par RMN ¹H durant lesquels l'agitation du mélange réactionnel était assurée par une exposition à des ondes ultrasoniques (à l'aide

d'un bain à ultrasons). Les ultrasons permettent probablement une meilleure solubilisation du NaBPh_4 dans le PhH et l'évacuation facilitée des gaz (principalement du H_2) qui pourraient être générés comme produits secondaires en cours de réaction. La première raison semble être la bonne car l'activité du système catalytique n'a pas été accrue en milieu homogène dans le THF (essai 66 vs essai 65 du **Tableau IV.XIV**) alors qu'il en est d'une toute autre histoire en milieu hétérogène dans le PhH (essai 68 vs essai 67 du **Tableau IV.XIV**). Le PhH pourrait probablement être substitué par du PhMe afin d'obtenir des résultats comparables tout en utilisant un solvant moins toxique mais le PhH moins visqueux et plus volatile a toutefois été employé afin de permettre des comparaisons d'une validité optimale avec les nombreux essais suivis par RMN ^1H dans du C_6D_6 .

Contrairement à ce qui a été observé dans le cas des expériences de RMN (essais 59 et 60 du **Tableau IV.XIII**) pour lesquelles on notait aucune diminution d'efficacité catalytique, le passage de l'utilisation de 150 équivalents des substrats (essai 68 du **Tableau IV.XIV**) à 200 équivalents (essai 69 du **Tableau IV.XIV**) a été accompagné d'une diminution considérable du rendement d'hydrosilylation. En effet, un excès de PhSiH_3 doit être employé afin de retrouver un rendement comparable (essai 70 du **Tableau IV.XIV**). Le produit d'hydrosilylation α obtenu dans certains cas (essais 64 à 67 et 69 du **Tableau IV.XIV**) était contaminé par du styrène n'ayant pas réagi et une étape de distillation était requise afin de le purifier. Des NCC de 166 (essai 70 du **Tableau IV.XIV**) et de 124 (essai 68 du **Tableau IV.XIV**) ont ainsi pu être obtenus, avec et sans excès de PhSiH_3 respectivement, pour générer le produit d'hydrosilylation α par conversion complète du styrène sans nécessiter d'étape de purification autre qu'une simple extraction aqueuse.

4.2 - Catalyse du Couplage Déshydrogénatif du Phénylsilane

Les complexes Ind du Ni(II) sont reconnus pour être relativement actifs envers le couplage déshydrogénatif du PhSiH_3 pour produire des oligomères linéaires et cycliques de type $(\text{PhSiH})_n$ (**Figure 4.2**).³⁷

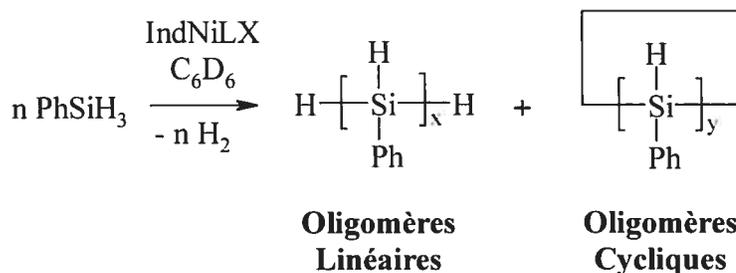


Figure 4.2 : Produits de la catalyse du couplage déshydrogénatif du PhSiH₃

La formation d'oligomères principalement linéaires de M_w se situant dans le domaine des $1,8-7,1 \times 10^3$ Da (ce qui représente environ 17-67 unités monomériques sans tenir compte que ces valeurs obtenues par CES sont parfois sous-estimées de jusqu'à 20% par rapport à la réalité car le polystyrène ne constitue pas un standard particulièrement efficace pour la calibration de ces analyses⁷) avec des polydispersités relativement étroites (I_p de 1,2-1,8) a été rapportée lorsque le A(Me)Cl est utilisé comme catalyseur en présence de MAO sur une période de quelques jours à TA.⁵⁶

Des essais catalytiques ont été effectués afin d'évaluer l'importance de cette réaction secondaire du processus d'hydrosilylation. La réactivité d'une série de complexes Ind du Ni(II) avec du PhSiH₃ a ainsi été étudiée par RMN ¹H dans du C₆D₆ à TA sous agitation ultrasonique tout en permettant l'évacuation du H₂ généré à l'aide d'une aiguille de sortie (**Tableau IV.XV**). Ces conditions réactionnelles ne sont pas optimales mais elles sont comparables à celles retrouvées lors des essais pour la catalyse de la réaction d'hydrosilylation. En effet, l'absence de solvant favorise la formation d'oligomères linéaires et de chaînes plus longues alors qu'une hausse de la température ou un plus grand temps de réaction favorisent la formation d'oligomères cycliques et, également, de chaînes plus longues.⁵⁷

Les taux de conversion obtenus pour ces essais de réactivité ont été estimés (avec environ $\pm 5\%$ de précision) à partir de l'intégration du signal du PhSiH₃ en début et en fin de réaction par RMN ¹H par rapport à celle du signal de l'étalon interne qu'est le C₆Me₆. Des mélanges d'oligomères linéaires et cycliques sont obtenus dans tous les cas. On constate somme toute que les catalyseurs présentant un PMe₃ (essais 82 à 87 du **Tableau IV.XV**) sont plus efficaces (environ 40-70% vs environ 5-25% de conversion) pour générer les

produits du couplage déshydrogénatif du PhSiH_3 que les catalyseurs présentant un PPh_3 (essais 71 à 81 du **Tableau IV.XV**). De plus, les complexes méthyles semblent être généralement plus réactifs que les complexes chlorures analogues en absence de NaBPh_4 . La présence de NaBPh_4 semble être avantageuse pour l'activité du système lorsque le catalyseur présente un PPh_3 alors, qu'au contraire, elle semble être désavantageuse lorsque le catalyseur présente un PMe_3 . La présence de l'activateur causerait peut-être la désactivation partielle du processus par décomposition d'une ou plusieurs espèces impliquées dans le cycle catalytique lorsque le complexe de départ présente un PMe_3 fortement coordonné.

Tableau IV.XV : Catalyse de la déshydrooligomérisation du PhSiH_3 (50 éq) par des complexes Ind du Ni(II) dans du C_6D_6 à TA

Essai	Catalyseur	NaBPh_4 éq	Temps h	Conversion %
71	A(Me)Cl	0	18	5
72	A(Me)Cl	10	18	25
73	A(Bz ₂)Cl	0	18	< 5
74	A(Bz ₂)Cl	10	18	5
75	AMe	0	18	5
76	ASiCl ₃	0	18	5
77	ASiCl ₃	10	19	10
78	A(Me)Me	0	18	10
79	A(<i>i</i> Pr)Me	0	18	20
80	A(Bz)Me	0	18	25
81	A(Bz ₂)Me	0	18	15
82	M(Me)Cl	0	18	50
83	M(Me)Cl	10	18	45
84	M(Bz ₂)Cl	0	18	60
85	M(Bz ₂)Cl	10	18	40
86	M(Me)Me	0	18	70
87	M(Bz ₂)Me	0	18	45
88	[A(Bz ₂)PPh ₃]BF ₄	0	22	< 5
89	Ind ₂ Ni	0	19	35
90	Ind ₂ Ni + 1 éq PPh ₃	0	19	25

L'espèce cationique bis(phosphine) (essai 88 du **Tableau IV.XV**) est encore une fois très peu active pour la catalyse de cette réaction alors que le Ind_2Ni , sans ou avec (essais 89 et 90 du **Tableau IV.XV** respectivement) ajout de PPh_3 , présente une activité intermédiaire entre celle des complexes avec le PPh_3 et celle des complexes avec le PMe_3 . Les espèces cationiques bis(phosphines) électroniquement et coordinativement saturées ne sont que très peu réactives avec le PhSiH_3 , ne produisant que de petites quantités du dimère sans formation significative d'oligomères de plus hautes masses.³⁷ Il ressort également de ces essais que tous les systèmes catalytiques étudiés mènent à un degré plus ou moins élevé de déshydrooligomérisation de l'hydrosilane. Tel que rapporté précédemment,⁵⁷ les complexes méthyles sont plus efficaces que les complexes chlorures mais ne produisent généralement que de courts oligomères en absence de MAO (environ 2-5 unités monomériques avec le PPh_3 et environ 6-15 unités monomériques avec le PMe_3). D'après ces résultats, il serait tout indiqué de sélectionner un complexe dont la sphère de coordination est relativement encombrée qui contient un PPh_3 et un ligand anionique Cl^- plutôt qu'un PMe_3 et un ligand anionique Me^- afin d'améliorer la sélectivité du système catalytique pour la réaction d'hydrosilylation du styrène tout en limitant la production d'oligomères du PhSiH_3 .

D'autres essais catalytiques ont alors été effectués dans le but d'isoler et de caractériser les produits du couplage déshydrogénatif du PhSiH_3 en absence de solvant avec certains catalyseurs d'intérêt (**Tableau IV.XVI**) afin de les comparer à ceux obtenus précédemment pour des systèmes analogues.⁵⁷

Tableau IV.XVI : Catalyse du couplage déshydrogénatif du PhSiH_3 (200 éq) en absence de solvant à TA et caractérisation des fractions oligomériques

Essai	Catalyseur	NaBPh_4 éq	Temps h	Rendement %	NCC	M_w $\times 10^3$ Da	M_n $\times 10^3$ Da	I_p (M_w/M_n)
91	$\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Me}$	0	44	58	116	2,3	1,8	1,3
92	$\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$	0	44	73	146	1,9	1,6	1,2
93	$\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$	10	44	58	116	2,3	1,5	1,6
94	$\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Me}$	0	44	71	142	1,8	1,5	1,2
95	$\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2^a$	0	44	70	140	1,8	1,5	1,2

^aproduit impur (**Section 3.4**)

Les produits obtenus se distinguent d'abord de par leur viscosité. En effet, une huile visqueuse a été obtenue avec le complexe présentant un ligand PPh_3 (essai 91 du **Tableau IV.XVI**) alors que des gommes solubles dans du C_6D_6 ont été obtenues avec les complexes présentant un ligand PMe_3 (essais 92 à 94 du **Tableau IV.XVI**) et un solide plus ou moins soluble dans du C_6D_6 a été obtenu avec le complexe présentant des ligands PMe_3 et silyles (essai 95 du **Tableau IV.XVI**).

Des signaux larges et non-résolus (entre 4,3 et 4,8 ppm pour les oligomères linéaires et entre 4,9 et 6,0 ppm pour les oligomères cycliques dans du C_6D_6) sont observés par RMN ^1H pour ces oligosilanes à cause de la présence de nombreuses espèces présentant divers groupements Si-H non-équivalents et du couplage H-H entre ces groupements vicinaux (le polymère atactique obtenu est un mélange d'une grande quantité de stéréoisomères pour lesquels chaque atome de Si constitue un stéréocentre).⁷ Le spectre RMN ^1H du produit obtenu avec le $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ (essai 91 du **Tableau IV.XVI**) montre essentiellement la présence d'un mélange d'environ 30:70 d'oligomères linéaires et cycliques avec environ 10% de PhSiH_3 résiduel. Le spectre RMN ^1H du produit obtenu avec le $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ (essai 92 du **Tableau IV.XVI**) montre essentiellement la présence d'un mélange d'environ 45:55 d'oligomères linéaires et cycliques sans pouvoir détecter du PhSiH_3 résiduel. Le spectre RMN ^1H du produit obtenu avec le $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ et du NaBPh_4 (essai 93 du **Tableau IV.XVI**) montre essentiellement la présence d'un mélange d'environ 70:30 d'oligomères linéaires et cycliques avec environ 5% de PhSiH_3 résiduel. Le spectre RMN ^1H du produit obtenu avec le $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Me}$ (essai 94 du **Tableau IV.XVI**) montre essentiellement la présence d'un mélange d'environ 60:40 d'oligomères linéaires et cycliques avec moins de 5% de PhSiH_3 résiduel. Le spectre RMN ^1H du produit obtenu avec le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ impur (essai 95 du **Tableau IV.XVI**) montre essentiellement la présence d'un mélange d'environ 30:70 d'oligomères linéaires et cycliques sans pouvoir détecter de PhSiH_3 résiduel. Les spectres IR obtenus pour ces mêmes produits partagent le même profil d'absorption qu'attendu pour ces espèces oligomériques.⁷

Les chromatogrammes montrent des profils bimodaux caractéristiques aux produits du couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes (**Figure 4.3**).⁷ En effet, on y observe, de manière reproductible, la présence de mélanges d'oligomères cycliques de plus basses masses moléculaires (généralement $n = 5-8$) et d'oligomères linéaires de plus hautes masses

moléculaires dans diverses proportions. Les matériaux oligomériques obtenus présentent des M_w de $1,8-2,3 \times 10^3$ Da et des M_n de $1,5-1,8 \times 10^3$ Da. Les polydispersités obtenues sont relativement étroites et semblables (I_p de 1,2-1,6) pour les divers systèmes catalytiques étudiés sauf lorsque du NaBPh_4 a été employé comme activateur (essai 93 du **Tableau IV.XVI**), produisant alors un mélange d'oligomères de polydispersité plus large. Ces résultats semblent être supérieurs à ceux rapportés pour les oligosilanes obtenus à partir du $\text{C}(\text{Me})\text{Me}$, du $\text{A}(\text{Me})\text{Me}$ et du $\text{M}(\text{Me})\text{Me}$.⁵⁷ En effet, des M_w de $0,4-0,7 \times 10^3$ Da, des M_n de $0,3-0,5 \times 10^3$ Da et des I_p de 1,2-1,5 avaient été obtenus après 6 jours de réaction à TA dans des conditions autrement comparables. Il est toutefois important de mentionner que les oligomères de masses inférieures à 500 Da ne sont pas détectés par la méthode chromatographique employée lors des présents essais, excluant ainsi le dimère, le trimère et le tétramère du PhSiH_3 qui sont générés en grandes quantités par les systèmes catalytiques étudiés. Des masses moléculaires et des conversions moins élevées sont obtenues avec des complexes présentant des phosphines plus volumineuses mais des polydispersités plus étroites et de plus grandes proportions d'oligomères linéaires sont également obtenues à l'aide de ces mêmes phosphines encombrantes.⁵⁷ De plus, le matériau oligomérique obtenu à l'aide du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ impur (essai 95 du **Tableau IV.XVI**) présente des caractéristiques semblables à celles obtenues précédemment à l'aide du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$.⁵⁷

Les complexes Ind du Ni(II) permettent d'obtenir des oligosilanes de polydispersités plus étroites que ceux obtenus avec les métallocènes coudés du groupe 4 comme, par exemple, le système $\text{CpCp}^*\text{ZrCl}_2/n\text{BuLi}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (I_p de 1,7-1,9).^{170,171} Les M_w de $2,7-13,8 \times 10^3$ Da (jusqu'à environ 130 unités monomériques) obtenues avec ce système optimal du Zr(IV) sont toutefois largement supérieures à celles obtenues avec les complexes du Ni(II) étudiés (maintenant jusqu'à environ 22 unités monomériques par rapport aux 15 unités monomériques rapportées précédemment⁵⁷) qui sont cependant relativement élevées comparativement à d'autres systèmes de MT de droite du TP qui produisent essentiellement des dimères et des trimères accompagnés de produits de redistribution.^{27,28,172} L'oligomérisation catalysée par des complexes Ind du Ni(II) en absence d'un cocatalyseur diminue rapidement d'efficacité avec la taille de la phosphine ($\text{PMe}_3 \gg \text{PPh}_3 > \text{PCy}_3$).⁵⁷ L'emploi d'un excès de cocatalyseur comme le MAO permet d'obtenir des chaînes plus longues (jusqu'à environ 67 unités monomériques) mais accompagnées de plus grandes

proportions d'oligomères cycliques et de polydispersités plus larges de manière moins reproductible selon le lot de MAO utilisé.⁵⁶ Il est probable que le cocatalyseur joue un rôle important dans le cycle catalytique outre l'activation du complexe.⁴⁸ Les systèmes catalytiques plus réactifs permettent de convertir plus de monomères en des chaînes plus longues mais au prix de polydispersités plus larges et de degrés de linéarité plus bas.

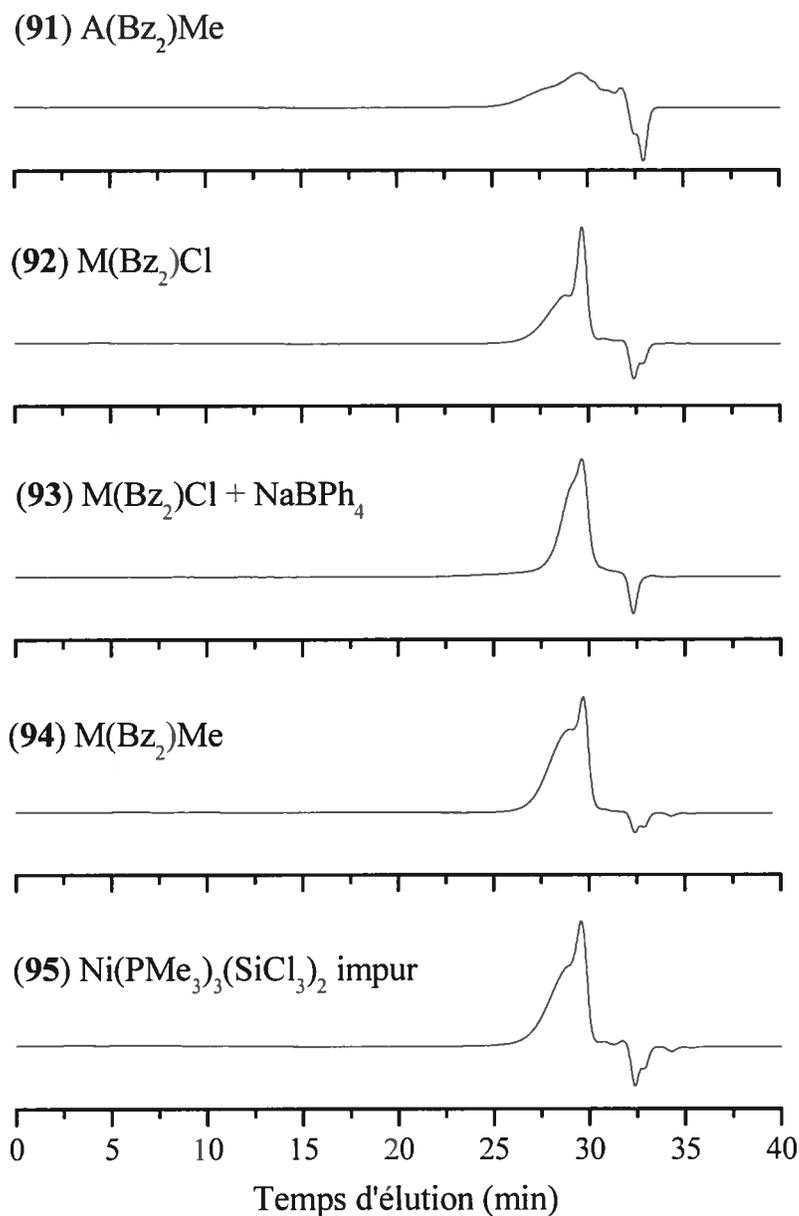


Figure 4.3 : CES des produits de la déshydrooligomérisation du $PhSiH_3$

Des progrès semblent cependant avoir été réalisés à ce niveau à l'aide de complexes du Ni(II) dont le ligand Ind est plus fortement encombré car de plus longues chaînes ont ainsi été obtenues tout en conservant des polydispersités étroites. Les chaînes présentement obtenues par la catalyse du couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes sont toutefois insuffisamment longues pour permettre leur exploitation dans la plupart des applications industrielles des polysilanes. En effet, il est nécessaire d'obtenir des chaînes constituées de quelques centaines d'unités monomériques plutôt que de quelques dizaines d'unités monomériques afin que ces matériaux révèlent la plupart de leurs propriétés physiques d'intérêt. Le couplage de type Wurtz-Fittig (**Figure 1.2**) est actuellement la seule méthode simple pour y arriver, permettant parfois l'obtention de chaînes constituées de quelques dizaines de milliers d'unités monomériques (**Section 1.1**).²

4.3 - Catalyse de la Polymérisation du Styrène

Les espèces cationiques générées *in-situ* à partir d'un dérivé halogénure ou alkyle seraient les espèces actives pour l'oligomérisation et la polymérisation de certaines oléfines. Les détails mécanistiques de ces processus catalytiques sont difficiles à cerner car les activateurs nécessaires pour la formation *in-situ* des espèces actives participent souvent à des réactions secondaires avec les substrats et/ou les précatalyseurs. Par exemple, les activateurs à base du cation Ag^+ peuvent eux-mêmes promouvoir la catalyse cationique de substrats comme le styrène¹⁷³ et peuvent oxyder certains précurseurs de MT.¹⁷⁴

Plusieurs espèces cationiques du Ni sont actives pour la polymérisation et l'oligomérisation catalytiques d'alcènes et d'alcynes. Les complexes de type $\text{IndNi}(\text{PR}_3)\text{X}$ catalysent la polymérisation de l'éthylène^{45.124} et du phénylacétylène^{43.175} ainsi que l'oligomérisation du 1-hexyne et du 3-hexyne¹⁷⁵ lorsqu'ils sont en présence d'un excès de MAO comme cocatalyseur.

Le MAO, acide de Lewis fort, a pour rôle de méthyler ou d'ioniser la liaison Ni-Cl des complexes Ind. En effet, l'ajout d'un petit excès de MAO mène essentiellement à la méthylation du complexe alors que l'ajout de plus grands excès mène progressivement à la formation du complexe cationique bis(phosphine) correspondant en absence d'un autre

ligand ou substrat.⁴⁸ Le rôle mécanistique du MAO n'est toujours pas clair mais il est probable qu'il sert à affaiblir le lien Ni-Me du complexe préalablement méthylé sans complètement briser la liaison (Ni...Me...Al).⁴⁸ Le MAO agirait donc comme un cocatalyseur plutôt qu'un activateur parce qu'il doit probablement être présent à chaque étape d'insertion. Le AlMe₃, acide de Lewis moins fort mais agent méthylant très efficace, ne semble pas constituer une bonne alternative au MAO car il s'est avéré être un inhibiteur de plusieurs des processus catalytiques énumérés précédemment.^{45,48,124}

Les espèces hautement électrophiles générées *in-situ* de type [IndNi(PR₃)]⁺ ou IndNi(PR₃)(OTf), mènent à la polymérisation du 2-norbornène,¹⁷⁶ à l'oligomérisation du styrène^{44,176} et du phénylacétylène,⁴² à la dimérisation de l'éthylène^{42,45,124} ainsi qu'à l'isomérisation du 1-hexène en 2-hexène⁴² en absence de MAO mais nécessitent généralement de hautes températures afin de démontrer une modeste activité catalytique.

L'espèce cationique [IndNi(PR₃)]⁺ générée *in-situ* réagit également avec des phosphines ou des solvants donneurs comme l'acétonitrile pour former des complexes de type [IndNi(PR₃)L]⁺. L'électrophilicité de l'espèce cationique coordinativement et électroniquement insaturée est telle, qu'en absence de substrat, il se produit une réaction de redistribution pour former le complexe bis(phosphine) [IndNi(PR₃)₂]⁺ qui est presque catalytiquement inerte en absence d'un cocatalyseur à TA. L'existence de cette voie de désactivation a limité l'investigation et l'étude approfondie de la structure et de la réactivité des espèces cationiques hautement électrophiles actives en catalyse.

Pourtant, l'ajout d'un excès de PPh₃, ne démontrant elle-même aucune activité catalytique dans ces conditions, a été rapporté dans le but présumé et controversé de minimiser la décomposition de l'espèce cationique active à de hautes températures lors d'essais de polymérisation du styrène catalysée par du A(Me)Cl,⁴⁷ du A(Et)X (X = Cl, Br, I),⁵¹ du A(Bz)Cl⁴⁷ et du A(CPn)Cl⁴⁷ en présence d'un excès de NaBPh₄. L'ajout d'un grand excès de PPh₃ a cependant eu pour effet de réduire considérablement les rendements de polymérisation. Des polymères atactiques syndioriches solubles dans le THF⁴⁷ présentant des M_w de 11,7-37,8 × 10³ Da, des M_n de 4,1-18,0 × 10³ Da (jusqu'à environ 360 unités

monomériques) et des I_p de 1,8-4,7 ont ainsi été obtenus après 24 h de réaction dans du PhMe à 80°C sans faire intervenir une initiation radicalaire.⁵¹

Des essais catalytiques ont été effectués afin d'évaluer l'importance de cette réaction susceptible de se produire parallèlement à l'hydrosilylation (**Figure 4.4**).

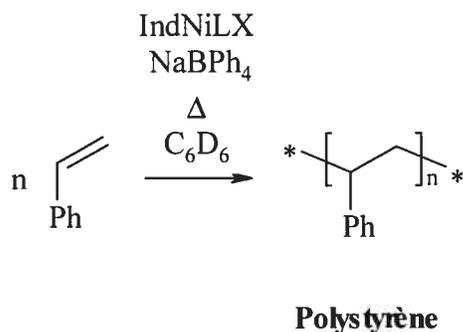


Figure 4.4 : Catalyse de la polymérisation du styrène

La réactivité d'une série de complexes Ind du Ni(II) avec du styrène a ainsi été étudiée par RMN ^1H dans du C_6D_6 à $55 \pm 5^\circ\text{C}$ à l'abri de la lumière (**Tableau IV.XVII**). Ces conditions ont encore été choisies afin d'être comparables à celles qui pourraient être retrouvées lors d'essais pour la catalyse de la réaction d'hydrosilylation.

Les taux de conversion obtenus pour ces essais de réactivité ont été estimés (avec environ $\pm 5\%$ de précision) à partir de l'intégration des signaux du styrène en début et en fin de réaction par RMN ^1H par rapport à celle du signal de l'étalon interne qu'est le C_6Me_6 . On constate d'abord que tous les complexes IndNiLX mènent à une faible conversion du styrène en polymères de basses masses moléculaires alors que la réaction de contrôle (essai 96 du **Tableau IV.XVII**) et les réactions avec du Ind_2Ni sans ou avec ajout de PPh_3 (essais 112 et 113 du **Tableau IV.XVII**) ne démontrent aucune polymérisation de l'oléfine dans les conditions étudiées. Quant au complexe cationique bis(phosphine) $[\text{A}(\text{Bz}_2)\text{PPh}_3]\text{BF}_4$, il présente une faible réactivité (essais 110 et 111 du **Tableau IV.XVII**) telle qu'attendue d'après les études précédentes.³⁷ De plus, il ressort de ces résultats que la présence du PMe_3 au lieu du PPh_3 augmente significativement l'efficacité du système pour les complexes présentant un ligand anionique Cl^- (essais 106 à 108 vs essais 98 à 100 du **Tableau IV.XVII**), particulièrement lorsque leur sphère de coordination est davantage

encombrée (essais 106 à 108 vs essais 103 à 105 du **Tableau IV.XVII**). L'encombrement du ligand Ind ne semble pas avoir d'impact important sur l'activité des complexes avec le PPh₃ (essais 97 et 101 vs essais 100 et 102 du **Tableau IV.XVII** respectivement). Les complexes méthyles ont tous démontré un même modeste niveau d'activité peu importe le type de phosphine et l'encombrement du ligand Ind (essais 101, 102 et 109 du **Tableau IV.XVII**). La présence d'un excès de NaBPh₄ semble être bénéfique pour l'activité catalytique des complexes avec le PPh₃ (essai 100 vs essai 99 du **Tableau IV.XVII**) alors que cela semble plutôt être défavorable pour les complexes avec le PMe₃ (essais 104 et 107 vs essais 105 et 108 du **Tableau IV.XVII** respectivement) tel qu'observé dans le cas de la catalyse du couplage déshydrogénatif du PhSiH₃ (**Section 4.2**).

Tableau IV.XVII : Catalyse de la polymérisation du styrène (100 éq)
par des complexes Ind du Ni(II) dans du C₆D₆ à 55±5°C

Essai	Catalyseur	NaBPh ₄ éq	Temps h	Conversion %
96	Aucun	0	19	0
97	A(Bz)Cl	10	18	15
98	A(Bz ₂)Cl ^a	10	18	< 5
99	A(Bz ₂)Cl	0	19	5
100	A(Bz ₂)Cl	10	18	15
101	A(Bz)Me	0	19	5
102	A(Bz ₂)Me	0	19	5
103	M(Me)Cl ^a	10	18	< 5
104	M(Me)Cl	0	18	15
105	M(Me)Cl	10	18	10
106	M(Bz ₂)Cl ^a	10	18	5
107	M(Bz ₂)Cl	0	19	35
108	M(Bz ₂)Cl	10	18	30
109	M(Bz ₂)Me	0	19	5
110	[A(Bz ₂)PPh ₃]BF ₄	0	19	< 5
111	[A(Bz ₂)PPh ₃]BF ₄ ^b	0	21	5
112	Ind ₂ Ni	0	18	0
113	Ind ₂ Ni + 1 éq PPh ₃	0	18	0

^aeffectué à TA

^beffectué dans du CDCl₃

Il est clair que la production de polystyrène doit être minime ou presque nulle dans les conditions utilisées lors des études de réactivité pour l'hydrosilylation, une haute température continue étant essentielle à l'obtention d'une quantité significative de polymère (essais 100 et 105 vs essais 98 et 103 du **Tableau IV.XVII** respectivement) sauf pour les complexes présentant un ligand PMe_3 et une sphère de coordination relativement encombrée (essai 106 du **Tableau IV.XVII**).

D'autres essais catalytiques ont alors été effectués dans le but d'isoler et de caractériser les produits de la polymérisation du styrène à $80 \pm 5^\circ\text{C}$ en absence de solvant avec le $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ (**Tableau IV.XVIII**) qui semble démontrer une réactivité exceptionnelle par rapport à celle de systèmes analogues.^{47,51}

Tableau IV.XVIII : Catalyse de la polymérisation du styrène (2000 éq) avec le $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ en absence de solvant à $80 \pm 5^\circ\text{C}$ et caractérisation des fractions polymériques

Essai	Catalyseur	NaBPh_4 éq	Temps h	Rendement %	NCC	M_w $\times 10^5$ Da	M_n $\times 10^5$ Da	I_p (M_w/M_n)
114	$\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$	0	46	37	740	5,9	4,0	1,5
115	$\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$	10	46	24	480	4,8	2,8	1,7

Les chromatogrammes des produits de la polymérisation du styrène montrent des profils monomodaux (**Figure 4.5**). Les matériaux polymériques obtenus présentent des masses moléculaires moyennes très élevées (jusqu'à environ 5700 unités monomériques) et des polydispersités relativement étroites (**Tableau IV.XVIII**) si l'on considère qu'aucun acide de Lewis n'a été utilisé comme activateur du système catalytique. En fait, l'utilisation d'un excès de NaBPh_4 s'est même avérée être néfaste envers le processus catalytique comme en témoignent le rendement réduit, les masses moléculaires inférieures et la polydispersité élargie du polystyrène obtenu (essai 115 vs essai 114 du **Tableau IV.XVIII**). Ces résultats sont nettement supérieurs à ceux rapportés pour les polymères obtenus à partir de complexes analogues.^{47,51} Les spectres de RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ des polystyrènes obtenus montrent la présence de signaux larges et non-résolus caractéristiques de polymères atactiques.¹⁷⁷ De plus, une tentative de copolymérisation du styrène (1000 éq) avec du 1-hexène (1000 éq) catalysée par le $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ en absence de NaBPh_4 n'a permis d'obtenir

que du polystyrène (89% de rendement et NCC de 890 après 39 h de réaction à $75\pm 5^\circ\text{C}$) d'après l'intégration des signaux aromatiques et aliphatiques observés par RMN ^1H .

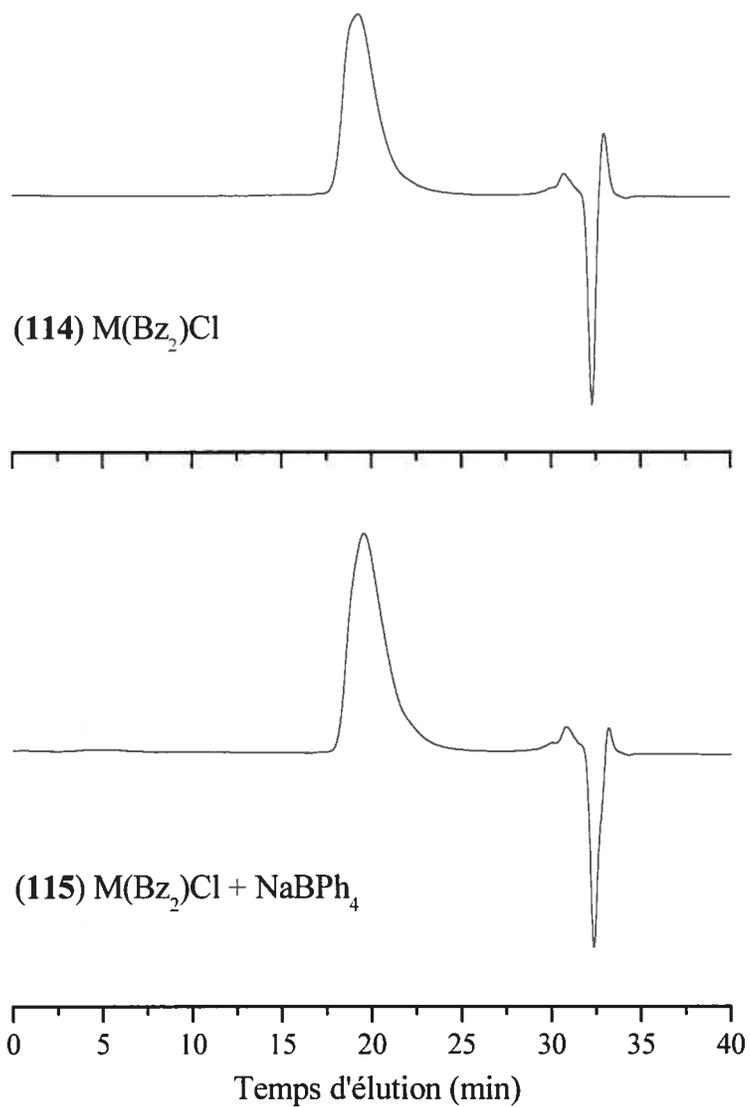


Figure 4.5 : CES des produits de la polymérisation du styrène

4.4 - Étude Mécanistique et Cinétique des Processus Catalytiques

À l'aide des résultats obtenus des essais de réactivité présentés précédemment, il devient possible de proposer un mécanisme modifié (**Figure 4.8**) pour les processus catalytiques étudiés par rapport à celui qui a été initialement proposé par le groupe de Zargarian (**Figure 4.6**).^{46,57} D'après les observations tirées des essais de réactivité pour l'oligomérisation du PhSiH₃ (**Section 4.2**) et la polymérisation du styrène (**Section 4.3**), il semble être clair que le processus catalytique est amorcé par une interaction du complexe de départ et de l'hydrosilane en absence d'un activateur à TA. En effet, seul un niveau d'activité marginal est observable avec l'oléfine même à de hautes températures avec la plupart des complexes Ind du Ni(II) étudiés alors que tous présentent un niveau plus ou moins élevé d'activité avec l'hydrosilane à TA.

En effet, il est connu que les complexes de type IndNi(PR₃)Me réagissent avec le PhSiH₃, libérant ainsi du CH₄, pour générer une espèce Ni-Si présumée active qui catalyserait la déshydrooligomérisation de l'hydrosilane⁵⁷ et que les espèces cationiques de type [IndNi(PR₃)]⁺ générées *in-situ* réagissent également avec le PhSiH₃ pour produire une espèce Ni-H présumée active qui promouvrait l'hydrosilylation de substrats organiques insaturés.⁴⁶ En principe, les espèces cationiques peuvent être réactives envers une oléfine ou un hydrosilane alors que les complexes alkyles sont connus pour être inertes face à l'insertion d'une oléfine et doivent donc d'abord réagir avec l'hydrosilane. Étonnamment, les complexes de type IndNi(PR₃)Cl se sont également avérés comme étant actifs pour la catalyse de ces réactions.

Les travaux de pionniers de Harrod et Chalk^{19,20} ont amené la proposition d'un mécanisme impliquant la formation d'intermédiaires hydrures et silyles de MT, L_nM(SiR₃)H initialement générés par l'addition oxydante d'un hydrosilane, pour expliquer la catalyse homogène des réactions d'hydrosilylation. Selon ce mécanisme, l'insertion d'une oléfine dans le lien M-H génère un intermédiaire alkyle qui subit une élimination réductrice avec le ligand silyle pour former le produit d'hydrosilylation suivie de l'addition oxydante d'un hydrosilane afin de régénérer l'espèce Ni-H active ou, encore, une métathèse avec un hydrosilane pour former le produit d'hydrosilylation et ainsi régénérer l'espèce Ni-H active (**Figure 4.6**).

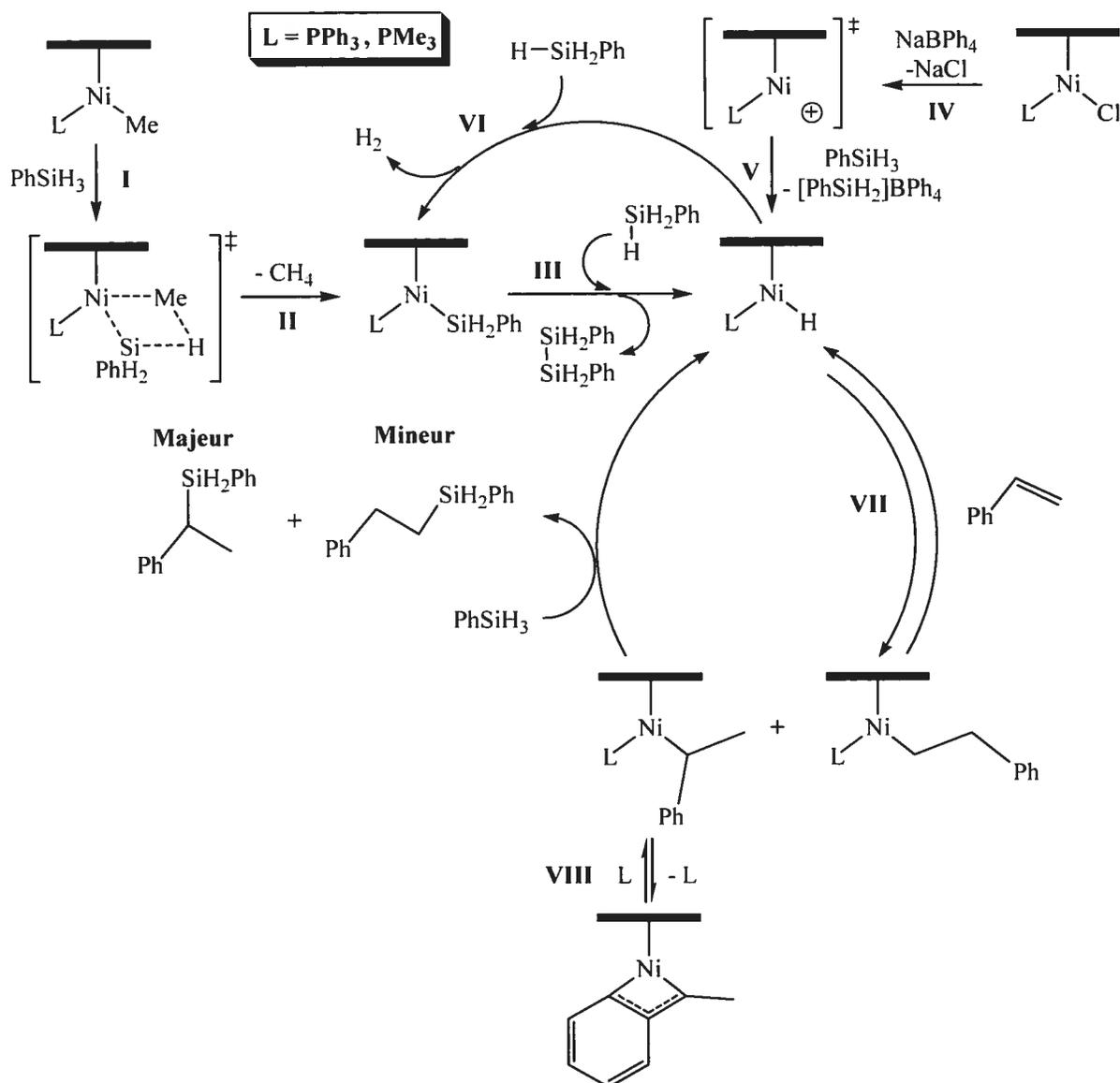


Figure 4.6 : Mécanisme de type Chalk-Harrod pour la catalyse de l'hydrosilylation du styrène avec du $PhSiH_3$ par des complexes Ind du Ni(II) via des étapes métathétiques

L'ajout de $PhSiH_3$ à un complexe $(1-Me-Ind)Ni(PR_3)_3Me$ (étape I de la **Figure 4.6**) mène d'abord à une évolution de CH_4 (étape II de la **Figure 4.6**) tel qu'identifié par CG/DIF puis d'un gaz qui a été identifié comme étant du H_2 par spectroscopie Raman pour produire divers oligomères. La formation initiale d'un intermédiaire Ni-SiH₂Ph pouvant ensuite se convertir en un intermédiaire Ni-H (étape III de la **Figure 4.6**) a ainsi été proposée. De plus, une étude thermodynamique a suggéré que cette étape d'activation impliquant la coordination d'une liaison Si-H de l'hydrosilane au centre métallique est limitante et concertée. La RMN 1H a également permis d'observer la libération de 3-Me-IndH et de 1-

(SiH₂Ph)-3-Me-IndH qui indique la génération probable d'une espèce catalytiquement active du Ni(0) par élimination réductrice du ligand Ind avec le ligand hydrure ou silyle d'un des intermédiaires.⁵⁷

L'espèce cationique [IndNi(PR₃)]⁺ formée *in-situ* à partir d'un complexe comportant une liaison Ni-Cl (étape IV de la **Figure 4.6**) ne semble toutefois pas être l'espèce active pour la catalyse de la réaction d'hydrosilylation car le remplacement du NaBPh₄ par un autre activateur comme le LiAlH₄ ou le AlMe₃ qui forment respectivement des espèces Ni-H ou Ni-Me mène quand même à la formation du produit.⁴⁶ En effet, l'hydrosilylation semble procéder via le transfert d'un hydrure du PhSiH₃ à l'espèce cationique formée initialement pour générer une espèce Ni-H catalytiquement active et possiblement une espèce de type silylium (étape V de la **Figure 4.6**).⁴⁶

La conversion de l'intermédiaire Ni-Si en Ni-H et son inverse pourrait également se produire en présence d'hydrosilane pour ainsi mener au couplage du substrat accompagné par un dégagement de H₂ (étape VI de la **Figure 4.6**). L'insertion de l'oléfine dans la liaison Ni-H est potentiellement réversible via l'élimination d'un H en position β de l'un ou l'autre des intermédiaires alkyles ainsi formés (étape VII de la **Figure 4.6**). L'importante régiosélectivité observée pour l'ajout du PhSiH₃ à du styrène peut être expliquée par un phénomène bien connu de stabilisation allylique du fragment benzylique d'un des intermédiaires alkyles avec le centre métallique (étape VIII de la **Figure 4.6**). En effet, cette interaction favoriserait la formation de l'intermédiaire présentant un ligand alkyle secondaire par rapport à celui avec un ligand alkyle primaire malgré la plus grande susceptibilité du premier face à l'élimination d'un de ses H en position β. Il est raisonnable d'affirmer que des intermédiaires Bz du Ni(II) puissent présenter un mode de coordination η¹ ou η³ car les complexes *trans*-η¹-BzNi(PMe₃)₂Cl et η³-BzNi(PMe₃)Cl ont tous deux été synthétisés, isolés et caractérisés.¹⁴⁸ De plus, ces espèces changent d'haptacité en solution selon un équilibre rapide impliquant la dissociation et l'association d'un PMe₃.¹⁴⁸ Autour de 5-10% du produit β peut toutefois être généré à de plus hautes températures (~65°C) qui favorisent davantage la voie menant à l'élimination d'un H en position β de l'intermédiaire alkyle secondaire.⁴⁶ L'addition du PhSiH₃ sur le styrène ce ferait donc selon la loi de Markovnikov car l'ajout du fragment silyle s'effectue de manière prédominante sur le C α

du styrène alors que le produit β anti-Markovnikov aurait été attendu pour un mécanisme impliquant plutôt des intermédiaires cationiques. Les complexes de MT du groupe 10 sont en effet reconnus pour former le produit d'addition Markovnikov alors que ceux du groupe 4 génèrent plutôt le produit d'addition anti-Markovnikov.¹⁴

Il est peu probable qu'il y ait insertion de l'oléfine dans la liaison Ni-Si (étape **IX** de la **Figure 4.7**) de l'intermédiaire proposé pour ce système catalytique selon le mécanisme de Seitz-Wrighton (**Figure 4.7**).²¹ Des intermédiaires silylalkyles seraient ainsi générés au lieu d'intermédiaires alkyles et pourraient mener à la formation des deux produits d'hydrosilylation par métathèse (ou par addition oxydante suivie d'une élimination réductrice) avec une molécule d'hydrosilane et régénérer l'espèce Ni-Si active du même coup (étape **X** de la **Figure 4.7**). À la différence des intermédiaires alkyles proposés par un mécanisme de type Chalk-Harrod, l'intermédiaire silylalkyle primaire et l'intermédiaire silylalkyle secondaire pourraient également produire les vinylsilanes correspondants via l'élimination d'un H de leur position β respective (étape **XI** de la **Figure 4.7**) et un intermédiaire Ni-H qui pourrait ensuite réagir avec une molécule d'hydrosilane pour ainsi régénérer l'espèce Ni-Si active accompagnée par la condensation de H₂ (étape **XII** de la **Figure 4.7**). L'insertion de l'oléfine dans une liaison Ni-Si mènerait donc vraisemblablement à la formation de vinylsilanes, particulièrement en absence d'un excès d'hydrosilane, qui n'ont jamais été observés pour le système étudié. Ces espèces insaturées pourraient cependant être susceptibles à une réduction subséquente par hydrogénation en présence d'un complexe d'un MT approprié dans le cas où une espèce hydrurique serait disponible dans le milieu réactionnel. Les produits réduits présenteraient toutefois une régiosélectivité inverse à celle qui est observée et l'absence de quantités appréciables de PhEt, généré de la réduction du styrène, suggère d'autant plus que les conditions ne sont pas favorables à l'hydrogénation d'alcènes.

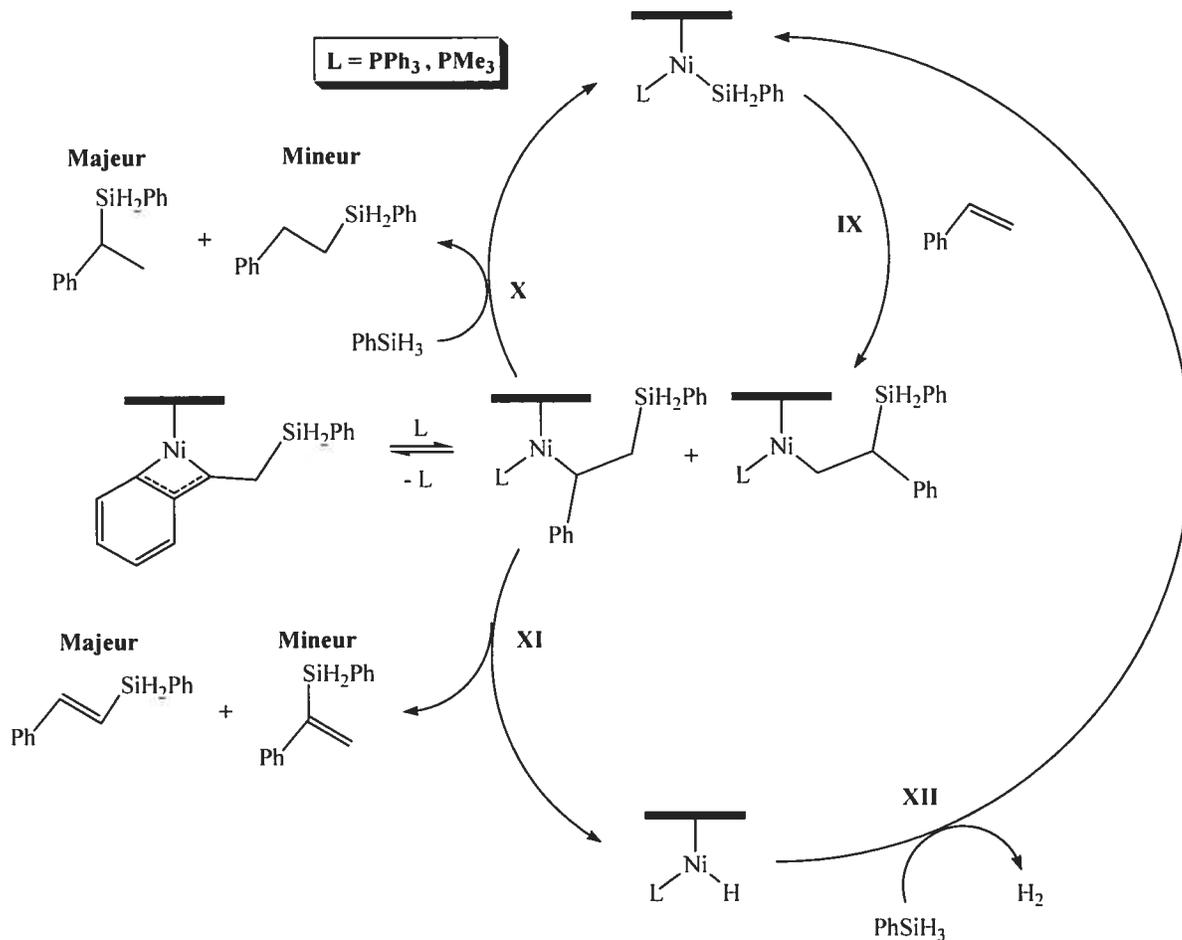


Figure 4.7 : Mécanisme hypothétique de type Seitz-Wrighton pour la catalyse de l'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH₃

De plus, les complexes Ni-Cl agissent également comme des catalyseurs pour les processus traités précédemment (**Sections 4.1 à 4.3**) malgré l'absence d'activateur. On propose qu'il y a métathèse entre la liaison Si-H de l'hydrosilane et la liaison Ni-Cl (étape **XIII** de la **Figure 4.8**) du complexe Ind du Ni(II) pour générer un intermédiaire Ni-H accompagné par la formation du chlorosilane correspondant (étape **XIV** de la **Figure 4.8**). Cette étape semble être réversible comme en témoigne la conversion rapide des complexes Ni-Me en Ni-Cl sous l'action de divers chlorosilanes (**Figure 3.31**) telle que présentée précédemment (**Section 3.4**) et similairement à la formation du Cp₂TiCl₂ qui a été rapporté de la réaction du Cp₂TiMe₂ avec des chlorosilanes au lieu du (Cp₂TiH)₂H attendu.⁴ Il existe donc vraisemblablement un équilibre entre le complexe Ni-Cl de départ et l'intermédiaire Ni-H présumé. Une autre possibilité serait la formation d'un intermédiaire Ni-Si accompagnée par le dégagement de HCl. Il a toutefois été rapporté que les complexes Pt(PR₃)₂Cl₂ (R =

alkyle) demeurent inertes avec tous les hydrosilanes à l'exception des trialkylsilanes et des triarylsilanes qui procèdent à un échange métathétique entre un chlorure du complexe et un hydruure de l'hydrosilane tertiaire pour produire du $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{HCl}$ et le chlorosilane correspondant sans qu'aucune évidence de la formation de liaisons Pt-Si stables ne soit observable pour ces réactions.¹⁹

Comme les intermédiaires Ni-Si et Ni-H postulés arborant un ligand Ind n'ont pas pu être isolés ni même être observés (des tentatives d'isolation d'une espèce Ni-H par réaction du $\text{A}(\text{Me})\text{Cl}$ avec diverses sources d'hydruures ont été rapportées⁵⁶ mais n'ont permis d'obtenir qu'une substance noire non identifiée présentant un faible signal à -24 ppm par RMN ^1H), on ne peut pas affirmer avec certitude que l'espèce active conserve effectivement son ligand Ind au cours du processus catalytique. Il se peut que l'espèce active soit trop réactive pour s'accumuler à des concentrations appréciables dans le milieu réactionnel ou qu'il ne nous soit pas permis de la détecter directement par spectroscopie de RMN. En fait, plusieurs observations suggèrent que les complexes Ind du Ni(II) agiraient plutôt comme précurseurs d'une espèce active de type $\text{L}_n\text{Ni}(0)$ (**Figure 4.8**) qui serait spectroscopiquement invisible à cause d'un phénomène dynamique très rapide d'échanges de ligands.

En effet, la formation du 3-Me-IndH et du 1-SiH₂Ph-3-Me-IndH observée précédemment⁵⁷ supporte l'existence d'une étape d'élimination réductrice du ligand Ind avec le ligand hydruure et silyle des intermédiaires Ni-H ou Ni-Si (étapes **XV** et **XVI** de la **Figure 4.8**) générés par métathèse. Il n'est pas surprenant que les intermédiaires hydruuriques $\text{IndNi}(\text{PR}_3)\text{H}$ n'ont pas pu être isolés à ce jour car le complexe analogue π -AllylNi(PPh₃)H n'est stable qu'à des températures inférieures à -30°C après quoi il se décompose rapidement par élimination réductrice pour former une espèce du Ni(0) en libérant du propène¹⁷⁸ alors que le complexe méthyle π -AllylNi(PPh₃)Me demeure stable à TA.¹⁷⁹ Par ailleurs, il a été rapporté nécessaire d'employer des phosphines tertiaires encombrées et nucléophiles pour stabiliser des espèces hydruuriques comme le *trans*-Ni(PCy₃)₂(H)Cl¹⁸⁰ et le Cp*Ni(PEt₃)H^{181,182} qui sont thermiquement stables.

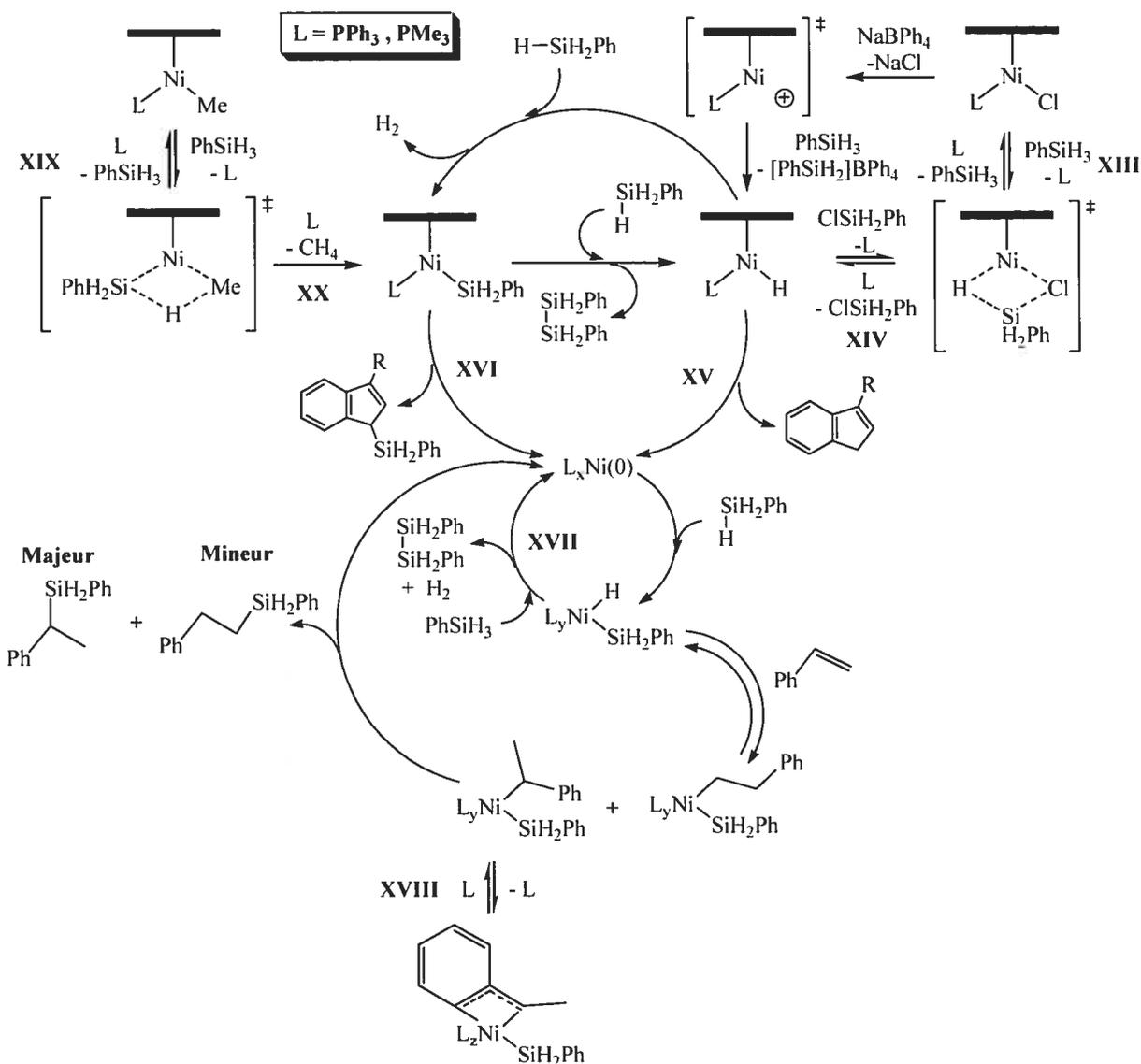


Figure 4.8 : Mécanisme de type Chalk-Harrod pour la catalyse de l'hydrosilylation par des espèces du Ni(0) via des étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice

Les complexes de type IndML_nH sont réputés être beaucoup moins stables que les complexes analogues CpML_nH particulièrement en ce qui concerne les métaux des deux premières rangées des éléments de transition. En effet, un processus de tautomérisation grandement favorisé qui convertirait le ligand η^{3/5}-Ind en ligand η⁶-IndH (**Figure 4.9**) a été proposé pour expliquer l'instabilité relative de ce type de complexe.¹⁸³ Dans le cas du Ni, il pourrait s'agir du mécanisme responsable de la génération du L_nNi(0) par élimination réductrice à partir d'un complexe Ind du Ni(II) car le ligand arène ainsi obtenu suite à la tautomérisation serait très labile et susceptible à la substitution par une multitude de

substrats. Il n'est pas impossible que l'intermédiaire Ni-Si, probablement plus stable que l'intermédiaire Ni-H mais moins stable qu'un complexe Ni-Me analogue (**Section 3.4**), proposé pour le système catalytique subisse le même sort pour générer l'espèce active $L_nNi(0)$.

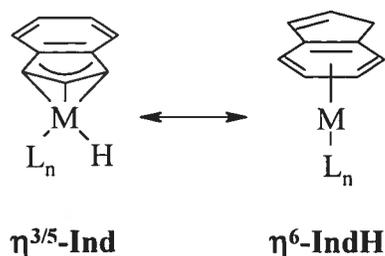


Figure 4.9 : Tautomérisation du ligand Ind pour un complexe de type IndML_nH

De plus, les alternatives à l'élimination réductrice pour générer une espèce du Ni(0) seraient, d'une part, une suite de métathèses permettant à l'espèce active du Ni(II) postulée de conserver son degré d'oxydation tout au long du cycle catalytique ou, d'autre part, une succession d'additions oxydantes suivies d'éliminations réductrices menant à l'alternance d'un état d'oxydation +2 à un état d'oxydation +4 pour le Ni tout au long du cycle catalytique. La première alternative est a priori peu probable de par la tendance des MT de faibles valences, tels que les éléments du groupe 10, à procéder par des séquences d'additions oxydantes et d'élimination réductrices. Des étapes métathétiques concertées font intervenir des états de transition à quatre centres, fortement ordonnés et exigeants du point de vue de l'énergie d'activation, et sont généralement propres aux MT de fortes valences, tels que les éléments du groupe 4.⁶⁹ La deuxième alternative est également peu vraisemblable considérant l'instabilité et la rareté des espèces du Ni(IV),⁵⁸ particulièrement dans le cadre d'un système catalytique présentant un milieu plutôt réducteur de par la présence d'hydrosilanes.

Les complexes Ind du Ni(II) se décomposent principalement selon trois voies connues (**Figure 4.10**).

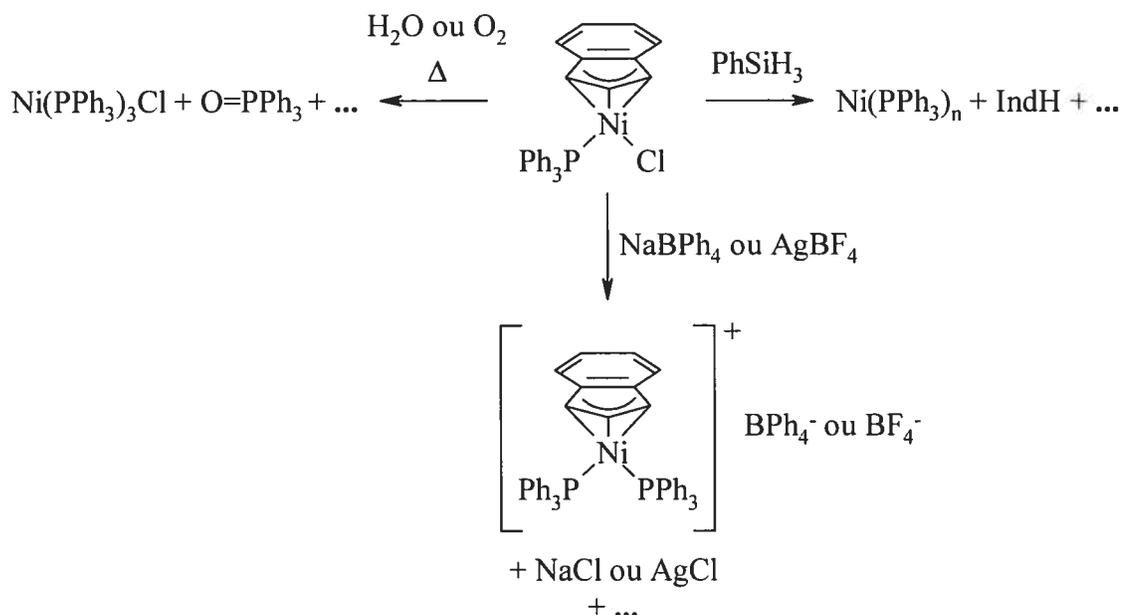


Figure 4.10 : Principales voies de décomposition des complexes de type IndNi(PPh₃)Cl

La première consiste en la formation destructive (le centre métallique cationique ainsi rendu extrêmement électrophile suite à l'extraction de son ligand Cl⁻ doit réquisitionner le ligand phosphine d'un complexe voisin) de l'espèce cationique bis(phosphine) lorsqu'un activateur est ajouté à un complexe de type IndNi(PPh₃)Cl en absence d'un substrat coordonnant. Les espèces cationiques bis(phosphines) ne sont pas très actives en catalyse (généralement autour de 5-15% de rendement pour la réaction hydrosilylation). Une deuxième voie consiste en la formation de Ni(PPh₃)₃Cl par réduction du Ni(II) en Ni(I) accompagnée par l'oxydation du PPh₃ en O=PPh₃ (il n'est pas clair si l'oxygène impliqué provient de traces d'eau ou d'air résiduelles) qui est généralement induite par décomposition thermique du complexe Ind. La réactivité de cette espèce sensible, paramagnétique et de couleur jaune du Ni(I) a été étudiée précédemment⁵³ et elle s'est avérée être que marginalement active envers la réaction d'hydrosilylation (10% de rendement pour 100 éq des substrats après 24 h de réaction à TA en présence de 10 éq de NaBPh₄). De plus, le O=PPh₃ se montre comme étant totalement inerte envers le processus catalytique. La troisième voie de décomposition consiste en la formation d'une espèce du Ni(0) catalytiquement active par réduction du complexe du Ni(II) à l'aide d'un hydrosilane accompagnée de la libération de IndH. Les hydrosilanes sont reconnus pour être de bons agents réducteurs radicalaires.¹⁸⁴ D'ailleurs, la réaction de complexes Ind du Pd(II) analogues avec le PhSiH₃⁴⁹ semble mener, de manière similaire, à une réduction très rapide

en Pd(0) métallique telle que rapportée précédemment.¹⁹ Les mécanismes impliqués dans ces voies de décomposition des complexes Ind du Ni(II) ne sont pas clairs à ce jour. À première vue, la contribution possible d'un complexe cationique bis(phosphine) et d'une espèce du Ni(I) n'est pas suffisante pour expliquer le niveau d'activité démontré par les complexes Ind du Ni(II). Par contre, une espèce du Ni(0) générée *in-situ* pourrait être tenue responsable d'une partie importante de l'activité observée pour la catalyse de la réaction d'hydrosilylation par des complexes Ind du Ni(II) (**Tableau IV.XIX**).

Tableau IV.XIX : Catalyse de la réaction d'hydrosilylation
par des complexes du Ni(0) dans du C₆D₆ à TA

Essai	Catalyseur	PhCH=CH ₂ éq	PhSiH ₃ éq	PPh ₃ éq	Temps h	Rendement %	NCC
116	Ni(PPh ₃) ₄	50	50	0	22	30	15
117	Ni(PPh ₃) ₄	50	100	0	22	20	10
118	Ni(PMe ₃) ₄	50	50	0	22	20/20 ^{a,b}	20
119	Ni(COD) ₂	50	50	0	26	0	0
120	Ni(COD) ₂	50	50	1	26	51	26
121	Ni(COD) ₂	50	50	2	26	61	30
122	Ni(COD) ₂	50	50	3	26	37	18
123	Ni(COD) ₂	50	50	4	26	32	16

^aproduit α / produit β

^baccompagnée d'une quantité importante de produits de la déhydrooligomérisation du PhSiH₃

En effet, les espèces du Ni(0) arborant des phosphines présentent une activité catalytique comparable à celle des complexes Ind du Ni(II) en ce qui concerne la réaction d'hydrosilylation. Ces essais mettent en évidence l'importance du nombre d'équivalents de phosphine et de la nature de ses substituants sur l'efficacité et la sélectivité de ces systèmes catalytiques. Ainsi, l'efficacité du système du Ni(0) dont la sphère de coordination est plus ou moins occupée par des PPh₃ est fortement dépendante de la disponibilité du ligand. Aucune formation du produit d'hydrosilylation n'est observée pour le Ni(COD)₂ en absence de PPh₃ (essai 119 du **Tableau IV.XIX**) alors que presque le même NCC est obtenu à l'aide du Ni(PPh₃)₄ qu'il soit préalablement préparé (essais 116 du **Tableau IV.XIX**) ou généré *in-situ* (essai 123 du **Tableau IV.XIX**). Le nombre optimal de

phosphines par atome de Ni(0) semble se situer autour de deux (essai 121 du **Tableau IV.XIX**) après quoi l'activité du système catalytique chute dramatiquement (essai 122 du **Tableau IV.XIX**) alors qu'une seule phosphine est nécessaire afin d'assurer une bonne efficacité (essai 120 du **Tableau IV.XIX**). Il est donc fort probable que l'espèce active de ces systèmes soit du type $L_nNi(0)$ ($n = 1-2$) coordinativement et électroniquement insaturée.

Étrangement, la présence d'un excès de $PhSiH_3$ (essai 117 du **Tableau IV.XIX**) semble avoir pour effet de diminuer l'activité catalytique du système, contrairement à ce qui est observé pour les complexes Ind du Ni(II), peut-être parce que le milieu réactionnel devient trop réducteur pour permettre la bonne formation d'intermédiaires du Ni(II). De plus, on remarque une perte totale de la sélectivité de la réaction d'hydrosilylation lorsque du $Ni(PMe_3)_4$ est employé comme catalyseur (essai 118 du **Tableau IV.XIX**), obtenant ainsi un mélange 1:1 des produits α et β alors que, précédemment, la présence d'un seul éq de PMe_3 dans le milieu réactionnel n'a pas influencé la régiosélectivité de manière significative (essais 53 à 57 du **Tableau IV.XII**). La formation des produits d'hydrosilylation est toutefois également accompagnée d'une quantité importante de produits de la déshydrooligomérisation de l'hydrosilane lorsque le ligand est le PMe_3 telle qu'observée précédemment (essais 53 à 57 du **Tableau IV.XII**).

Des complexes du Ni(II) ont également démontré une activité catalytique significative envers la réaction d'hydrosilylation sans la contribution d'un ligand Ind (**Tableau IV.XX**). En effet, les activités les plus importantes ont été observées pour le complexe précurseur $Ni(PPh_3)_2Cl_2$. Sous atmosphère inerte, il s'est avéré être un catalyseur modeste pour la réaction étudiée. La présence de $NaBPh_4$ comme activateur (essais 128 à 131 du **Tableau IV.XX**) mène à une augmentation de l'efficacité catalytique qui, étrangement, ne semble pas être aussi importante que dans le cas de complexes Ind du Ni(II). De plus, l'utilisation d'un excès d'hydrosilane en absence d'un activateur semble en fait diminuer l'efficacité du système (essais 126 et 127 vs essais 124 et 125 du **Tableau IV.XX** respectivement) alors qu'elle n'en est que très peu influencée en présence de $NaBPh_4$ (essais 130 et 131 vs essais 128 et 129 du **Tableau IV.XX** respectivement), distinguant ainsi davantage ce système de celui des complexes Ind du Ni(II).

**Tableau IV.XX : Catalyse de la réaction d'hydrosilylation
par des complexes du Ni(II) dans du C₆D₆ à TA**

Essai	Catalyseur	PhCH=CH ₂ éq	PhSiH ₃ éq	NaBPh ₄ éq	Temps h	Rendement %	NCC
124	Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂	50	50	0	21	41	20
125	Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂ ^a	50	50	0	21	33	16
126	Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂	50	100	0	21	30	15
127	Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂ ^a	50	100	0	21	21	10
128	Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂	50	50	10	21	53	26
129	Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂ ^a	50	50	10	21	44	22
130	Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂	50	100	10	21	53	26
131	Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂ ^a	50	100	10	21	51	26
132	Ni(PMe ₃) ₂ Cl ₂	50	50	0	21	17/16 ^{b,c}	16
133	Ni(PMe ₃) ₂ (Me)Cl	50	50	0	21	8/6 ^{b,c}	7
134	Ni(PMe ₃) ₃ (SiCl ₃) ₂ ^d	50	50	0	18	10/10 ^{b,c}	10
135	Ni(PMe ₃) ₃ (SiCl ₃) ₂ ^d	50	50	10	18	6/3 ^{b,c}	4

^aexposé à l'air et à l'humidité ambiantes

^bproduit α / produit β

^caccompagnée d'une quantité importante de produits de la déhydrooligomérisation du PhSiH₃

^dproduit impur (**Section 3.4**)

On note également une légère diminution de l'efficacité du système catalytique, lorsque qu'il est exposé à l'air et à l'humidité ambiante sans qu'aucun n'effort n'ait été apporté pour désoxygéner ou sécher le solvant employé (essais 125, 127, 129 et 131 du **Tableau IV.XX**). Cette baisse pourrait être attribuable à l'oxophilicité de l'hydrosilane et du PPh₃ en plus de l'oxydabilité des intermédiaires réactionnels du Ni(0) proposés car le complexe étudié n'est autrement pas sensible à l'air. Il est toutefois pertinent de préciser que la catalyse observée dans ce cas peut être hétérogène et/ou homogène car le complexe de départ n'est que peu soluble dans le mélange réactionnel contrairement aux complexes étudiés précédemment. En ce qui concerne les essais catalytiques effectués à l'aide de complexes du Ni(II) arborant des ligands PMe₃ (essais 132 à 135 du **Tableau IV.XX**), on observe la formation plus ou moins efficace de mélanges des produits d'hydrosilylation α et β en plus de la génération de quantités importantes de produits de la

déshydrooligomérisation de l'hydrosilane. Ces résultats ne sont pas sans rappeler les observations rapportées pour le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ (essai 118 du **Tableau IV.XIX**).

Plusieurs complexes halogénures du Ni(II) comportant des ligands phosphines participent à l'hydrosilylation d'oléfines avec des chlorosilanes selon l'ordre de réactivité $\text{HSiCl}_3 > \text{HSiMeCl}_2 > \text{HSiMe}_2\text{Cl} \gg \text{HSiMe}_3$ et, parfois, à un processus d'échange H/Cl sur le fragment silyle.¹⁸⁵⁻¹⁸⁹ En effet, l'hydrosilylation du styrène avec du HSiCl_3 peut être faiblement catalysée par du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ afin de produire un mélange des isomères α (80%) et β (20%) avec seulement 10% de rendement après 3 h à une température atteignant 150°C alors le complexe bromure analogue $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ prend 16 h pour obtenir un mélange semblable des isomères α (70%) et β (30%) avec le même rendement dans ces conditions.¹⁸⁶

Les espèces du Ni(0) et du Ni(II) présentées précédemment catalysent également le couplage déshydrogénatif du PhSiH_3 de manière significative (**Tableau IV.XXI**).

Tableau IV.XXI : Catalyse de la déshydrooligomérisation du PhSiH_3 par des complexes du Ni(0) et du Ni(II) dans du C_6D_6 à TA

Essai	Catalyseur	PhSiH_3	NaBPh_4	Temps h	Conversion %
		éq	éq		
136	$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$	50	0	19	30
137	$\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$	50	0	19	100
138	$\text{Ni}(\text{COD})_2$	50	0	18	35
139	$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	50	0	18	10
140	$\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$	50	0	18	95
141	$\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{Me})\text{Cl}$	50	0	18	95
142	$\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2^a$	50	0	18	100
143	$\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2^a$	100	0	19	100
144	$\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2^a$	100	10	19	> 95
145	$\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2^a$	200	0	18	> 95

^aproduit impur (**Section 3.4**)

En effet, toutes les espèces étudiées ont mené à la production d'une certaine quantité de produits oligomériques. Les complexes présentant des ligands PMe_3 dominent toutefois largement ceux avec des ligands PPh_3 à ce chapitre. Il est probable que la présence du PMe_3 fortement coordonné au Ni mène à la formation d'intermédiaires favorables à l'oligomérisation de l'hydrosilane primaire comparativement à ceux obtenus avec le PPh_3 qui est beaucoup plus labile. Ces résultats sont tout à fait conformes aux observations effectuées lors des essais catalytiques pour la réaction d'hydrosilylation durant lesquels une quantité significative de produits oligomériques était générée en parallèle à la formation du produit d'hydrosilylation (essais 53 à 57 du **Tableau IV.XII**) et sont conséquent avec les essais catalytiques effectués pour la déshydrooligomérisation du PhSiH_3 qui ont été présentés précédemment (**Tableau IV.XV**). Par ailleurs, la propension des complexes Ind du Ni(II) à générer du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ en présence du moindre excès de PMe_3 est systématiquement observée.¹³² Il serait tout à fait vraisemblable que l'oligomérisation du PhSiH_3 procède par métathèse ou par redistribution de ligands suivie d'une élimination réductrice (étape **XVII** de la **Figure 4.8**) via le mécanisme présenté précédemment (**Figure 4.8**). En effet, le couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes secondaires (le Ph_2SiH_2 et le PhMeSiH_2) peut être catalysé par une dispersion hétérogène de poudre de Ni(0) avec ou sans ajout de 1 éq de PPh_3 (le PPh_3 augmente toutefois significativement l'activité catalytique de ce système) pour générer de courts oligomères ($n = 2-4$) selon un mécanisme analogue à celui proposé.¹⁹⁰ Il est exclu que l'oligomérisation d'un hydrosilane secondaire implique un intermédiaire silylène dans son mécanisme.¹²

Dans un même ordre d'idée, ces complexes ont été étudiés comme catalyseurs potentiels pour la polymérisation du styrène (**Tableau IV.XXII**) et on remarque qu'ils contribuent, à l'exception du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ et du $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (essais 147 et 148 du **Tableau IV.XXII** respectivement), de manière modeste à l'oligomérisation du styrène alors qu'une réaction de contrôle (essai 96 du **Tableau IV.XXII**) sans catalyseur n'a généré aucun produit polymérique dans les mêmes conditions expérimentales qu'énoncées précédemment (**Section 4.3**).

Tableau IV.XXII : Catalyse de la polymérisation du styrène (100 éq)
par des complexes du Ni(0) et du Ni(II) dans du C₆D₆ à 55±5°C

Essai	Catalyseur	Temps h	Conversion %
96	Aucun	19	0
146	Ni(PPh ₃) ₄	18	10
147	Ni(PMe ₃) ₄	18	0
148	Ni(COD) ₂	18	0
149	Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂	18	5
150	Ni(PMe ₃) ₂ Cl ₂	18	< 5
151	Ni(PMe ₃) ₂ (Me)Cl	18	15

D'après le peu de données disponibles pour la polymérisation du styrène (**Tableaux IV.XVII et IV.XXII**), on ne peut pas proposer un mécanisme pour ce processus dans le cadre de notre système catalytique en évitant d'être spéculatif. Alors que la polymérisation de l'éthylène catalysée par des complexes Ind du Ni(II) en présence de MAO^{45,124} semble agir selon un mécanisme non-cationique semblable à celui du système de Grubbs,³⁴ l'efficace dimérisation de l'éthylène par des espèces cationiques en absence de MAO^{42,45,124} semble procéder par insertion de l'oléfine.⁴² La modeste polymérisation du styrène catalysée par des complexes Ind du Ni(II), qui ne semble pas impliquer une initiation radicalaire,⁵¹ démontre un niveau d'activité essentiellement indépendant de la nature des ligands susceptibles de permettre l'insertion de l'oléfine et de la présence d'un activateur tel que le NaBPh₄. Il est donc probable qu'il s'agisse d'une polymérisation initiée par la formation d'une espèce active insaturée agissant comme un acide de Lewis pour permettre une certaine interaction avec le substrat à de hautes températures. Le M(Bz₂)Cl, qui présente une réactivité exceptionnelle comparativement à celle de complexes analogues, pourrait faire intervenir un mécanisme différent.

Le ligand qui semble avoir la plus grande influence sur l'efficacité et la sélectivité de la catalyse de la réaction d'hydrosilylation est sans aucun doute la phosphine. En effet, les complexes arborant des ligands PPh₃ en présence de styrène et de PhSiH₃ produisent majoritairement le produit d'hydrosilylation α et minoritairement le produit d'hydrosilylation β et des produits de la déshydrooligomérisation de l'hydrosilane à la fois

pour des espèces du Ni(II) et du Ni(0) avec ou sans ligand Ind. La catalyse semble être optimale lorsque environ un à deux ligands de PPh₃ sont disponibles pour chaque noyau de Ni, formant ainsi probablement un complexe coordinativement et électroniquement insaturé particulièrement susceptible d'agir comme catalyseur. La présence de quantités plus importantes de PPh₃ (2 à 4 éq) semble avoir pour effet d'inhiber partiellement la réaction sans toutefois en affecter la régiosélectivité présumément assurée par une stabilisation allylique du ligand styryle secondaire de l'un des intermédiaires réactionnels proposés (étape XVIII de la **Figure 4.8**).

Dans le cas des complexes arborant des ligands PMe₃ en présence de styrène et de PhSiH₃, des mélanges 1:1 des produits d'hydrosilylation α et β accompagnés d'importantes quantités de produits de la déshydrooligomérisation de l'hydrosilane sont obtenus à la fois pour des espèces du Ni(II) et du Ni(0) avec ou sans ligand Ind lorsque 2 à 4 éq de phosphine sont disponibles. La réaction d'hydrosilylation demeure cependant régiosélective lorsqu'un seul éq de PMe₃ est disponible. Ce ligand plus électrodonneur σ et moins stériquement exigeant se coordonne beaucoup plus fortement au Ni que le PPh₃. La présence de plus d'un PMe₃ beaucoup moins labile ne permettrait pas la coordination allylique du ligand styryle secondaire de l'un des intermédiaires réactionnels proposés (étape XVIII de la **Figure 4.8**).

Quant au ligand anionique X des complexes de type IndNi(PR₃)X, il semble influencer la formation par métathèse de l'intermédiaire initial. L'interaction du PhSiH₃ avec un complexe Ni-Me passerait par un état de transition à quatre centres où une liaison Si-H de l'hydrosilane et une liaison Ni-C du complexe sont clivées au profit de la formation d'une liaison C-H du CH₄ libéré et de la liaison Ni-Si de l'intermédiaire généré pouvant ensuite procéder aux étapes subséquentes du cycle catalytique (étapes XIX et XX de la **Figure 4.8**). Les essais catalytiques effectués dans le cas du ASiCl₃ suggèrent un comportement fort semblable à celui du AMe où l'évolution de CH₄ serait substituée par la formation du HSiCl₃ correspondant pour générer l'espèce Ni-Si plus réactive (**Figure 4.11**). Malheureusement, la présence de la très petite quantité de HSiCl₃ attendue n'a pas pu être détectée par RMN ¹H car son signal situé vers 5,48 ppm serait obscurci par les signaux

provenant des produits secondaires de la déshydrooligomérisation du PhSiH_3 qui sont beaucoup plus abondants.

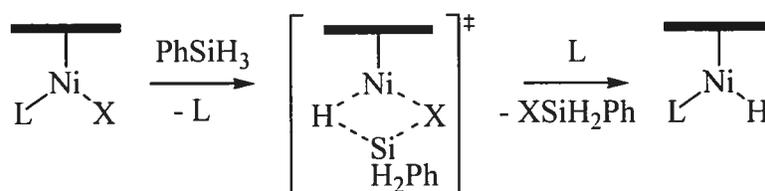
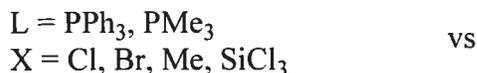
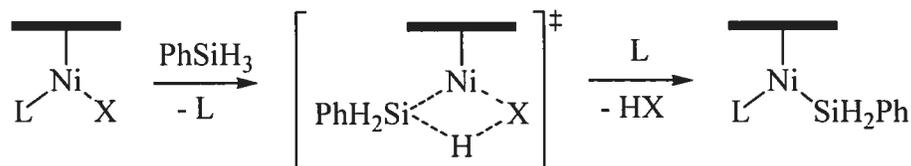


Figure 4.11 : Voies de métathèse entre des complexes de type IndNiLX et le PhSiH_3

D'après les résultats catalytiques obtenus, on propose des étapes métathétiques similaires dans le cas des complexes Ni-Cl et Ni-Br où une liaison Si-H de l'hydrosilane et la liaison Ni-X du complexe sont clivées au profit de la formation d'une liaison Si-X du XSiH_2Ph libéré et de la liaison Ni-H de l'intermédiaire généré (**Figure 4.11**). L'alternative à la formation de l'halogénosilane XSiH_2Ph serait la génération de l'halogénure d'acide HX gazeux correspondant à la formation d'un état de transition analogue à celui suggéré pour les complexes Ni-Me et Ni-Si (**Figure 4.11**). Malheureusement, la présence de la très petite quantité de XSiH_2Ph attendue n'a pas pu être détectée par RMN ^1H . Le signal correspondant à son fragment SiH_2 serait obscurci par les signaux provenant des produits secondaires de la déshydrooligomérisation du PhSiH_3 qui sont beaucoup plus abondants. La CG/SM ne serait pas très utile non plus car cette substance très sensible à l'eau serait convertie en silanol lors du traitement aqueux de l'échantillon prélevé pour l'analyse. De plus, les complexes Ni-Me sont généralement beaucoup plus réactifs que les complexes Ni-Cl correspondants en absence d'un activateur.

L'influence du ligand Ind sur l'activité catalytique de ces complexes du Ni(II) n'est pas très claire mais aucun changement réversible d'haptacité ne semble être impliqué dans le processus. La taille des groupements alkyles des ligands Ind étudiés ne semble pas être un facteur déterminant pour l'activité catalytique des complexes Ni-Me alors qu'une influence plus marquée est observable dans le cas des complexes Ni-Cl, plus lente en absence de NaBPh₄, pour lesquels l'efficacité en catalyse est inversement proportionnelle à l'encombrement stérique du ligand Ind. Cette différence devient moins évidente lorsqu'un activateur est présent dans le mélange réactionnel, rendant ainsi le système catalytique beaucoup plus réactif et d'autant moins susceptible à cette influence stérique. Ces observations viennent supporter l'hypothèse des deux voies métathétiques différentes selon s'il s'agit d'un complexe Ni-Cl ou Ni-Me. Le fragment silyle de l'hydrosilane serait ainsi plus ou moins exposé au volume effectif occupé par le groupement substituant du ligand Ind lors de la formation des états de transition à quatre centres proposés selon la trajectoire adoptée par le substrat présentant sa liaison Si-H à la liaison Ni-X du complexe (étapes XIII et XIX de la **Figure 4.8**).

Par contre, la présence d'un groupement substituant sur le ligand Ind, quel qu'il soit, semble affecter la réactivité des complexes de manière relativement plus importante par rapport à ce qui a été observé pour les catalyseurs dont le ligand Ind n'a pas été alkylé. De plus, la présence de deux groupements substituants sur le ligand semble également accroître la réactivité du complexe dans certaines circonstances malgré le fait que l'encombrement stérique soit plus important. Ces observations suggèrent une influence électronique significative des groupements alkyles électrodonneurs du ligand Ind sur la réactivité du complexe indépendamment de la taille des substituants. Il faudrait préparer des complexes comportant des ligands Ind silylés,⁵² électroniquement plus riches, analogues à ceux qui sont alkylés afin d'évaluer l'importance de l'électrodonation du ligand Ind vers le centre métallique sur la performance catalytique du système avec un environnement stérique comparable.

La cinétique de la réaction d'hydrosilylation a également été étudiée afin de poursuivre l'élucidation de son mécanisme. Le A(Me)Cl a été sélectionné pour ce faire car il démontre une bonne activité catalytique avec et sans activateur. Ainsi, le progrès de la réaction

d'hydrosilylation catalysée par le A(Me)Cl a été suivi dans le temps à TA pour diverses proportions des substrats en absence de NaBPh₄ (Figure 4.12).

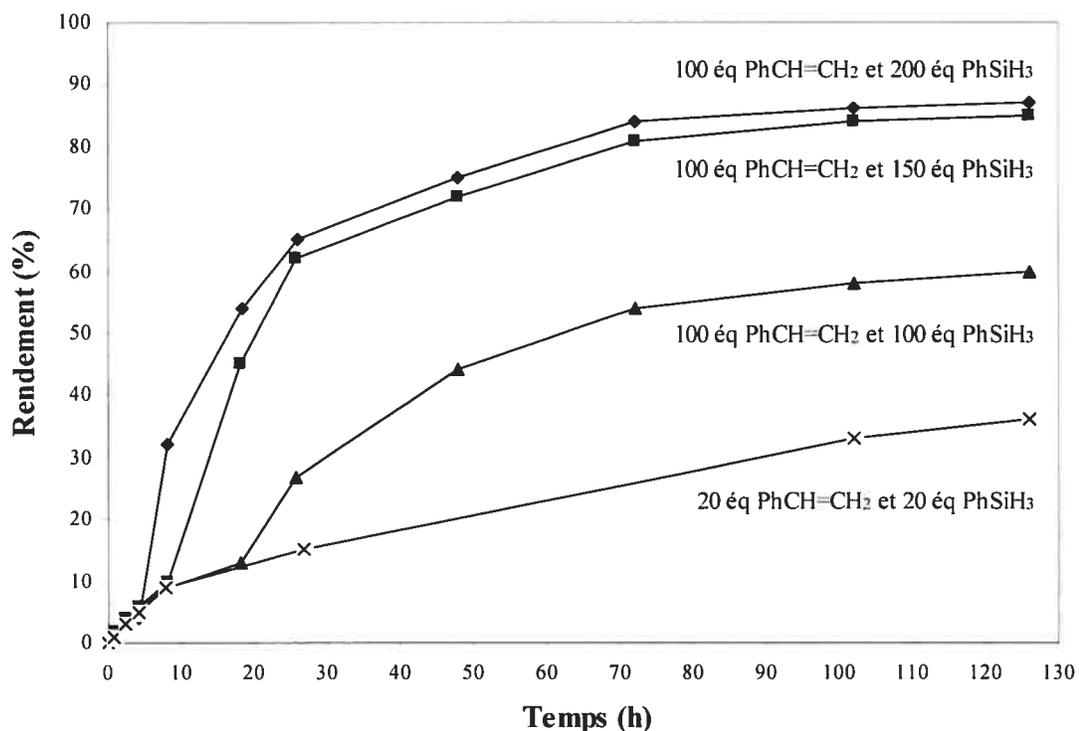


Figure 4.12 : Cinétique de la réaction d'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH₃ catalysée par le A(Me)Cl en absence de NaBPh₄ dans du C₆D₆ à TA

D'après l'allure des courbes obtenues, on constate d'abord la présence d'une période d'induction plus ou moins longue selon la concentration de PhSiH₃ disponible dans le milieu réactionnel. En effet, cette période d'induction passe respectivement de 18 h à 8 h puis à 4 h lorsque 100 éq (environ 1,4 mol/L), 150 éq (environ 1,9 mol/L) et 200 éq de PhSiH₃ (environ 2,3 mol/L) sont présents. Les NCC obtenus au cours de ces périodes ne sont respectivement que de 13, 10 et 4 (9 en moyenne) après quoi la réaction d'hydrosilylation s'amorce véritablement jusqu'à un plateau après environ 72 h. Les périodes d'inductions observées indiquent sans aucun doute que le complexe de départ n'est pas l'espèce active mais bien un précatalyseur. De plus, l'influence de la concentration de PhSiH₃ sur la durée de la période d'induction suggère fortement que la vitesse de formation de l'espèce active est dépendante de la quantité de PhSiH₃ disponible dans le milieu réactionnel. Il est fort probable que le milieu réactionnel ne soit

suffisamment réducteur pour générer et régénérer l'espèce active qu'après un NCC de 9 en moyenne. Des périodes d'induction similaires ont été observées et attribuées au temps nécessaire pour réduire un pré-catalyseur du Ni(II) en une espèce active du Ni(0) à l'aide de deux molécules d'hydrosilane.¹⁸⁸

La proportion de PhSiH₃ par rapport au styrène est également très importante surtout en ce qui a trait à l'efficacité du processus catalytique. Ainsi, le système ne permet éventuellement d'obtenir qu'un NCC de 60 en absence d'un excès de PhSiH₃ (100 éq) alors des NCC de 85 et 87 sont ultimement obtenus en présence d'un excès de l'hydrosilane (150 et 200 éq respectivement). Un ratio PhSiH₃/styrène de 1,5 semble donc être optimal car la présence d'une plus grande quantité de l'hydrosilane relativement dispendieux ne permet pas d'accroître le rendement du système catalytique de manière significative mais seulement d'en réduire la période d'induction. L'excès de PhSiH₃ pourrait être nécessaire afin d'amortir en partie les pertes du substrat encourue par la réaction secondaire de déshydrooligomérisation mais cette explication ne semble pas être suffisante pour expliquer une si grande différence d'activité car une conversion de moins de 10% de l'hydrosilane en matériaux oligomériques est généralement observée dans de telles conditions réactionnelles. On est donc porté à croire qu'une portion de l'excès de PhSiH₃ est nécessaire d'un point de vue mécanistique à l'optimisation du système catalytique. La présence d'un plateau qui ne semble pas mener la réaction jusqu'à conversion complète du styrène en produit d'hydrosilylation α pourrait être expliquée en partie par la formation de petites quantités du produit d'hydrosilylation β et/ou de polystyrène mais il est aussi fort possible que l'espèce catalytiquement active soit détruite ou inhibée d'une manière quelconque au cours de cette période de temps.

Enfin, l'induction de la réaction d'hydrosilylation s'avère être particulièrement difficile lorsque seulement 20 éq (environ 0,4 mol/L) des substrats sont présents dans le mélange réactionnel. Contrairement à ce qui a été observé pour les essais catalytiques en présence d'un activateur, on constate que la concentration des substrats dans le milieu réactionnel a une influence importante sur le rendement de la réaction d'hydrosilylation pour un temps donné. En effet, on obtient seulement un NCC de 13 (13% de rendement) après 18 h de réaction pour un mélange contenant 100 éq de styrène et 100 éq de PhSiH₃ alors qu'on a

obtenu un NCC de 29 (58% de rendement) après le même temps pour un mélange contenant 50 éq de styrène et 50 éq de PhSiH_3 (essai 12 du **Tableau IV.III**). De même façon, on obtient un NCC de 56 (56% de rendement) après 20 h de réaction pour un mélange contenant 100 éq de styrène et 200 éq de PhSiH_3 alors qu'on a seulement obtenu un NCC de 36 (72% de rendement) après le même temps pour un mélange contenant 50 éq de styrène et 100 éq de PhSiH_3 (essai 17 du **Tableau IV.IV**). Ces différences d'efficacité observées pour le système catalytique sont difficilement explicables. Le système catalytique sans activateur offre donc moins de flexibilité que celui avec du NaBPh_4 .

Le progrès de la réaction d'hydrosilylation catalysée par le A(Me)Cl a également été suivi dans le temps à TA pour diverses proportions des substrats en présence de NaBPh_4 (**Figure 4.13**).

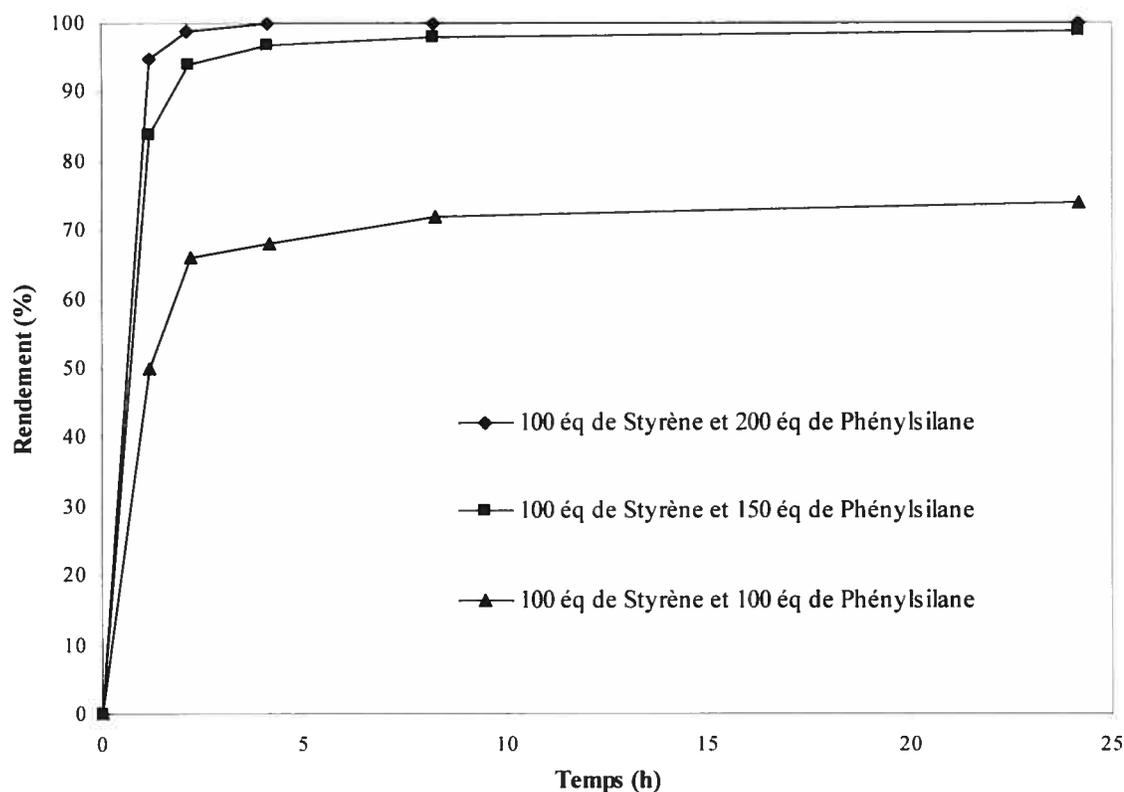


Figure 4.13 : Cinétique de la réaction d'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH_3 catalysée par le A(Me)Cl en présence de NaBPh_4 (10 éq) dans du C_6D_6 à TA

L'allure des courbes obtenues pour les essais impliquant la présence de NaBPh_4 comme activateur est dramatiquement différente de celle qui a été décrite précédemment. En effet, on n'y remarque pas de période d'induction car la réaction rapide est immédiatement amorcée jusqu'à un plateau après environ 3 h. On constate tout de même une influence importante de la proportion de PhSiH_3 par rapport au styrène en ce qui a trait à l'efficacité du processus catalytique. Ainsi, le système ne permet éventuellement d'obtenir qu'un NCC de 74 en absence d'un excès de PhSiH_3 (100 éq) alors que des NCC de 99 et 100, qui correspondent à la complétion de la réaction, sont ultimement obtenus en présence d'un excès de l'hydrosilane (150 éq et 200 éq respectivement). Un ratio PhSiH_3 /styrène de 1,5 semble donc encore être optimal pour ce système catalytique. Il est fort probable que l'extraction du ligand Cl^- par le sel de Na^+ permet de former un intermédiaire cationique très réactif qui peut à son tour générer l'espèce active très rapidement de par son insaturation électronique et de coordination. Le NaBPh_4 pourrait jouer un double rôle d'activateur et de piège à ions Cl^- qui pourraient être impliqués dans la désactivation de l'espèce active du processus catalytique.

Des séries d'expériences supplémentaires ont démontré que les périodes d'induction observées pour les essais d'hydrosilylation en absence de NaBPh_4 peuvent être influencées par l'ajout d'additifs au mélange réactionnel. En effet, l'ajout de 3 éq de PPh_3 en début de réaction semble inhiber considérablement l'amorce de la réaction car un NCC de seulement 2 a été obtenu après 18 h comparativement à un NCC de 29 obtenu dans des conditions comparables sans l'additif (essai 12 du **Tableau IV.III**). L'ajout de 3 éq de PPh_3 après 4 h de réaction ne permet pas de faire tellement mieux avec un NCC de seulement 4 après 26 h. Ces observations suggèrent que la labilité du PPh_3 du complexe de départ est un facteur déterminant pour faciliter la formation de l'état de transition à quatre centres en absence d'un activateur tel que suggérée précédemment.⁵² En effet, la présence d'un excès de PPh_3 aurait pour effet de préserver le complexe à son état initial en remplaçant sa phosphine advenant sa labilisation. La période d'induction du processus catalytique s'en verrait ainsi grandement prolongée. Elle peut toutefois être diminuée en faisant barboter du H_2 gazeux dans le mélange réactionnel durant une minute en début de réaction. Un NCC de 45 a ainsi été obtenu après 18 h comparativement à un NCC de 13 obtenu dans des conditions comparables sans l'ajout de H_2 (essai avec 100 éq de PhSiH_3 après 18 h de la **Figure 4.12**). L'excès de H_2 pourrait vraisemblablement favoriser la mise en place d'un milieu

suffisamment réducteur pour permettre de générer et de régénérer l'espèce active, favorisant ainsi l'amorce de la réaction.

De plus, l'ajout du PhSiH_3 par portion au mélange réactionnel n'influence pas significativement le processus catalytique. En effet, l'ajout de 25 éq de PhSiH_3 après 4 h de réaction à une solution qui en contenait initialement que 25 éq a permis d'obtenir un NCC de 29 après 22 h comparativement à un NCC de 29 obtenu dans des conditions comparables en ajoutant 50 éq de PhSiH_3 initialement (essai 12 du **Tableau IV.III**). Un exercice similaire a été effectué mais cette fois avec un ajout de 50 éq de PhSiH_3 après 4 h de réaction à une solution qui en contenait initialement que 50 éq. L'essai a permis d'obtenir un NCC de 42 après 22 h comparativement à un NCC de 36 obtenu dans des conditions comparables en ajoutant 100 éq de PhSiH_3 initialement (essai 17 du **Tableau IV.IV**). L'ajout du PhSiH_3 par portions n'influence donc pas significativement la performance catalytique du système, le complexe étant essentiellement inerte face au styrène dans ces conditions expérimentales.

De la même manière, l'ajout de la totalité du styrène après avoir laissé le complexe en contact avec le PhSiH_3 durant 4 h n'influence pas significativement la catalyse car un NCC de 28 après 22 h de réaction a ainsi été obtenu comparativement à un NCC de 29 obtenu dans des conditions autrement comparables (essai 12 du **Tableau IV.III**). On note toutefois une diminution de l'efficacité catalytique lorsque l'on attend 18 heures avant d'ajouter le styrène au mélange réactionnel car un NCC de 19 a ainsi été obtenu après 39 h de réaction comparativement à un NCC de 29 obtenu en 18 h lorsque le styrène est ajouté initialement au mélange réactionnel (essai 12 du **Tableau IV.III**). Il est tout à fait compréhensible d'observer une telle influence sur l'efficacité catalytique du système car on sait que le complexe n'est pas inerte face au PhSiH_3 dans ces conditions expérimentales. Cependant, l'ajout du styrène après avoir laissé le complexe en contact avec le PhSiH_3 pour une période de temps relativement courte n'influence pas significativement le processus catalytique. Étant donné que l'ordre d'ajout des substrats n'a que peu d'importance sur la catalyse, il est fort probable que la même espèce active soit impliquée à la fois pour la réaction d'hydrosilylation du styrène et la déshydropolymérisation du PhSiH_3 ou, du moins, que la conversion entre les espèces actives responsables s'effectue très facilement dans ces conditions.

L'influence de l'ajout du PhSiCl_3 sur l'activité catalytique a également été étudiée. Ainsi, l'ajout de 10 éq de PhSiCl_3 à des mélanges réactionnels contenant 50 éq de styrène et 100 éq de PhSiH_3 a permis d'inhiber presque totalement la réaction d'hydrosilylation catalysée par le A(Me)Cl , le $\text{A(Bz}_2\text{)Cl}$ et le $\text{A(Bz}_2\text{)Me}$. En effet, des NCC de seulement 1 à 2 ont été obtenus après 21 h de réaction comparativement à des NCC respectifs de 36, 6 et 50 obtenus dans des conditions autrement comparables (essais 17 et 20 du **Tableau IV.IV** et essai 30 du **Tableau IV.VI** respectivement). De plus, l'ajout de 10 éq de PhSiCl_3 à des mélanges réactionnels contenant 50 éq de PhSiH_3 a également permis d'inhiber presque totalement la déshydrooligomérisation de l'hydrosilane catalysée par le $\text{M(Bz}_2\text{)Cl}$ et le $\text{M(Bz}_2\text{)Me}$. En effet, des conversions inférieures à 5% ont été obtenues après 21 h de réaction comparativement à des conversions respectives de 60% et 45% obtenus dans des conditions autrement comparables (essais 84 et 87 du **Tableau IV.XV**). Cette forte influence de la présence de PhSiCl_3 supporte l'idée que les chlorosilanes peuvent inhiber ces processus catalytiques en désactivant les intermédiaires réactifs Ni-Si ou Ni-H par métathèse (**Figure 3.31**) pour maintenir les catalyseurs sous forme de complexes Ni-Cl beaucoup moins actifs (**Section 3.4**).

Les chlorosilanes ne sont toutefois pas seuls à l'influencer l'activité catalytique. En effet, le PhSi(OMe)_3 s'est également avéré être un inhibiteur pour la réaction d'hydrosilylation. Un NCC de 11 a été obtenu après 18 h de réaction lorsque 10 éq du siloxane est ajouté à un mélange réactionnel contenant 50 éq de styrène et 100 éq de PhSiH_3 comparativement à un NCC de 36 obtenu sans l'ajout de PhSi(OMe)_3 (essai 17 du **Tableau IV.IV**). La réduction de l'activité du système catalytique n'est pas aussi dramatique que pour les essais impliquant du PhSiCl_3 mais elle est quand même considérable. Les groupements méthoxydes du siloxane démontreraient donc une certaine labilité dans ces conditions réactionnelles.

Dans un même ordre d'idée, l'ajout de 50 éq de PhCl à un mélange réactionnel contenant 50 éq de styrène et 100 éq de PhSiH_3 a permis de réduire le NCC effectué par ce système à seulement 6 après 18 h de réaction. De plus, le chromatogramme obtenu de l'analyse d'un échantillon du mélange réactionnel par CG/SM a révélé la présence d'un produit à l'état de traces qui pourrait correspondre à du diphénylthane. Ce produit pourrait être le résultat du couplage par élimination réductrice du fragment Ph, obtenu de l'addition oxydante du PhCl

sur l'espèce active du Ni(0) présumée, avec le ligand styryle obtenu de l'insertion du styrène dans la liaison Ni-H de l'intermédiaire réactif suggéré.

Des tentatives pour faire réagir le A(Me)Me, le M(Me)Me et le ASiCl₃ avec 1 éq de PhSiH₃ afin d'observer la formation d'espèces par métathèse, qui pourraient agir comme intermédiaires de ce système catalytique, ont toutes échoué. De plus, tel qu'attendu, l'ajout d'un éq de styrène au ASiCl₃ n'a pas permis d'observer l'insertion du substrat dans la liaison Ni-Si du complexe. Quoique les intermédiaires réactionnels se sont avérés trop instables ou réactifs pour être isolés ou caractérisés sans ambiguïté, certains signaux dignes de mention ont pu être observés par spectroscopie de RMN.

Tout d'abord, il est intéressant de mentionner que les spectres RMN ¹H enregistrés au cours de la période d'induction de la réaction d'hydrosilylation catalysée par des complexes Ind du Ni(II) présentant des ligands PPh₃ étaient fréquemment moins bien résolus comme s'il y avait présence d'une espèce paramagnétique dans le mélange réactionnel. Ce phénomène se résorbait généralement une fois la période d'induction terminée. Les spectres de RMN ³¹P{¹H} montraient tous un signal correspondant au complexe de départ dont l'intensité ne fluctuait pas grandement en cours de réaction même après plusieurs jours. On notait toutefois l'apparition progressive d'une quantité de PPh₃ libre à -4,8 ppm puis, éventuellement, de O=PPh₃ à 25,5 ppm qui est le produit de son oxydation.

Après un certain temps, on pouvait remarquer la présence d'un signal de très faible intensité à 42,0 ppm qui pourrait correspondre à une espèce Ni-alkyle, Ni-silyle ou Ni-H. Ce signal a également été observé lors des essais de catalyse de la réaction d'hydrosilylation du styrène et de la déshydropolymérisation du PhSiH₃ par le Ind₂Ni en présence d'un éq de PPh₃ en plus du signal correspondant à la phosphine libre. En ce qui concerne la catalyse de la polymérisation du styrène par ce même système, on a plutôt observé un signal de forte intensité à 39,1 ppm et un autre de faible intensité à 40,6 ppm. Le signal à 39,1 ppm correspond vraisemblablement au complexe AInd (**Figure 3.37**) observé précédemment (**Section 3.4**). À la lumière de ces observations, il est fort probable que le signal à 42,0 ppm corresponde à une espèce Ni-silyle alors que celui situé à 40,6 ppm serait peut-être attribuable à un intermédiaire styryle secondaire. Ces signaux n'ont pas été assignés à une espèce Ni-H présumée hautement réactive car on serait plutôt porté à

s'attendre à observer un signal de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se situant autour de 47 à 49 ppm semblable à celui du complexe ASiCl_3 qui montre un signal à 48,2 ppm. Il est connu que l'anion H^- possède approximativement la même électronégativité que l'anion Cl_3Si^- .²⁰ Comme le δ de ce type de complexe en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ est très sensible à l'électronégativité de ses ligands, il est raisonnable de prévoir un tel profil spectral malgré le fait que l'on ne puisse pas l'affirmer sans l'ombre d'un doute.

Quant aux complexes Ind du Ni(II) présentant un ligand PMe_3 , aucun signal digne de mention n'a pu être observé par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Il semble y avoir conversion du complexe de départ en une espèce paramagnétique non-identifiée ou, encore, en une espèce spectroscopiquement invisible à cause d'un phénomène dynamique d'échange de ses ligands. Cependant, des essais de catalyse de la déshydrooligomérisation du PhSiH_3 par des complexes présentant plusieurs ligands PMe_3 comme le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ et le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ impur ont permis d'observer des signaux de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondants au PMe_3 libre à -62,1 et, à son produit d'oxydation, au $\text{O}=\text{PMe}_3$ à 31,3 ppm en plus du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ se situant à -21,3 ppm.

Chapitre 5 : Conclusions et Perspectives

Une série de complexes $\eta^{3/5}$ -(1-R-Ind)Ni(PR'₃)X (R = H, Me, *i*Pr, Bz ; R' = Ph, Me ; X = Cl, Me) a été préparée par métathèse de 1-R-IndLi avec des composés précurseurs de type Ni(PR'₃)₂X₂ afin d'en étudier la réactivité et l'activité catalytique. De plus, de nouveaux complexes bis(benzyles) $\eta^{3/5}$ -(1,3-Bz₂-Ind)Ni(PR₃)X (R = Ph, Me ; X = Cl, Me) ont été synthétisés et caractérisés afin de mieux comprendre l'influence de la double substitution du ligand Ind, qui semble être autant électronique que stérique, sur la structure et la réactivité de cette classe de composés fortement encombrés.

Il serait également approprié de compléter la série des composés Ind disubstitués en préparant les complexes analogues (1,3-*i*Pr₂-Ind)Ni(PR₃)X (R = Ph, Me ; X = Cl, Me) (**Figure 5.1**) dans le but de départager les contributions stériques et électroniques des substituants alkyles étudiés. Dans un même ordre d'idée, la préparation des (1-*t*Bu-Ind)Ni(PR₃)X (R = Ph, Me ; X = Cl, Me) (**Figure 5.1**) permettrait de comparer l'influence d'un groupement alkyle par rapport à l'influence d'un groupement silyle d'encombrement similaire sur l'activité catalytique des complexes Ind du Ni(II) correspondants.⁵² Des études de voltampérométrie cyclique seraient aussi pertinentes à cette fin.

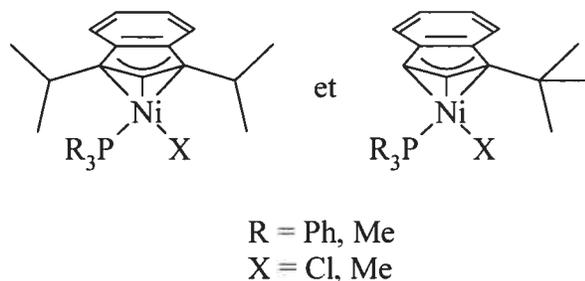


Figure 5.1 : Complexes cibles afin d'étudier l'influence des substituants du ligand Ind

Une nouvelle voie synthétique hautement efficace pour la préparation d'un complexe Ind du Ni(II) a également été développée par addition oxydante du 1-Br-IndH sur une espèce du Ni(0). En effet, la synthèse du ABr a ainsi été effectuée à partir du Ni(PPh₃)₄. Les complexes Ind du Ni(II) correspondants n'ont pas pu être obtenus à partir du Ni(PMe₃)₄ ou du Ni(COD)₂, donnant plutôt lieu au couplage oxydatif du 1-Br-IndH en Ind₂. Par ailleurs,

il serait très intéressant d'étudier la réaction du 1-Br-IndH avec le $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (**Figure 5.2**) comportant des ligands fortement électroaccepteurs π malgré que l'insertion indésirable du ligand CO soit possible.¹⁹¹

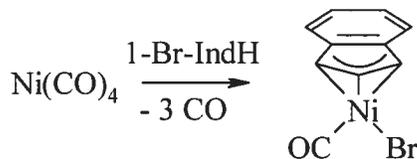


Figure 5.2 : Réaction hypothétique du 1-Br-IndH avec du $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Cette nouvelle méthodologie pourrait être particulièrement utile avec d'autres MT pour lesquels les anions Ind sont des réactifs trop réducteurs. Des systèmes facilement oxydables pourraient ainsi bénéficier grandement de l'utilisation du 1-Br-IndH comme synthon au lieu d'employer le IndLi plus conventionnel afin d'obtenir des complexes Ind. Enfin, le 1-Br-IndH pourrait aussi servir de précurseur à la formation de nouveaux ligands Ind substitués.

L'interaction de plusieurs hydrosilanes, halogénosilanes et anions silyles a été étudiée avec divers composés du Ni, l'objectif étant de préparer le premier complexe Ind du Ni(II) comportant une liaison Ni-Si stable. Ainsi, l'obtention de composés silyles a été tentée par addition oxydante, par métathèse, par élimination d'un sel, par redistribution de ligands et par élimination de IndH à partir d'espèces du Ni(0) et du Ni(II). Ces travaux ont permis d'observer quelques composés rares de ce type dont le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$, le MSiCl_3 et le ASiCl_3 malgré leur instabilité marquée qui les rend difficiles à manipuler. D'un point de vue structural, le ligand Cl_3Si^- semble présenter une influence *trans* supérieure à celle du ligand Me. De plus, l'étude des paramètres responsables de leur formation a permis de mieux comprendre le rôle des hydrosilanes au sein de processus catalytiques d'intérêt.

Les ligands silyles des composés obtenus ont toutefois pour désavantage de présenter des Cl comme groupements substituants. Les halogénures permettent de stabiliser ces espèces mais nuisent du même coup à leur activité catalytique. L'effet stabilisant des ligands chélates pourrait être exploité afin de préparer des composés silyles dont la nature des groupements substituants constituerait de meilleurs modèles d'intermédiaires réactionnels

rencontrés en catalyse (**Figure 5.3**).¹⁹²⁻¹⁹⁵ Une alternative pourrait consister en un ligand Ind muni d'un bras fonctionnalisé par un fragment silyle.¹⁹⁶

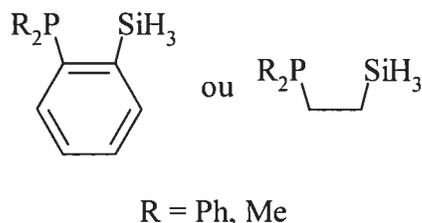


Figure 5.3 : Ligands cibles afin de préparer des composés silyles du Ni(II)

À l'aide des résultats obtenus de nombreux essais catalytiques, un mécanisme raisonnable de type Chalk-Harrod a été proposé pour la réaction d'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH_3 catalysée par des complexes Ind du Ni(II) (**Figure 4.8** de la **Section 4.4**). Ce mécanisme, supporté par les observations tirées des diverses expériences effectuées, en est un où les complexes Ind du Ni(II) étudiés agiraient à titre de précatalyseurs en permettant la génération d'une espèce réactive du Ni(0) par réduction avec le PhSiH_3 . Une telle espèce active $\text{L}_n\text{Ni}(0)$ ($n = 1-2$) électroniquement et coordinativement insaturée serait très susceptible à l'addition oxydante de l'hydrosilane pour former un intermédiaire $\text{PhH}_2\text{Si-Ni-H}$. Cet intermédiaire permettrait à son tour l'insertion de l'oléfine dans sa liaison Ni-H pour former majoritairement un intermédiaire styryle secondaire. L'intermédiaire stabilisé par un effet allylique mènerait enfin à la production régiosélective du produit d'hydrosilylation α suivant Markovnikov par élimination réductrice afin de régénérer l'espèce active du Ni(0). L'implication d'une espèce active arborant un ligand Ind dans le cycle catalytique, particulièrement au cours de la phase initiale de la réaction, ne peut pas être exclue hors de tout doute mais l'intervention d'une espèce du Ni(0) est suffisante pour expliquer les résultats obtenus pour la réaction d'hydrosilylation ainsi que la déshydrooligomérisation du PhSiH_3 qui l'accompagne.

Le système catalytique le plus efficace et sélectif envers la réaction d'hydrosilylation s'est avéré être celui du $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ en présence d'un excès de NaBPh_4 comme activateur. Un NCC de 475 a ainsi été atteint dans les bonnes conditions. En ce qui concerne la catalyse des réactions secondaires de déshydrooligomérisation du PhSiH_3 et de polymérisation du styrène, le $\text{M}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ en absence de NaBPh_4 s'est avéré être plus avantageux. Des

polyphénylsilanes linéaires et cycliques de M_w atteignant jusqu'à $2,3 \times 10^3$ Da (jusqu'à environ 22 unités monomériques) avec des polydispersités étroites (I_p de 1,2-1,6) et des polystyrènes atactiques de M_w atteignant jusqu'à $5,9 \times 10^5$ Da (jusqu'à environ 5700 unités monomériques) avec des polydispersités relativement étroites (I_p de 1,5-1,7) ont ainsi été obtenus. Il serait maintenant de mise de vérifier l'applicabilité de ces systèmes catalytiques pour l'hydrosilylation de divers substrats organiques insaturés avec du PhSiH_3 ou d'autres hydrosilanes afin d'en poursuivre l'investigation.

Chapitre 6 : Partie Expérimentale

6.1 - Généralités

Toutes les expériences ont été effectuées sous atmosphère inerte et anhydre d'azote ou d'argon en utilisant les techniques standard de Schlenk et en manipulant dans une boîte à gants. La verrerie a préalablement été étuvée à 130°C pendant au moins 24 h avant d'être utilisée. Tous les solvants utilisés ont préalablement été séchés et désoxygénés par distillation sur Na/benzophénone (*n*Hex, PhH, PhMe, Et₂O et THF) ou sur CaH₂ (DCM, CHCl₃ et MeCN) sous azote. Ils ont ensuite été conservés sur du tamis moléculaire sous atmosphère inerte et anhydre. Les solvants deutérés utilisés (C₆D₆, C₇D₈, CDCl₃ et CD₃CN) étaient également désoxygénés et conservés sur du tamis moléculaire dans une boîte à gants. L'eau employée dans les procédures était déionisée. À moins d'indications contraires, tous les réactifs ont été utilisés tels que reçus des fournisseurs sans purification supplémentaire et conservés de manières appropriées. Sauf exceptions, tous les ligands et les réactifs synthétisés ont été conservés à l'abri de la lumière à -30°C alors que tous les complexes synthétisés ont été conservés dans une boîte à gants.

Les spectres de RMN ¹H, ¹³C{¹H}, ²⁹Si{¹H}, ³¹P{¹H} et ¹⁹F{¹H} à TA ont été enregistrés à l'aide de spectromètres BRUKER AMX-300, AV-300, ARX-400 et AV-400 en utilisant du SiMe₄, du H₃PO₄ (85%) et du PhCF₃ comme références externes. Les signaux résiduels des solvants deutérés ont été utilisés pour calibrer les spectres de RMN ¹H (C₆D₆ : 7,16 ppm ; CDCl₃ : 7,26 ppm) et ¹³C{¹H} (C₆D₆ : 128,06 ppm ; CDCl₃ : 77,16 ppm).¹⁹⁷ Les températures n'ont pas été calibrées lors de l'enregistrement des spectres de RMN ¹H (400,1 MHz) et ³¹P{¹H} (162,0 MHz) du ABr (solution d'environ 10 mg/mL) à TV dans du C₇D₈ (calibration à 2,11 ppm par RMN ¹H). À moins d'indications contraires, les couplages rapportés en RMN ¹H correspondent aux interactions scalaires de H géminaux (²J_{H-H}) et/ou vicinaux (³J_{H-H}). L'assignation des signaux des spectres de RMN a généralement été effectuée à partir d'études spectroscopiques antérieures³⁷ et, lorsque pertinentes, d'expériences de DEPT(135).

Les spectres IR des polyphénylsilanes ont été enregistrés de 500 à 3500 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre BIO-RAD EXCALIBUR SERIES FTS3000 équipé d'un diviseur de faisceau au KBr et muni d'un détecteur au DTGS en utilisant des pastilles de KBr.

La CG/SM a été effectuée à l'aide d'un appareil AGILENT TECHNOLOGIES 6890 NETWORK équipé d'une colonne capillaire HP-5MS et muni d'un détecteur 5973 NETWORK en utilisant du *n*Hex comme solvant d'injection.

La CES a été effectuée à l'aide d'un appareil WATERS 1525 équipé d'une colonne de Styragel et muni d'un détecteur à réfractométrie différentielle 2410 en utilisant du THF comme éluant et solvant d'injection. Des solutions d'environ 2 mg/mL d'analyte ont été analysées et comparées à une courbe de calibration construite avec des solutions standard de polystyrène.

Les AE ont été effectuées par le Laboratoire d'Analyse Élémentaire de l'Université de Montréal. La SM du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ impur a été effectuée par le Centre Régional de Spectrométrie de Masse de l'Université de Montréal.

Les analyses par diffraction des R-X ont été effectuées au Laboratoire de Diffraction des Rayons-X de l'Université de Montréal. Les données cristallographiques ont été obtenues à partir de cristaux uniques montés dans l'huile minérale Paratone-N et acquises à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS équipé d'une source monochromatique au graphite utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du Cu ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), avec un cryostat à jet d'azote pour effectuer les mesures à de basses températures et muni d'un détecteur CCD SMART 2K. La collection, l'affinement, la normalisation et la résolution des données cristallographiques ont été effectués avec les logiciels SMART, SAINT, SADABS et SHELXTL respectivement. La résolution des structures a été accomplie par une méthode directe en affinant par la méthode des moindres carrés avec une matrice sur F^2 . Tous les atomes ont été affinés anisotropiquement (en tenant compte de paramètres d'agitation thermique) à l'exception des atomes de H qui ont été affinés isotropiquement (en les contraignant à leur atome parent selon un modèle de chevauchement). Le détail des études structurales à l'état solide se trouve en annexe (**Annexes A à F**) de ce mémoire.

6.2 - Synthèse et Caractérisation des Ligands et des Réactifs

Préparation du PhSiH₃ :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹⁹⁸

Du PhSiCl₃ (96,6 g ; 457 mmol ; préalablement désoxygéné sous vide à 0°C) a été ajouté goutte à goutte à une suspension de LiAlH₄ (13,0 g ; 342 mmol) dans du Et₂O (400 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 20 h avant d'être versé lentement par portions dans de la glace (400 mL). Du Et₂O (200 mL) a alors été ajouté au mélange avant d'isoler la phase organique. La phase aqueuse a ensuite été lavée avec du Et₂O (200 mL) puis les phases organiques ont été combinées et séchées sur du MgSO₄ anhydre. Le solvant a été évaporé sous pression réduite et le résidu jaune pâle a ensuite été purifié par distillation sous azote afin d'obtenir une huile incolore (30,1 g ; 61%). **RMN ¹H** (CDCl₃ ; 300,1 MHz) δ : 7,64 (m ; 2 H ; *o*-Ph) ; 7,42 (m ; 3 H ; *m, p*-Ph) ; 4,26 (s ; 3 H ; SiH₃) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (CDCl₃ ; 75,5 MHz) δ : 136,0 (s ; *o*-Ph) ; 130,0 (s ; *p*-Ph) ; 128,4 (s ; *i*-Ph) ; 128,3 (s ; *m*-Ph) ppm. **SM** : 108 (98% ; PhSiH₃⁺) ; 107 (100% ; PhSiH₂⁺) ; 106 (94% ; PhSiH⁺) ; 105 (67% ; PhSi⁺) ; 77 (15% ; Ph⁺) m/z.

Préparation du LiSiPh₃ :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹⁵⁶

Du THF (4 mL) a été ajouté lentement à un mélange de Ph₃SiCl (500 mg ; 1,70 mmol) et de Li (47 mg ; 6,78 mmol ; finement coupé). La suspension a ensuite été agitée vigoureusement à TA pendant 23 h. La solution brune obtenue a alors été dosée par titrages acido-basiques¹⁵⁸ et par dérivation avec du Me₃SiCl.¹⁵⁶ Deux aliquots (500 μL) de la solution du réactif ont ainsi été prélevés, ajoutés à de l'eau (10 mL) puis titrés à l'aide d'une solution standard de HCl (16,5 mL en moyenne ; 11,5 mmol/L ; standardisée par titrage d'une solution étalon de Na₂CO₃ 4,98 mmol/L en présence de vert de bromocrésol selon une procédure reconnue¹⁹⁹) en présence de phénolphtaléine afin de déterminer le rendement de la réaction (380 mmol/L ; 89% en moyenne). Un aliquot (320 μL) de la solution de réactif a aussi été prélevé, ajouté à une solution de Me₃SiCl (20 mg ; 184 μmol) dans du PhH (500 μL) puis agité à TA pendant 18 h avant d'y ajouter lentement de l'EtOH

anhydre (1 mL). Le solvant a été évaporé sous pression réduite et le résidu a ensuite été lavé avec de l'eau (3 × 5 mL) puis du Et₂O (3 × 5 mL) avant d'être séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir un solide grisâtre insoluble correspondant au Ph₃Si-SiMe₃ (42 mg ; 395 mmol/L ; 93%). La moyenne des concentrations obtenues à partir des deux méthodes de dosage employées permet de déterminer un titre plus fiable pour la solution du réactif (388 mmol/L ; 91% en moyenne) qui peut être conservée quelques semaines à -30°C sous azote.

Préparation du LiSiMe₂Ph :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹⁵⁶

Du THF (4 mL) a été ajouté lentement à un mélange de PhMe₂SiCl (500 mg ; 2,93 mmol) et de Li (81 mg ; 11,7 mmol ; finement coupé). La suspension a ensuite été agitée vigoureusement à TA pendant 23 h. La solution rouge obtenue a alors été dosée par titrages acido-basiques¹⁵⁸ et par dérivation avec du Me₃SiCl.¹⁵⁶ Deux aliquots (500 µL) de la solution de réactif ont ainsi été prélevés, ajoutés à de l'eau (10 mL) puis titrés à l'aide d'une solution standard de HCl (17,2 mL en moyenne ; 11,5 mmol/L ; standardisée par titrage d'une solution étalon de Na₂CO₃ 4,98 mmol/L en présence de vert de bromocrésol selon une procédure reconnue¹⁹⁹) en présence de phénolphtaléine afin de déterminer le rendement de la réaction (396 mmol/L ; 54% en moyenne). Un aliquot (230 µL) de la solution de réactif a aussi été prélevé, ajouté à une solution de Me₃SiCl (20 mg ; 184 µmol) dans du PhH (500 µL) puis agité à TA pendant 18 h avant d'y ajouter lentement de l'EtOH anhydre (1 mL). Le solvant a été évaporé sous pression réduite et le résidu a ensuite été lavé avec de l'eau (3 × 5 mL) puis du Et₂O (3 × 5 mL) avant d'être séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir un solide beige insoluble correspondant au PhMe₂Si-SiMe₃ (18 mg ; 375 mmol/L ; 51%). La moyenne des concentrations obtenues à partir des deux méthodes de dosage employées permet de déterminer un titre plus fiable pour la solution du réactif (386 mmol/L ; 52% en moyenne) qui peut être conservée quelques semaines à -30°C sous azote.

Préparation du dibromure de *p*-dioxane {C₄H₈O₂·Br₂} :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹³⁷

Du Br₂ (40 g ; 250 mmol) a été ajouté par petites portions sur 1 h à du *p*-dioxane (20 g ; 227 mmol) sous agitation vigoureuse à 60°C. Le mélange a ensuite été laissé à refroidir jusqu'à TA avant d'être versé dans du Et₂O (250 mL) à -77°C. Le précipité orange obtenu a alors été filtré rapidement sur fritté puis conservé à -30°C sous la forme d'une gadoue rouge qui devient un liquide très volatile à TA.

Préparation du CpLi :

Composé connu.⁴⁰

Une solution de *n*BuLi 2,5 M dans du *n*Hex (64,0 mL ; 160 mmol) a été ajoutée lentement à une solution de CpH (10,6 g ; 160 mmol ; obtenu par distillation à partir du dicyclopentadiène clivé en présence de 0,2 éq de Fe) dans du *n*Hex (150 mL) à -77°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 18 h. Le précipité a alors été filtré puis lavé avec du *n*Hex (2 × 40 mL) avant d'être séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre beige (9,68 g ; 84%). Ce composé a été conservé dans une boîte à gants.

Préparation du IndLi :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹²⁵

Une solution de *n*BuLi 2,5 M dans du *n*Hex (69,0 mL ; 172 mmol) a été ajoutée lentement à une solution de IndH (20,0 g ; 172 mmol ; préalablement distillé) dans du *n*Hex (200 mL) à -77°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 18 h. Le précipité a alors été filtré puis lavé avec du *n*Hex (2 × 50 mL) avant d'être séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre blanche (19,8 g ; 94%). Ce composé a été conservé dans une boîte à gants.

Préparation du 1-Me-IndH :

Méthode inspirée d'une procédure connue.²⁰⁰

Du MeI (6,97 g ; 49,1 mmol) a été ajouté goutte à goutte à une solution de IndLi (3,00 g ; 24,6 mmol) dans du Et₂O (150 mL) à -77°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 23 h à l'abri de la lumière. La solution a alors été lavée avec de l'eau (2 × 150 mL) puis isolée avant d'être séchée sur du MgSO₄ anhydre. Le solvant a été évaporé sous pression réduite afin d'obtenir une huile orangée (2,72 g ; 85%). **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 400,1 MHz) δ : 7,25 (m ; 2 H ; H4/H7) ; 7,14 (m ; 2 H ; H5/H6) ; 6,64 (d ; 6 Hz ; 1 H ; H3) ; 6,22 (dd ; 6/2 Hz ; 1 H ; H2) ; 3,23 (qd ; 8/2 Hz ; 1 H ; H1) ; 1,08 (d ; 8 Hz ; 3 H ; 1-Me) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (C₆D₆ ; 100,6 MHz) δ : 149,5 (s ; C3a/C7a) ; 144,3 (s ; C3a/C7a) ; 141,2 (s ; C2) ; 130,6 (s ; C3) ; 126,8 (s ; C5/C6) ; 125,2 (s ; C5/C6) ; 122,9 (s ; C4/C7) ; 121,4 (s ; C4/C7) ; 45,4 (s ; C1) ; 16,1 (s ; 1-Me) ppm. **SM** : 130 (100% ; 1-Me-IndH⁺) ; 115 (64% ; IndH⁺) m/z.

Préparation du 1-Me-IndLi :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹

Une solution de *n*BuLi 2,5 M dans du *n*Hex (7,37 mL ; 18,4 mmol) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de 1-Me-IndH (2,40 g ; 18,4 mmol) dans du *n*Hex (25 mL) à -77°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 18 h. Le précipité a alors été filtré puis lavé avec du *n*Hex (2 × 15 mL) avant d'être séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre beige (2,07 g ; 83%). Ce composé a été conservé dans une boîte à gants.

Préparation du 1-*i*Pr-IndH :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹¹⁸

Du *i*PrBr (12,1 g ; 98,3 mmol) a été ajouté goutte à goutte à une solution de IndLi (3,00 g ; 24,6 mmol) et de KI (820 mg ; 4,91 mmol ; préalablement séché sous vide pendant quelques heures) dans du Et₂O (150 mL) à -77°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 72 h à l'abri de la lumière. La solution a alors été lavée avec de l'eau (2 × 150 mL)

puis isolée avant d'être séchée sur du MgSO_4 anhydre. Le solvant a été évaporé sous pression réduite afin d'obtenir une huile orange (3,25 g ; 84%). **RMN ^1H** (C_6D_6 ; 400,1 MHz) δ : 7,28 (m ; 2 H ; H4/H7) ; 7,16 (m ; 2 H ; H5/H6) ; 6,71 (d ; 6 Hz ; 1 H ; H3) ; 6,29 (dd ; 6/2 Hz ; 1 H ; H2) ; 3,24 (dd ; 3/2 Hz ; 1 H ; H1) ; 2,13 (septd ; 7/3 Hz ; 1 H ; 1-*i*Pr) ; 0,95 (d ; 7 Hz ; 3 H ; 1-*i*Pr) ; 0,58 (d ; 7 Hz ; 3 H ; 1-*i*Pr) ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 100,6 MHz) δ : 147,1 (s ; C3a/C7a) ; 145,4 (s ; C3a/C7a) ; 136,7 (s ; C2) ; 132,3 (s ; C3) ; 126,8 (s ; C5/C6) ; 125,0 (s ; C5/C6) ; 123,3 (s ; C4/C7) ; 121,3 (s ; C4/C7) ; 57,2 (s ; C1) ; 30,2 (s ; 1-*i*Pr) ; 21,6 (s ; 1-*i*Pr) ; 17,8 (s ; 1-*i*Pr) ppm. **SM** : 158 (44% ; 1-*i*Pr-IndH⁺) ; 143 (100% ; 1-MeCH-IndH⁺) ; 128 (41% ; 1-CH-IndH⁺) ; 115 (45% ; IndH⁺) m/z.

Préparation du 1-*i*Pr-IndLi :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹

Une solution de *n*BuLi 2,5 M dans du *n*Hex (7,66 mL ; 19,2 mmol) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de 1-*i*Pr-IndH (3,03 g ; 19,2 mmol) dans du *n*Hex (25 mL) à -77°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 20 h. Le précipité a alors été filtré puis lavé avec du *n*Hex (2 × 15 mL) avant d'être séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre orangée (2,43 g ; 77%). Ce composé a été conservé dans une boîte à gants.

Préparation du 1,3-*i*Pr₂-IndH :

Composé connu.¹²⁶

Du *i*PrBr (3,00 g ; 24,4 mmol) a été ajouté goutte à goutte à une solution de 1-*i*Pr-IndLi (1,00 g ; 6,09 mmol) et de KI (202 mg ; 1,22 mmol ; préalablement séché sous vide pendant quelques heures) dans du Et_2O (50 mL) à -77°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 7 jours à l'abri de la lumière. La solution a alors été lavée avec de l'eau (2 × 50 mL) puis isolée avant d'être séchée sur du MgSO_4 anhydre. Le solvant a été évaporé sous pression réduite et le résidu orange a ensuite été purifié par chromatographie sur gel de silice avec de l'hexane comme éluant afin d'obtenir une huile jaune (450 mg ; 32%). Un mélange essentiellement composé de 1,3-*i*Pr₂-IndH (1 ; 71%), 1,1-*i*Pr₂-IndH (12%), 1-*i*Pr-IndH (10%) et 3-*i*Pr-IndH (7%) a été obtenu d'après l'analyse par CG/SM (seuls les

isomères 1,1 et 1,3 du produit disubstitué ont été considérés dans le calcul du rendement).
RMN ^1H de **1** (C_6D_6 ; 400,1 MHz) δ : 7,31 (m ; 2 H ; H4/H7) ; 7,24 (m ; 2 H ; H5/H6) ; 6,06 (d ; 2 Hz ; 1 H ; H2) ; 3,24 (dd ; 2/2 Hz ; 1 H ; H1) ; 2,80 (sept ; 7 Hz ; 1 H ; 3-*i*Pr) ; 2,18 (septd ; 7/2 Hz ; 1 H ; 1-*i*Pr) ; 1,24 (d ; 7 Hz ; 3 H ; 3-*i*Pr) ; 1,22 (d ; 7 Hz ; 3 H ; 3-*i*Pr) ; 1,01 (d ; 7 Hz ; 3 H ; 1-*i*Pr) ; 0,61 (d ; 7 Hz ; 3 H ; 1-*i*Pr) ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** de **1** (C_6D_6 ; 100,6 MHz) δ : 151,4 (s ; C3a/C7a) ; 148,3 (s ; C3a/C7a) ; 145,5 (s ; C3) ; 127,7 (s ; C2) ; 126,6 (s ; C5/C6) ; 125,0 (s ; C5/C6) ; 123,4 (s ; C4/C7) ; 119,7 (s ; C4/C7) ; 55,4 (s ; C1) ; 30,4 (s ; 1-*i*Pr) ; 27,3 (s ; 3-*i*Pr) ; 22,2 (s ; 3-*i*Pr) ; 22,0 (s ; 3-*i*Pr) ; 21,7 (s ; 1-*i*Pr) ; 17,6 (s ; 1-*i*Pr) ppm. **SM** de **1** : 200 (56% ; 1,3-*i*Pr₂-IndH⁺) ; 185 (53% ; MeCH-*i*Pr-IndH⁺) ; 170 (1% ; 1-CH-*i*Pr-IndH⁺) ; 157 (100% ; 1-*i*Pr-IndH⁺) ; 142 (94% ; 1-MeCH-IndH⁺) ; 127 (21% ; 1-CH-IndH⁺) ; 114 (28% ; IndH⁺) m/z.

Préparation du 1-Bz-IndH :

Méthode inspirée d'une procédure connue.²⁰⁰

Du BzBr (4,20 g ; 24,6 mmol) a été ajouté goutte à goutte à une solution de IndLi (3,00 g ; 24,6 mmol) et de KI (204 mg ; 1,23 mmol ; préalablement séché sous vide pendant quelques heures) dans du Et₂O (50 mL) à -77°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 24 h à l'abri de la lumière. La solution a alors été lavée avec de l'eau (2 × 50 mL) puis isolée avant d'être séchée sur du MgSO₄ anhydre. Le solvant a été évaporé sous pression réduite et le résidu orange a ensuite été purifié par distillation sous vide afin d'obtenir une huile jaune (2,32 g ; 46%). **RMN ^1H** (C_6D_6 ; 400,1 MHz) δ : 7,17 (sl ; 9 H ; H4/H5/H6/H7/1-Bz) ; 6,66 (d ; 5 Hz ; 1 H ; H3) ; 6,30 (dd ; 5/2 Hz ; 1 H ; H2) ; 3,58 (td ; 8/2 Hz ; 1 H ; H1) ; 2,91 (dd ; 14/8 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ; 2,55 (dd ; 14/8 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 100,6 MHz) δ : 147,5 (s ; C3a/C7a) ; 144,8 (s ; C3a/C7a) ; 140,6 (s ; *i*-1-Bz) ; 139,0 (s ; C2) ; 131,4 (s ; C3) ; 129,3 (s ; *o*-1-Bz) ; 128,6 (s ; *m*-1-Bz) ; 127,1 (s ; *p*-1-Bz) ; 126,5 (s ; C5/C6) ; 125,1 (s ; C5/C6) ; 123,6 (s ; C4/C7) ; 121,5 (s ; C4/C7) ; 52,1 (s ; C1) ; 38,2 (s ; 1-Bz) ppm. **SM** : 206 (86% ; 1-Bz-IndH⁺) ; 129 (19% ; 1-CH₂-IndH⁺) ; 115 (27% ; IndH⁺) ; 91 (100% ; Bz⁺) ; 77 (3% ; Ph⁺) m/z.

Préparation du 1-Bz-IndLi :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹

Une solution de *n*BuLi 2,5 M dans du *n*Hex (4,40 mL ; 11,0 mmol) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de 1-Bz-IndH (2,27 g ; 11,0 mmol) dans du *n*Hex (20 mL) à -77°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 23 h. Le précipité a alors été filtré puis lavé avec du *n*Hex (2 × 10 mL) avant d'être séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre orange (1,44 g ; 62%). Ce composé a été conservé dans une boîte à gants.

Préparation du 1,3-Bz₂-IndH :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹²⁶

Du IndH (5,00 g ; 43,0 mmol ; préalablement distillé) a été ajouté à une suspension (préalablement exposée à l'air durant environ 1 min) de Na (2,97 g ; 129 mmol ; finement coupé) dans du BzOH (100 mL) à reflux. Le mélange a ensuite été agité à reflux pendant 40 h avant d'être laissé à refroidir jusqu'à TA. Du PhH (175 mL) et de l'eau (300 mL) ont alors été ajoutés par petites portions en alternance au mélange réactionnel. Le mélange a été acidifié avec du HCl concentré (15 mL) avant d'isoler la phase organique. La phase aqueuse a alors été lavée avec du PhH (50 mL) puis les phases organiques ont été combinées et lavées avec une solution de NaHCO₃ 5% (3 × 200 mL). La phase organique a ensuite été séchée sur du MgSO₄ anhydre. Le solvant a été distillé sous vide afin d'obtenir une huile jaune très visqueuse correspondant à un mélange environ 1:1 de 1,3-Bz₂-IndH (**1**) et de 1,1-Bz₂-IndH (**2**) (10,2 g ; 80%). **RMN** ¹H de **1** (C₆D₆ ; 400,1 MHz) δ : 7,19 (sl ; 14 H ; H4/H5/H6/H7/1-Bz/3-Bz) ; 6,07 (d ; 2 Hz ; 1 H ; H2) ; 3,77 (s ; 2 H ; 3-Bz) ; 3,65 (td ; 8/2 Hz ; 1 H ; H1) ; 2,97 (dd ; 14/8 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ; 2,73 (dd ; 14/8 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ppm. **RMN** ¹³C{¹H} de **1** (C₆D₆ ; 100,6 MHz) δ : 148,2 (s ; C3a/C7a) ; 145,1 (s ; C3a/C7a) ; 142,8 (s ; C3) ; 140,5 (s ; *i*-1-Bz) ; 139,6 (s ; *i*-3-Bz) ; 135,2 (s ; C2) ; 129,4 (s ; *o*-1-Bz) ; 129,2 (s ; *o*-3-Bz) ; 128,7 (s ; *m*-1-Bz) ; 128,5 (s ; *m*-3-Bz) ; 126,9 (s ; C5/C6) ; 126,4 (s ; *p*-1-Bz) ; 126,3 (s ; *p*-3-Bz) ; 125,1 (s ; C5/C6) ; 123,6 (s ; C4/C7) ; 120,1 (s ; C4/C7) ; 50,6 (s ; C1) ; 38,3 (s ; 1-Bz) ; 34,6 (s ; 3-Bz) ppm. **SM** de **1** : 296 (30% ; 1,3-Bz₂-IndH⁺) ; 205

(100% ; 1/3-Bz-IndH⁺) ; 128 (6% ; 1/3-CH₂-IndH⁺) ; 114 (1% ; IndH⁺) ; 91 (9% ; Bz⁺) ; 77 (2% ; Ph⁺).

RMN ¹H de **2** (C₆D₆ ; 400,1 MHz) δ : 7,49 (d ; 7 Hz ; 1 H ; H3) ; 7,38 (d ; 7 Hz ; 1 H ; H2) ; 7,07 (sl ; 14 H ; H4/H5/H6/H7/1-Bz/1-Bz') ; 3,00 (d ; 17 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ; 2,86 (d ; 14 Hz ; 1 H ; 1-Bz') ; 2,69 (d ; 17 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ; 2,50 (d ; 14 Hz ; 1 H ; 1-Bz') ppm. **RMN ¹³C{¹H}** de **2** (C₆D₆ ; 100,6 MHz) δ : 148,9 (s ; C3a/C7a) ; 145,1 (s ; C3a/C7a) ; 142,9 (s ; C2) ; 142,8 (s ; *i*-1-Bz) ; 140,6 (s ; *i*-1-Bz') ; 138,7 (s ; C3) ; 129,4 (s ; *m*-1-Bz) ; 128,7 (s ; *m*-1-Bz') ; 128,9 (s ; *p*-1-Bz) ; 128,8 (s ; *p*-1-Bz') ; 128,4 (s ; *o*-1-Bz) ; 127,5 (s ; *o*-1-Bz') ; 126,6 (s ; C5/C6) ; 125,1 (s ; C5/C6) ; 120,7 (s ; C4/C7) ; 120,0 (s ; C4/C7) ; 44,7 (s ; C1) ; 42,9 (s ; 1-Bz) ; 37,9 (s ; 1-Bz') ppm. **SM** de **2** : 296 (42% ; 1,1-Bz₂-IndH⁺) ; 219 (2% ; 1-CH₂-1-Bz-IndH⁺) ; 205 (100% ; 1-Bz-IndH⁺) ; 128 (8% ; 1-CH₂-IndH⁺) ; 114 (1% ; IndH⁺) ; 91 (23% ; Bz⁺) ; 77 (2% ; Ph⁺).

Préparation du 1,3-Bz₂-IndLi :

Une solution de *n*BuLi 2,5 M dans du *n*Hex (5,50 mL ; 13,7 mmol) a été ajoutée goutte à goutte à une solution d'un mélange environ 1:1 de 1,3-Bz₂-IndH et de 1,1-Bz₂-IndH (8,15 g ; 27,5 mmol) dans du *n*Hex (100 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 23 h. Le précipité a alors été filtré puis lavé avec du *n*Hex (2 × 75 mL) avant d'être séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre beige (3,90 g ; 94%). Ce composé a été conservé dans une boîte à gants.

Préparation du 1-SiMe₃-IndH :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹²⁵

Du Me₃SiCl (4,27 g ; 39,3 mmol) a été ajouté goutte à goutte à une suspension de IndLi (4,00 g ; 32,8 mmol) dans du *n*Hex (85 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 20 h à l'abri de la lumière avant d'être filtré. Le filtrat a été évaporé sous pression réduite afin d'obtenir une huile orange (5,54 g ; 90%). **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 400,1 MHz) δ : 7,43 (m ; 2 H ; H4/H7) ; 7,20 (m ; 2 H ; H5/H6) ; 6,86 (d ; 6 Hz ; 1 H ; H3) ; 6,47 (dd ; 6/2 Hz ; 1 H ; H2) ; 3,30 (d ; 2 Hz ; 1 H ; H1) ; -0,16 (s ; 9 H ; 1-SiMe₃) ppm. **RMN ¹³C{¹H}**

(C₆D₆ ; 100,6 MHz) δ : 145,7 (s ; C3a/C7a) ; 144,6 (s ; C3a/C7a) ; 135,7 (s ; C2) ; 129,4 (s ; C3) ; 125,3 (s ; C5/C6) ; 124,2 (s ; C5/C6) ; 123,0 (s ; C4/C7) ; 121,5 (s ; C4/C7) ; 46,6 (s ; C1) ; -2,6 (s ; 1-SiMe₃) ppm. **SM** : 188 (29% ; 1-SiMe₃-IndH⁺) ; 173 (10% ; 1-SiMe₂-IndH⁺) ; 143 (13% ; 1-Si-IndH⁺) ; 115 (42% ; IndH⁺) ; 73 (100% ; SiMe₃⁺) m/z.

Préparation du 1-Br-IndH :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹³⁶

Une solution de C₄H₈O₂·Br₂ (4,35 g ; 17,5 mmol) dans du THF (15 mL) a été ajoutée goutte à goutte sur 30 min à une solution de 1-SiMe₃-IndH (3,00 g ; 15,9 mmol) dans du THF (45 mL) à -77°C et à l'abri de la lumière. Le mélange a alors été laissé à réchauffer jusqu'à TA. Le solvant a ensuite été évaporé sous pression réduite puis le résidu noir a été purifié par chromatographie sur gel de silice avec du *n*Hex comme éluant afin d'obtenir une huile jaune visqueuse (2,14 g ; 69%). **RMN** ¹H (C₆D₆ ; 400,1 MHz) δ : 7,35 (m ; 2 H ; H4/H7) ; 6,97 (m ; 2 H ; H5/H6) ; 6,31 (d ; 6 Hz ; 1 H ; H3) ; 6,06 (dd ; 6/2 Hz ; 1 H ; H2) ; 5,03 (d ; 2 Hz ; 1 H ; H1) ppm. **RMN** ¹³C{¹H} (C₆D₆ ; 100,6 MHz) δ : 145,0 (s ; C3a/C7a) ; 141,9 (s ; C3a/C7a) ; 136,7 (s ; C2) ; 132,6 (s ; C3) ; 128,7 (s ; C5/C6) ; 126,7 (s ; C5/C6) ; 125,2 (s ; C4/C7) ; 122,0 (s ; C4/C7) ; 47,1 (s ; C1) ppm. **SM** : 195 (23% ; 1-Br-IndH⁺) ; 115 (100% ; IndH⁺) m/z.

6.3 - Synthèse et Caractérisation de Divers Complexes Phosphines du Nickel

Préparation du Ni(PPh₃)₂Cl₂ :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹²⁰

Une solution de PPh₃ (22,1 g ; 84,1 mmol) dans du *n*BuOH chaud (100 mL ; préalablement désoxygéné par chauffage durant 2 h) a été ajoutée à une solution de NiCl₂·6H₂O (10,0 g ; 42,1 mmol) dans du *n*BuOH chaud (100 mL ; préalablement désoxygéné par chauffage durant 2 h). Le mélange a ensuite été agité à reflux pendant 2 h avant d'être laissé à refroidir jusqu'à TA. Le mélange a alors été laissé à 4°C pendant 18 h puis filtré sur fritté et séché sous vide pendant plusieurs heures afin d'obtenir des cristaux noir-verts (21,2 g ;

77%). Ce composé paramagnétique (3,07 MB) est très stable à l'air ambiant mais il est facilement décomposé par l'eau, les petits alcools et les solvants donneurs en général.¹²⁰

Préparation du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$:

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹²¹

Du PMe_3 (5,87 g ; 77,2 mmol) a été ajoutée lentement à une suspension de NiCl_2 anhydre (5,00 g ; 38,6 mmol) dans du EtOH anhydre (100 mL ; préalablement désoxygéné par barbottage d'azote durant 2 h) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 1 h puis le solvant a été évaporé sous vide. Le résidu mauve a alors été extrait avec du PhH (2×100 mL). Le filtrat a été évaporé sous vide jusqu'à sec afin d'obtenir une poudre rouge (7,03 g ; 65%). L'obtention d'un produit mauve indique la présence de $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}_2$ fluxionnel à TA¹²¹ (donc spectroscopiquement invisible) convertible en $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ par dissolution dans du PhH suivie par l'évaporation à sec du solvant. **RMN ^1H** (C_6D_6 ; 300,1 MHz) δ : 0,93 (sl ; 18 H ; PMe_3) ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 100,6 MHz) δ : 11,8 (sl ; PMe_3) ppm. **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 121,5 MHz) δ : -22,2 (s ; PMe_3) ppm. Les couplages $^2\text{J}_{\text{H-P}}$ et $^1\text{J}_{\text{C-P}}$ attendus ne sont pas observés à cause d'un échange rapide de ligands en solution à TA.

Préparation du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{Me})\text{Cl}$:

Méthode inspirée d'une procédure connue.²⁰¹

Une solution de MeMgCl 3,0 M dans du THF (2,37 mL ; 7,10 mmol) a été ajoutée goutte à goutte sur 30 min à une solution de $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ (2,00 g ; 7,10 mmol) dans du THF (40 mL) à -77°C . Le mélange a ensuite été agité à -77°C pendant 30 min puis à TA pendant 1 h. Le solvant a alors été évaporé sous vide et le résidu brun a été extrait avec du *n*Hex (2×50 mL). Le filtrat a été évaporé sous vide jusqu'à sec afin d'obtenir une poudre orange (1,12 g ; 60%). **RMN ^1H** (C_6D_6 ; 300,1 MHz) δ : 0,99 (sl ; 18 H ; PMe_3) ; -0,51 (sl ; 3 H ; Ni-Me) ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 100,6 MHz) δ : 12,6 (sl ; PMe_3) ; -16,2 (sl ; Ni-Me) ppm. **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 121,5 MHz) δ : -14,8 (s ; PMe_3) ppm. Les couplages $^2\text{J}_{\text{H-P}}$, $^3\text{J}_{\text{H-P}}$, $^1\text{J}_{\text{C-P}}$ et $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ attendus ne sont pas observés à cause d'un échange rapide de ligands en solution à TA.

Préparation du Ni(PPh₃)₄ :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹⁵⁰

Une solution de AlEt₃ 1,0 M dans du *n*Hex (11,7 mL ; 11,7 mmol) a été ajoutée lentement à une suspension de Ni(acac)₂ (1,00 g ; 3,89 mmol ; préalablement déshydraté sous vide à 100°C durant 24 h) et de PPh₃ (5,10 g ; 19,4 mmol) dans du Et₂O (75 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 1,5 h avant d'être laissé à reposer pour 18 h. Le mélange a alors été filtré et une solution de PPh₃ (1,02 g ; 3,89 mmol) dans du PhMe (25 mL) puis du *n*Hex (125 mL) ont été ajoutés au précipité. Le mélange a ensuite été laissé à précipiter pendant 3 h à -77°C avant d'être filtré. Le résidu doré a été lavé avec du *n*Hex (2 × 15 mL) puis séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre de couleur rouille (3,10 g ; 72%). Le composé ne présente pas de signal par RMN à cause de l'importante dissociation et de l'échange de ses ligands en solution à TA.⁶⁰

Préparation du Ni(PMe₃)₄ :

Composé connu.⁶⁰

Une solution de AlEt₃ 1,0 M dans du *n*Hex (11,7 mL ; 11,7 mmol) a été ajoutée lentement à une suspension de Ni(acac)₂ (1,00 g ; 3,89 mmol ; préalablement déshydraté sous vide à 100°C durant 24 h) et de PMe₃ (1,48 g ; 19,4 mmol) dans du Et₂O (75 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 18 h puis le solvant a été évaporé sous vide. L'huile brune résiduelle a alors été lavée avec du MeCN (3 × 3 mL) à 0°C avant d'être séchée sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre jaune pâle (817 mg ; 58%). RMN ¹H (C₆D₆ ; 300,1 MHz) δ : 1,11 (sl ; 36 H ; PMe₃) ppm. RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆ ; 100,6 MHz) δ : 25,1 (pseudo-quin ; ¹J_{C-P} 11 Hz ; PMe₃) ppm. RMN ³¹P{¹H} (C₆D₆ ; 121,5 MHz) δ : -21,3 (s ; PMe₃) ppm.

Préparation du Ni(PMe₃)₃(SiCl₃)₂ impur :

Composé connu.⁸³

Du HSiCl₃ (559 mg ; 4,13 mmol ; préalablement dégazé sous vide à -77°C durant 1 h) a été ajouté goutte à goutte à une solution de Ni(PMe₃)₄ (100 mg ; 275 μmol) dans du PhMe (10

mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 1 h puis le solvant a été évaporé sous vide jusqu'à sec pendant quelques minutes (un séchage prolongé mène à la décomposition du composé en un solide turquoise) afin d'obtenir une poudre mauve-rouge (125 mg ; 49%). Le produit obtenu contient environ 40% d'une impureté dont la nature est inconnue (seul le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2$ a été considéré dans le calcul du rendement). Les tentatives de recristallisation du solide en solution dans du *n*Hex n'ont permis d'obtenir que des cristaux rouges correspondant à du $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ tel que vérifié par diffraction des R-X (**Annexe E**). **RMN ^1H** (C_6D_6 ; 300,1 MHz) δ : 1,39 (pseudo-q ; $^2\text{J}_{\text{H-P}}$ 2 Hz ; 27 H ; PMe_3) ; 1,31 (sl ; impureté) ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 100,6 MHz) δ : 21,4 (pseudo-q ; $^1\text{J}_{\text{C-P}}$ 11 Hz ; PMe_3) ; 17,6 (sl ; impureté) ppm. **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 121,5 MHz) δ : -26,6 (sl ; impureté) ; -30,3 (s ; $^2\text{J}_{\text{P-Si}}/^1\text{J}_{\text{P-C}}$ 56/11 Hz (signaux satellites) ; PMe_3) ppm. **RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 79,5 MHz) : aucun signal observable à TA. **SM** : 579 (8% ; impureté) ; 556 (14% ; $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiCl}_3)_2^+$) ; 480 (3% ; $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2(\text{SiCl}_3)_2^+$) ; 421 (10% ; $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3\text{SiCl}_3^+$) ; 404 (31% ; $\text{Ni}(\text{SiCl}_3)_2\text{PMe}_3^+$) ; 345 (8% ; $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{SiCl}_3^+$) ; 287 (11% ; $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3^+$) ; 211 (100% ; $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2^+$) ; 135 (10% ; NiPMe_3^+) ; 134 (13% ; SiCl_3^+) m/z. **AE** calculée pour du $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{NiP}_3\text{Si}_2\text{Cl}_6$: C 19,45 ; H 4,90 / obtenue : C 21,92 ; H 5,81.

Préparation du $\text{AllylNi}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$:

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹⁴⁰

Du AllylCl (146 mg ; 1,91 mmol) a été ajouté goutte à goutte à une solution de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ (2,10 g ; 1,90 mmol) dans du PhMe (210 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 1 h puis le solvant a été évaporé sous vide jusqu'à sec. Le résidu a alors été lavé avec du *n*Hex (3×40 mL) puis séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre orange (483 mg ; 64%). **RMN ^1H** (C_6D_6 ; 300,1 MHz) δ : 7,51 (m ; 6 H ; *o*- PPh_3) ; 7,03 (m ; 9 H ; *m, p*- PPh_3) ; 4,96 (tt ; 14/7 Hz ; 1 H ; H central) ; 3,17 (d ; 7 Hz ; 2 H ; H syn) ; 2,43 (d ; 14 Hz ; 2 H ; H anti) ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 100,6 MHz) δ : 134,6 (d ; $^1\text{J}_{\text{C-P}}$ 44 Hz ; *i*- PPh_3) ; 132,4 (d ; $^3\text{J}_{\text{C-P}}$ 9 Hz ; *m*- PPh_3) ; 131,6 (d ; $^4\text{J}_{\text{C-P}}$ 3 Hz ; *p*- PPh_3) ; 128,7 (d ; $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ 12 Hz ; *o*- PPh_3) ; 110,5 (s ; C central) ; 64,1 (s ; C terminaux) ppm. **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 121,5 MHz) δ : 26,2 (s ; PPh_3) ppm.

Préparation du $\text{CpNi(PPh}_3\text{)Cl}$:

Méthode inspirée d'une procédure connue.⁴⁰

Une solution de CpLi (860 mg ; 11,9 mmol) dans du Et_2O (100 mL) a été ajoutée goutte à goutte sur 30 min à une suspension de $\text{Ni(PPh}_3\text{)}_2\text{Cl}_2$ (14,7 g ; 22,5 mmol) dans du Et_2O (70 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 1 h avant d'être filtré. Le filtrat a alors été évaporé sous vide jusqu'à environ 50 mL puis du $n\text{Hex}$ (50 mL) y a été ajouté. Le solvant a été évaporé lentement sous vide jusqu'à environ 15 mL avant d'être filtré. Le précipité a ensuite été lavé avec du $n\text{Hex}$ (3×15 mL) puis séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre rouge-mauve (3,10 g ; 62%). **RMN ^1H** (C_6D_6 ; 300,1 MHz) δ : 7,90 (m ; 6 H ; *o*- PPh_3) ; 7,02 (m ; 9 H ; *m, p*- PPh_3) ; 4,95 (s ; 5 H ; Cp) ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 75,5 MHz) δ : 134,4 (d ; $^1\text{J}_{\text{C-P}}$ 42 Hz ; *i*- PPh_3) ; 132,5 (d ; $^3\text{J}_{\text{C-P}}$ 8 Hz ; *m*- PPh_3) ; 131,6 (sl ; *p*- PPh_3) ; 128,6 (d ; $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ 11 Hz ; *o*- PPh_3) ; 94,5 (s ; Cp) ppm. **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 121,5 MHz) δ : 28,8 (s ; PPh_3) ppm.

6.4 - Synthèse et Caractérisation des Complexes Indényles du Nickel(II)

Préparation du Ind_2Ni :

Méthode inspirée d'une procédure connue.⁶⁶

Une solution de IndLi (3,05 g ; 25,0 mmol) dans du THF (25 mL) a été ajoutée goutte à goutte sur 15 min à une solution de Ni(acac)_2 (3,21 g ; 12,5 mmol) dans du THF (50 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 45 min. Le solvant a alors été évaporé sous vide et le résidu a été extrait avec du Et_2O (2×100 mL). Le filtrat a été évaporé sous vide jusqu'à sec afin d'obtenir une poudre mauve-noire (1,76 g ; 57%). L'utilisation de PhH (2×50 mL) comme solvant d'extraction permet d'obtenir des rendements accrus (68-75%) au prix d'une pureté légèrement inférieure. **RMN ^1H** (C_6D_6 ; 400,1 MHz) δ : 6,84 (sl ; 2 H ; H2) ; 6,46 (sl ; 4 H ; H5/H6) ; 6,39 (sl ; 4 H ; H4/H7) ; 5,05 (sl ; 4 H ; H1/H3) ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 75,5 MHz) δ : 134,4 (s ; C3a/C7a) ; 124,4 (s ; C4/C7) ; 117,2 (s ; C5/C6) ; 106,8 (s ; C2) ; 67,6 (s ; C1/C3) ppm.

Préparation du IndNi(PPh₃)Cl {ACl} :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹³³

Une solution de IndLi (300 mg ; 2,46 mmol) dans du Et₂O (80 mL) a été ajoutée goutte à goutte sur 1 h à une suspension de Ni(PPh₃)₂Cl₂ (3,06 g ; 4,67 mmol) dans du Et₂O (50 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 30 min avant d'être filtré. Le filtrat a alors été évaporé sous vide jusqu'à environ 50 mL puis du *n*Hex (50 mL) y a été ajouté. Le solvant a été évaporé lentement sous vide jusqu'à environ 10 mL avant d'être filtré. Le précipité a ensuite été lavé avec du *n*Hex (5 mL) puis séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre brun-rouge (624 mg ; 54%). **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 300,1 MHz) δ : 7,64 (m ; 6 H ; *o*-PPh₃) ; 7,35 (sl ; 1 H ; H4/H7) ; 6,98 (m ; 11 H ; *m, p*-PPh₃/H5/H6) ; 6,46 (t ; 3 Hz ; 1 H ; H2) ; 6,14 (sl ; 1 H ; H4/H7) ; 5,91 (sl ; 1 H ; H1) ; 3,31 (sl ; 1 H ; H3) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (C₇D₈ ; 100,6 MHz)¹³³ δ : 134,5 (d ; ²J_{C-P} 11 Hz ; *o*-PPh₃) ; 132,4 (d ; ¹J_{C-P} 43 Hz ; *i*-PPh₃) ; 130,4 (d ; ⁴J_{C-P} 2 Hz ; *p*-PPh₃) ; 128,4 (d ; ³J_{C-P} 10 Hz ; *m*-PPh₃) ; 126,8 (s ; C5/C6) ; 126,0 (s ; C5/C6) ; 125,9 (s ; C3a/C7a) ; 120,2 (s ; C4/C7) ; 116,6 (s ; C4/C7) ; 103,8 (s ; C2) ; 90,2 (sl ; C1) ; 69,7 (s ; C3) ppm ; la résonance manquante pour le C3a/C7a est cachée par le signal du solvant résiduel à environ 129 ppm.¹³³ **RMN ³¹P{¹H}** (C₆D₆ ; 121,5 MHz) δ : 28,2 (s ; PPh₃) ppm.

Préparation du IndNi(PPh₃)Br {ABr} :

Une solution de 1-Br-IndH (88 mg ; 451 μmol) dans du PhMe (10mL) a été ajouté lentement à une solution de Ni(PPh₃)₄ (500 mg ; 451 μmol) dans du PhMe (40 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité pendant 1 h à TA puis le solvant a été évaporé sous vide. Le résidu a alors été lavé avec du *n*Hex (3 × 10 mL) avant d'être séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre brune (221 mg ; 95%). La recristallisation d'une portion de ce solide en solution dans un mélange 1:1 de PhMe/*n*Hex à -30°C a permis d'obtenir quelques cristaux rouges adéquats pour la diffraction des R-X (**Annexe D**). **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 300,1 MHz) δ : 7,62 (m ; 6 H ; *o*-PPh₃) ; 7,33 (sl ; 1 H ; H4/H7) ; 7,03 (sl ; 1 H ; H5/H6) ; 6,98 (m ; 9 H ; *m, p*-PPh₃) ; 6,84 (sl ; 1 H ; H5/H6) ; 6,37 (t ; 3 Hz ; 1 H ; H2) ; 6,10 (sl ; 1 H ; H4/H7) ; 5,90 (sl ; 1 H ; H1) ; 3,55 (sl ; 1 H ; H3) ppm ; des spectres de RMN ¹H à TV ont également été enregistrés (**Tableau VI.I**). **RMN ¹³C{¹H}** (C₆D₆ ;

75,5 MHz) δ : 134,7 (d ; $^2J_{C-P}$ 11 Hz ; *o*-PPh₃) ; 133,0 (s ; C5/C6) ; 132,6 (d ; $^1J_{C-P}$ 44 Hz ; *i*-PPh₃) ; 131,7 (s ; C5/C6) ; 130,4 (d ; $^4J_{C-P}$ 2 Hz ; *p*-PPh₃) ; 128,8 (s ; C3a/C7a) ; 126,4 (s ; C3a/C7a) ; 120,8 (s ; C4/C7) ; 117,1 (s ; C4/C7) ; 103,0 (s ; C2) ; 89,2 (sl ; C1) ; 73,0 (s ; C3) ppm ; la résonance manquante pour les *m*-PPh₃ est probablement cachée par le signal du solvant résiduel à environ 128 ppm. **RMN $^{31}P\{^1H\}$** (C₆D₆ ; 121,5 MHz) δ : 31,0 (s ; PPh₃) ppm ; des spectres de RMN $^{31}P\{^1H\}$ à TV ont également été enregistrés (**Tableau VI.I**). AE calculée pour du C₂₇H₂₂NiPBr·C₇H₈ : C 67,15 ; H 4,97 / obtenue : C 67,23 ; H 4,97.

Tableau VI.I : Données spectroscopiques du ABr à TV

Température K	RMN 1H						RMN $^{31}P\{^1H\}$
	H3 & H1 ppm	H4 & H7 ppm	H5 & H6 ppm	H2 ppm	<i>o</i> -PPh ₃ ppm	<i>m, p</i> -PPh ₃ ppm	PPh ₃ ppm
348	Décomposition du composé						
338	Disparition des signaux			6,41	7,61	6,99	30,0
328	3,61 ; 5,75	6,12 ; 7,28	6,82 ; 6,95	6,40	7,61	6,99	30,1
318	3,57 ; 5,78	6,11 ; 7,28	6,82 ; 7,00	6,40	7,61	7,00	30,7
308	3,55 ; 5,81	6,10 ; 7,28	6,82 ; 7,02	6,39	7,60	7,00	30,8
298	3,52 ; 5,84	6,08 ; 7,28	6,83 ; 7,04	6,38	7,59	7,00	30,9
278	3,49 ; 5,87	6,05 ; 7,31	6,84 ; 7,06	6,38	7,58	7,01	31,1
258	3,47 ; 5,90	6,02 ; 7,34	6,86 ; 7,07	6,37	7,57	7,01	31,4
238	3,44 ; 5,93	6,00 ; 7,37	6,89 ; 7,08	6,36	7,55	7,01	31,6
218	3,41 ; 5,97	5,97 ; 7,39	6,92 ; 7,10	6,36	7,52	7,02	31,9
193	Précipitation du composé						

Préparation du IndNi(PPh₃)Me {AME} :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹³³

Une solution de MeMgCl 3,0 M dans du THF (212 μ L ; 636 μ mol) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de ACl (300 mg ; 636 μ mol) dans du Et₂O (20 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 1 h avant d'être filtré. Du *n*Hex (20 mL) a été ajouté au filtrat puis le solvant a été évaporé sous vide jusqu'à environ 5 mL. Le mélange a alors été filtré et le précipité a été séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre rouge (163 mg ; 57%). **RMN 1H** (C₆D₆ ; 400,1 MHz) δ : 7,27 (m ; 6 H ; *o*-PPh₃) ; 7,00 (m ; 9 H ; *m, p*-PPh₃) ; 6,66 (sl ; 4 H ; H4/H5/H6/H7) ; 6,44 (t ; 3 Hz ; 1 H ;

H2) ; 4,77 (d ; 3 Hz ; 2 H ; H1/H3) ; -0,49 (d ; $^3J_{H-P}$ 6 Hz ; 3 H ; Ni-Me) ppm. **RMN $^{31}P\{^1H\}$** (C_6D_6 ; 162,0 MHz) δ : 47,1 (s ; PPh_3) ppm.

Préparation du $IndNi(PPh_3)SiCl_3 \{ASiCl_3\}$:

Du $HSiCl_3$ (469 mg ; 3,46 mmol ; préalablement dégazé sous vide à $-77^\circ C$ durant 1 h) a été ajouté goutte à goutte à une solution de Ind_2Ni (500 mg ; 1,73 mmol) et de PPh_3 (454 mg ; 1,73 mmol) dans du $PhMe$ (25 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité pendant 24 h à TA avant d'être filtré. Le filtrat a alors été évaporé sous vide puis le résidu a été lavé avec du $nHex$ (3×5 mL) avant d'être séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre brun-orange (450 mg ; 46%). La recristallisation d'une portion de ce solide en solution dans un mélange 1:1 de $PhH/nHex$ à TA n'a permis d'obtenir que quelques cristaux rouge-orange adéquats pour la diffraction des R-X (**Annexe F**) parmi une majorité de cristaux correspondants à un produit de décomposition turquoise dont l'analyse par diffraction des R-X s'est avérée être impossible à cause de leur mauvaise qualité. **RMN 1H** (C_6D_6 ; 300,1 MHz) δ : 7,34 (m ; 6 H ; *o*- PPh_3) ; 6,97 (m ; 9 H ; *m, p*- PPh_3) ; 6,88 (sl ; 2 H ; H5/H6) ; 6,64 (sl ; 2 H ; H4/H7) ; 6,54 (s ; 1 H ; H2) ppm ; la résonance manquante pour les H1/H3 n'est pas observable à TA probablement à cause d'un élargissement si important qu'elle se perd dans la ligne de base. **RMN $^{13}C\{^1H\}$** (C_6D_6 ; 75,5 MHz) δ : 134,5 (d ; $^2J_{C-P}$ 12 Hz ; *o*- PPh_3) ; 132,8 (d ; $^1J_{C-P}$ 49 Hz ; *i*- PPh_3) ; 130,7 (d ; $^4J_{C-P}$ 2 Hz ; *p*- PPh_3) ; 129,3 (d ; $^3J_{C-P}$ 9 Hz ; *m*- PPh_3) ; 128,3 (s ; C5/C6) ; 125,7 (s ; C3a/C7a) ; 119,1 (s ; C4/C7) ; 100,8 (s ; C2) ppm ; la résonance manquante pour les C1/C3 n'est pas observable à TA probablement à cause d'un élargissement si important qu'elle se perd dans la ligne de base. **RMN $^{31}P\{^1H\}$** (C_6D_6 ; 121,5 MHz) δ : 48,2 (s ; $^2J_{P-Si}$ 63 Hz (signaux satellittes) ; PPh_3) ppm. **RMN $^{29}Si\{^1H\}$** (C_6D_6 ; 79,5 MHz) : aucun signal observable à TA. **AE** calculée pour du $C_{27}H_{22}NiPSiCl_3 \cdot (C_7H_8)_2$: C 65,24 ; H 5,07 / obtenue : C 65,35 ; H 5,08.

Préparation du $(1-Me-Ind)Ni(PPh_3)Cl \{A(Me)Cl\}$:

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹³⁴

Une solution de 1-Me-IndLi (300 mg ; 2,20 mmol) dans du Et_2O (80 mL) a été ajoutée goutte à goutte sur 1 h à une suspension de $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ (2,16 g ; 3,30 mmol) dans du Et_2O

(50 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 30 min avant d'être filtré. Le filtrat a alors été évaporé sous vide jusqu'à environ 50 mL puis du *n*Hex (50 mL) y a été ajouté. Le solvant a été évaporé lentement sous vide jusqu'à environ 10 mL avant d'être filtré. Le précipité a ensuite été lavé avec du *n*Hex (5 mL) puis séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre brun-rouge (665 mg ; 62%). **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 300,1 MHz) δ : 7,64 (m ; 6 H ; *o*-PPh₃) ; 7,09 (t ; 7 Hz ; 1 H ; H5/H6) ; 6,98 (m ; 10 H ; *m*, *p*-PPh₃/H4/H7) ; 6,84 (t ; 7 Hz ; 1 H ; H5/H6) ; 6,29 (sl ; 1 H ; H2) ; 6,08 (d ; 6 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 3,39 (sl ; 1 H ; H3) ; 1,54 (d ; ⁴J_{H-P} 5 Hz ; 3 H ; 1-Me) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (CDCl₃ ; 100,6 MHz)¹²³ δ : 134,0 (d ; ²J_{C-P} 11 Hz ; *o*-PPh₃) ; 131,7 (d ; ¹J_{C-P} 44 Hz ; *i*-PPh₃) ; 130,2 (d ; ⁴J_{C-P} 2 Hz ; *p*-PPh₃) ; 129,6 (s ; C3a/C7a) ; 128,2 (d ; ³J_{C-P} 10 Hz ; *m*-PPh₃) ; 126,5 (s ; C3a/C7a) ; 126,1 (s ; C5/C6) ; 125,9 (s ; C5/C6) ; 117,8 (s ; C4/C7) ; 116,6 (s ; C4/C7) ; 104,4 (s ; C2) ; 103,4 (d ; ³J_{C-P} 13 Hz ; C1) ; 66,3 (s ; C3) ; 12,2 (s ; 1-Me) ppm. **RMN ³¹P{¹H}** (C₆D₆ ; 121,5 MHz) δ : 31,1 (s ; PPh₃) ppm.

Préparation du (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Me {A(Me)Me} :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹³⁴

Une solution de MeMgCl 3,0 M dans du THF (343 μL ; 1,03 mmol) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de A(Me)Cl (500 mg ; 1,03 mmol) dans du Et₂O (30 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 1 h avant d'être filtré. Du *n*Hex (30 mL) a été ajouté au filtrat puis le solvant a été évaporé sous vide jusqu'à environ 5 mL. Le mélange a alors été filtré et le précipité a été séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre brune (300 mg ; 63%). **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 300,1 MHz) δ : 7,33 (m ; 6 H ; *o*-PPh₃) ; 7,23 (sl ; 1 H ; H5/H6) ; 7,21 (sl ; 2 H ; H4/H5/H6/H7) ; 7,00 (m ; 9 H ; *m*, *p*-PPh₃) ; 6,48 (d ; 8 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 6,24 (d ; 3 Hz ; 1 H ; H2) ; 4,18 (sl ; 1 H ; H3) ; 1,91 (d ; ⁴J_{H-P} 4 Hz ; 3 H ; 1-Me) ; -0,70 (d ; ³J_{H-P} 5 Hz ; 3 H ; Ni-Me) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (C₆D₆ ; 100,6 MHz)¹³⁴ δ : 134,3 (d ; ¹J_{C-P} 43 Hz ; *i*-PPh₃) ; 133,8 (d ; ²J_{C-P} 12 Hz ; *o*-PPh₃) ; 129,4 (sl ; *p*-PPh₃) ; 127,8 (d ; ³J_{C-P} 9 Hz ; *m*-PPh₃) ; 122,1 (s ; C5/C6) ; 122,0 (s ; C5/C6) ; 120,8 (s ; C3a/C7a) ; 120,0 (s ; C3a/C7a) ; 116,7 (s ; C4/C7) ; 115,9 (s ; C4/C7) ; 101,7 (s ; C2) ; 89,0 (d ; ²J_{C-P} 12 Hz ; C1) ; 74,5 (s ; C3) ; 11,1 (s ; 1-Me) ; -16,8 (d ; ²J_{C-P} 23 Hz ; Ni-Me) ppm. **RMN ³¹P{¹H}** (C₆D₆ ; 121,5 MHz) δ : 47,7 (s ; PPh₃) ppm.

Préparation du (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)Cl {M(Me)Cl} :

Composé connu.¹³²

Une solution de HCl 2,0 M dans du Et₂O (323 μL ; 646 μmol) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de M(Me)Me (150 mg ; 538 μmol) dans du Et₂O (15 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 2 h. Le solvant a alors été évaporé sous vide jusqu'à sec afin d'obtenir une poudre brun pâle (146 mg ; 91%). **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 300,1 MHz) δ : 7,07 (d ; 8 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 6,99 (t ; 7 Hz ; 1 H ; H5/H6) ; 6,91 (t ; 7 Hz ; 1 H ; H5/H6) ; 6,57 (d ; 8 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 6,13 (d ; 3 Hz ; 1 H ; H2) ; 3,58 (sl ; 1 H ; H3) ; 1,63 (d ; ⁴J_{H-P} 4 Hz ; 3 H ; 1-Me) ; 0,73 (d ; ²J_{H-P} 10 Hz ; 9 H ; PMe₃) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (C₆D₆ ; 100,6 MHz)¹³² δ : 130,2 (s ; C3a/C7a) ; 126,3 (s ; C3a/C7a) ; 125,8 (s ; C5/C6) ; 125,5 (s ; C5/C6) ; 118,2 (s ; C4/C7) ; 116,0 (s ; C4/C7) ; 103,8 (s ; C2) ; 101,3 (d ; ²J_{C-P} 17 Hz ; C1) ; 59,5 (s ; C3) ; 14,7 (d ; ¹J_{C-P} 28 Hz ; PMe₃) ; 12,0 (d ; ³J_{C-P} 3 Hz ; 1-Me) ppm. **RMN ³¹P{¹H}** (C₆D₆ ; 121,5 MHz) δ : -10,6 (s ; PMe₃) ppm.

Préparation du (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)Me {M(Me)Me} :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹²³

Une solution de 1-Me-IndLi (200 mg ; 1,47 mmol) dans du Et₂O (60 mL) a été ajoutée goutte à goutte sur 45 min à une solution de Ni(PMe₃)₂(Me)Cl (384 mg ; 1,47 mmol) dans du Et₂O (30 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 45 min tout en appliquant un vide environ aux 10 min avant d'être filtré. Le filtrat a alors été évaporé sous vide jusqu'à environ 30 mL puis du *n*Hex (30 mL) y a été ajouté. Le solvant a été évaporé lentement sous vide jusqu'à environ 5 mL avant d'être filtré. Le précipité a ensuite été séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre brun-rouge (265 mg ; 65%). **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 300,1 MHz) δ : 7,10 (d ; 8 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 7,06 (t ; 8 Hz ; 1 H ; H5/H6) ; 7,03 (t ; 8 Hz ; 1 H ; H5/H6) ; 7,01 (d ; 8 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 6,09 (d ; 3 Hz ; 1 H ; H2) ; 4,45 (sl ; 1 H ; H3) ; 1,96 (d ; ⁴J_{H-P} 3 Hz ; 3 H ; 1-Me) ; 0,65 (d ; ²J_{H-P} 9 Hz ; 9 H ; PMe₃) ; -0,76 (d ; ³J_{H-P} 6 Hz ; 3 H ; Ni-Me) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (C₆D₆ ; 100,6 MHz)⁵⁷ δ : 121,9 (s ; C5/C6) ; 121,8 (s ; C5/C6) ; 121,5 (s ; C3a/C7a) ; 120,6 (s ; C3a/C7a) ; 116,2 (s ; C4/C7) ; 116,1 (s ; C4/C7) ; 101,7 (s ; C2) ; 88,3 (d ; ²J_{C-P} 12 Hz ; C1) ; 69,4 (s ; C3) ; 16,1

(d ; $^1J_{C-P}$ 27 Hz ; PMe_3) ; 10,8 (d ; $^3J_{C-P}$ 2 Hz ; 1-Me) ; -20,7 (d ; $^2J_{C-P}$ 24 Hz ; Ni-Me) ppm.
RMN $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6 ; 121,5 MHz) δ : -3,7 (s ; PMe_3) ppm.

Préparation du (1-*i*Pr-Ind)Ni(PPh₃)Cl {A(*i*Pr)Cl} :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹

Une solution de 1-*i*Pr-IndLi (300 mg ; 1,83 mmol) dans du Et₂O (80 mL) a été ajoutée goutte à goutte sur 1 h à une suspension de Ni(PPh₃)₂Cl₂ (1,80 g ; 2,75 mmol) dans du Et₂O (50 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 30 min avant d'être filtré. Le filtrat a alors été évaporé sous vide jusqu'à environ 50 mL puis du *n*Hex (50 mL) y a été ajouté. Le solvant a été évaporé lentement sous vide jusqu'à environ 10 mL avant d'être filtré. Le précipité a ensuite été lavé avec du *n*Hex (5 mL) puis séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre rouge-brune (705 mg ; 75%). **RMN 1H** (C_6D_6 ; 300,1 MHz) δ : 7,44 (t ; 7 Hz ; 1 H ; H5/H6) ; 7,33 (m ; 6 H ; *o*-PPh₃) ; 7,16 (m ; 10 H ; *o*, *p*-PPh₃/H4/H7) ; 7,03 (t ; 7 Hz ; 1 H ; H5/H6) ; 6,54 (sl ; 1 H ; H2) ; 6,39 (d ; 7 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 3,56 (sl ; 1 H ; H3) ; 2,88 (sl ; 1 H ; 1-*i*Pr) ; 1,75 (d ; 7 Hz ; 3 H ; 1-*i*Pr) ; 1,43 (d ; 7 Hz ; 3 H ; 1-*i*Pr) ppm. **RMN $^{13}C\{^1H\}$** ($CDCl_3$; 100,6 MHz)¹²³ δ : 134,1 (d ; $^2J_{C-P}$ 11 Hz ; *o*-PPh₃) ; 132,4 (d ; $^1J_{C-P}$ 44 Hz ; *i*-PPh₃) ; 130,3 (sl ; *p*-PPh₃) ; 128,3 (d ; $^3J_{C-P}$ 10 Hz ; *m*-PPh₃) ; 128,0 (s ; C3a/C7a) ; 126,8 (s ; C5/C6) ; 126,2 (s ; C3a/C7a) ; 125,9 (s ; C5/C6) ; 118,5 (s ; C4/C7) ; 116,9 (s ; C4/C7) ; 113,0 (d ; $^2J_{C-P}$ 12 Hz ; C1) ; 99,6 (s ; C2) ; 67,2 (s ; C3) ; 25,5 (s ; 1-*i*Pr) ; 20,4 (d ; $^3J_{C-P}$ 5 Hz ; 1-*i*Pr) ; 20,2 (s ; 1-*i*Pr) ppm. **RMN $^{31}P\{^1H\}$** (C_6D_6 ; 121,5 MHz) δ : 30,5 (s ; PPh₃) ppm.

Préparation du (1-*i*Pr-Ind)Ni(PPh₃)Me {A(*i*Pr)Me} :

Une solution de MeMgCl 3,0 M dans du THF (195 μ L ; 584 μ mol) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de A(*i*Pr)Cl (300 mg ; 584 μ mol) dans du Et₂O (20 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 1 h avant d'être filtré. Du *n*Hex (20 mL) a été ajouté au filtrat puis le solvant a été évaporé sous vide jusqu'à environ 5 mL. Le mélange a alors été filtré et le précipité a été séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre brune (187 mg ; 65%). **RMN 1H** (C_6D_6 ; 300,1 MHz) δ : 7,35 (m ; 6 H ; *o*-PPh₃) ; 7,25 (sl ; 1 H ; H5/H6) ; 7,00 (m ; 11 H ; *m*, *p*-PPh₃/H4/H5/H6/H7) ; 6,69 (d ; 8 Hz ;

1 H ; H4/H7) ; 6,30 (d ; 3 Hz ; 1 H ; H2) ; 4,16 (sl ; 1 H ; H3) ; 2,78 (sl ; 1 H ; 1-*i*Pr) ; 1,44 (d ; 7 Hz ; 3 H ; 1-*i*Pr) ; 1,35 (d ; 7 Hz ; 3 H ; 1-*i*Pr) ; -0,68 (d ; $^3J_{\text{H-P}}$ 6 Hz ; 3 H ; Ni-Me) ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 75,5 MHz) δ : 134,1 (d ; $^2J_{\text{C-P}}$ 12 Hz ; *o*-PPh₃) ; 132,4 (d ; $^3J_{\text{C-P}}$ 10 Hz ; *m*-PPh₃) ; 131,6 (d ; $^4J_{\text{C-P}}$ 3 Hz ; *p*-PPh₃) ; 129,5 (d ; $^1J_{\text{C-P}}$ 42 Hz ; *i*-PPh₃) ; 122,7 (s ; C5/C6) ; 122,2 (s ; C5/C6) ; 121,0 (s ; C3a/C7a) ; 119,2 (s ; C3a/C7a) ; 117,5 (s ; C4/C7) ; 116,8 (s ; C4/C7) ; 100,9 (s ; C2) ; 97,4 (d ; $^2J_{\text{C-P}}$ 12 Hz ; C1) ; 75,8 (s ; C3) ; 24,6 (s ; 1-*i*Pr) ; 23,0 (d ; $^3J_{\text{C-P}}$ 5 Hz ; 1-*i*Pr) ; 20,8 (s ; 1-*i*Pr) ; -17,7 (d ; $^2J_{\text{C-P}}$ 23 Hz ; Ni-Me) ppm. **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 121,5 MHz) δ : 47,0 (s ; PPh₃) ppm.

Préparation du (1-Bz-Ind)Ni(PPh₃)Cl {A(Bz)Cl} :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹

Une solution de 1-Bz-IndLi (300 mg ; 1,41 mmol) dans du Et₂O (80 mL) a été ajoutée goutte à goutte sur 1 h à une suspension de Ni(PPh₃)₂Cl₂ (1,39 g ; 2,12 mmol) dans du Et₂O (50 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 30 min avant d'être filtré. Le filtrat a alors été évaporé sous vide jusqu'à environ 50 mL puis du *n*Hex (50 mL) y a été ajouté. Le solvant a été évaporé lentement sous vide jusqu'à environ 10 mL avant d'être filtré. Le précipité a ensuite été lavé avec du *n*Hex (5 mL) puis séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre rouge (635 mg ; 80%). **RMN ^1H** (C_6D_6 ; 300,1 MHz) δ : 7,61 (m ; 6 H ; *o*-PPh₃) ; 7,38 (sl ; 6 H ; 1-Bz/H4/H7) ; 6,98 (m ; 10 H ; *m*, *p*-PPh₃/H5/H6) ; 6,84 (t ; 7 Hz ; 1 H ; H5/H6) ; 6,21 (sl ; 1 H ; H2) ; 6,17 (d ; 7 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 3,58 (d ; 16 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ; 3,31 (sl ; 1 H ; H3) ; 3,20 (d ; 16 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ppm. **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3 ; 100,6 MHz)¹²³ δ : 137,9 (d ; $^4J_{\text{C-P}}$ 3 Hz ; *i*-1-Bz) ; 134,1 (d ; $^2J_{\text{C-P}}$ 12 Hz ; *o*-PPh₃) ; 131,7 (d ; $^1J_{\text{C-P}}$ 44 Hz ; *i*-PPh₃) ; 130,3 (d ; $^4J_{\text{C-P}}$ 2 Hz ; *p*-PPh₃) ; 129,4 (s ; *o*-1-Bz) ; 128,9 (s ; C3a/C7a) ; 128,4 (s ; *m*-1-Bz) ; 128,3 (d ; $^3J_{\text{C-P}}$ 10 Hz ; *m*-PPh₃) ; 126,9 (*p*-1-Bz) ; 126,3 (s ; C5/C6) ; 126,2 (s ; C5/C6) ; 126,1 (s ; C3a/C7a) ; 118,2 (s ; C4/C7) ; 117,0 (s ; C4/C7) ; 105,6 (d ; $^2J_{\text{C-P}}$ 12 Hz ; C1) ; 103,9 (s ; C2) ; 67,2 (s ; C3) ; 32,9 (s ; 1-Bz) ppm. **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (C_6D_6 ; 121,5 MHz) δ : 30,6 (s ; PPh₃) ppm.

Préparation du (1-Bz-Ind)Ni(PPh₃)Me {A(Bz)Me} :

Une solution de MeMgCl 3,0 M dans du THF (178 μ L ; 534 μ mol) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de A(Bz)Cl (300 mg ; 534 μ mol) dans du Et₂O (20 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 1 h avant d'être filtré. Du *n*Hex (20 mL) a été ajouté au filtrat puis le solvant a été évaporé sous vide jusqu'à environ 5 mL. Le mélange a alors été filtré et le précipité a été séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre brun-rouge (245 mg ; 85%). **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 300,1 MHz) δ : 7,35 (sl ; 9 H ; *o*-PPh₃/*m*-1-Bz/H5/H6) ; 7,00 (sl ; 14 H ; *m*, *p*-PPh₃/*o*, *p*-1-Bz/H4/H5/H6/H7) ; 6,55 (d ; 7 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 6,27 (d ; 3 Hz ; 1 H ; H2) ; 4,21 (sl ; 1 H ; H3) ; 3,79 (d ; 16 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ; 3,68 (d ; 16 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ; -0,57 (d ; ³J_{H-P} 5 Hz ; 3 H ; Ni-Me) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (C₆D₆ ; 75,5 MHz) δ : 137,8 (d ; ⁴J_{C-P} 3 Hz ; *i*-1-Bz) ; 134,2 (d ; ²J_{C-P} 12 Hz ; *o*-PPh₃) ; 132,5 (d ; ³J_{C-P} 9 Hz ; *m*-PPh₃) ; 131,6 (sl ; *p*-PPh₃) ; 129,6 (d ; ¹J_{C-P} 48 Hz ; *i*-PPh₃) ; 128,6 (s ; *o*-1-Bz) ; 127,2 (s ; *m*-1-Bz) ; 126,2 (s ; *p*-1-Bz) ; 122,7 (s ; C5/C6) ; 122,5 (s ; C5/C6) ; 121,4 (s ; C3a/C7a) ; 120,6 (s ; C3a/C7a) ; 117,4 (s ; C4/C7) ; 116,6 (s ; C4/C7) ; 101,8 (s ; C2) ; 92,6 (d ; ²J_{C-P} 14 Hz ; C1) ; 76,0 (s ; C3) ; 32,6 (s ; 1-Bz) ; -16,7 (d ; ²J_{C-P} 24 Hz ; Ni-Me) ppm. **RMN ³¹P{¹H}** (C₆D₆ ; 121,5 MHz) δ : 47,7 (s ; PPh₃) ppm.

Préparation du (1,3-Bz₂-Ind)₂Ni :

Une solution de 1,3-Bz₂-IndLi (500 mg ; 1,65 mmol) dans du THF (5 mL) à été ajoutée goutte à goutte sur 5 min à une solution de Ni(acac)₂ (212 mg ; 827 μ mol) dans du THF (10 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 55 min. Le solvant a alors été évaporé sous vide et le résidu a été extrait avec du PhH (2 \times 10 mL). Le filtrat a été évaporé sous vide jusqu'à sec afin d'obtenir une gomme mauve qui n'a pas pu être cristallisée à cause de sa grande solubilité même dans un minimum de *n*Hex à -30°C pendant plusieurs jours. **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 400,1 MHz) δ : 7,10 (sl ; 20 H ; 1-Bz/3-Bz) ; 6,65 (s ; 2 H ; H2) ; 6,51 (sl ; 4 H ; H5/H6) ; 6,40 (sl ; 4 H ; H4/H7) ; 3,14 (d ; 15 Hz ; 4 H ; 1-Bz/3-Bz) ; 2,96 (d ; 15 Hz ; 4 H ; 1-Bz/3-Bz) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (C₆D₆ ; 100,6 MHz) δ : 139,3 (s ; *i*-1-Bz/*i*-3-Bz) ; 132,1 (s ; C3a/C7a) ; 128,8 (s ; *o*-1-Bz/*o*-3-Bz) ; 128,6 (s ; *m*-1-Bz/*m*-3-Bz) ; 126,6 (s ; *p*-1-Bz/*p*-3-Bz) ; 124,3 (s ; C4/C7) ; 114,0 (s ; C5/C6) ; 106,8 (s ; C2) ; 83,0 (s ; C1/C3) ; 32,6 (s ; 1-Bz/3-Bz) ppm.

Préparation du (1,3-Bz₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl {A(Bz₂)Cl} :

Méthode A :

Une solution de 1,3-Bz₂-IndLi (300 mg ; 992 μmol) dans du Et₂O (80 mL) a été ajoutée goutte à goutte sur 1 h à une suspension de Ni(PPh₃)₂Cl₂ (649 mg ; 992 μmol) dans du Et₂O (50 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 30 min avant d'être filtré. Le filtrat a alors été évaporé sous vide jusqu'à environ 50 mL puis du *n*Hex (50 mL) y a été ajouté. Le solvant a été évaporé lentement sous vide jusqu'à environ 10 mL avant d'être filtré. Le précipité a ensuite été lavé avec du *n*Hex (5 mL) puis séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre rouge-brune (503 mg ; 78%).

Méthode B :

Une solution de 1,3-Bz₂-IndLi (600 mg ; 1,98 mmol) dans du Et₂O (80 mL) a été ajoutée goutte à goutte sur 1 h à une suspension de Ni(PPh₃)₂Cl₂ (1,30 g ; 1,98 mmol) dans du Et₂O (50 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 30 min puis le solvant a été évaporé sous vide. Le résidu a alors été extrait avec du PhMe (2 × 50 mL) et le filtrat a ensuite été évaporé sous vide. Le résidu a été lavé avec du *n*Hex (3 × 10 mL) puis séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre rouge-brune (697 mg ; 54%).

La recristallisation d'une portion de ce solide en solution dans un mélange 1:1 de PhH/*n*Hex à TA a permis d'obtenir des cristaux rouge foncé adéquats pour la diffraction des R-X (Annexe A) et l'AE. **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 400,1 MHz) δ : 7,77 (m ; 6 H ; *o*-PPh₃) ; 7,56 (d ; 5 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 7,22 (sl ; 10 H ; 1-Bz/3-Bz) ; 7,02 (m ; 9 H ; *m, p*-PPh₃) ; 6,90 (sl ; 1 H ; H5/H6) ; 6,81 (sl ; 1 H ; H5/H6) ; 6,52 (d ; 5 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 6,20 (s ; 1H ; H2) ; 3,57 (d ; 16 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ; 3,16 (d ; 16 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ; 1,82 (d ; 16 Hz ; 1 H ; 3-Bz) ; 1,31 (d ; 16 Hz ; 1 H ; 3-Bz) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (C₆D₆ ; 75,5 MHz) δ : 138,6 (sl ; *i*-1-Bz) ; 138,5 (sl ; *i*-3-Bz) ; 135,2 (d ; ²J_{C-P} 12 Hz ; *o*-PPh₃) ; 132,3 (d ; ¹J_{C-P} 43 Hz ; *i*-PPh₃) ; 131,6 (sl ; *o*-1-Bz/*o*-3-Bz) ; 130,3 (sl ; *p*-PPh₃) ; 128,6 (sl ; *m*-1-Bz/*m*-3-Bz) ; 127,1 (s ; C3a/C7a) ; 126,6 (sl ; 1-*p*-Bz/3-*p*-Bz) ; 126,5 (s ; C5/C6) ; 126,2 (s ; C3a/C7a) ; 126,0 (s ; C5/C6) ; 119,2 (s ; C4/C7) ; 115,9 (s ; C4/C7) ; 105,4 (d ; ²J_{C-P} 13 Hz ; C1) ; 105,0 (s ;

C2) ; 79,6 (s ; C3) ; 33,3 (s ; 1-Bz) ; 31,5 (s ; 3-Bz) ppm ; la résonance manquante pour les *m*-PPh₃ est probablement cachée par le signal du solvant résiduel à environ 128 ppm. **RMN ³¹P{¹H}** (C₆D₆ ; 162,0 MHz) δ : 32,8 (s ; PPh₃) ppm. **AE** calculée pour du C₄₁H₃₄NiPCL·(H₂O)₃ : C 69,76 ; H 5,71 / obtenue : C 69,71 ; H 5,70.

Préparation du (1,3-Bz₂-Ind)Ni(PPh₃)Me {A(Bz₂)Me} :

Une solution de MeMgCl 3,0 M dans du THF (100 μL ; 307 μmol) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de A(Bz₂)Cl (200 mg ; 307 μmol) dans du Et₂O (20 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 1 h avant d'être filtré. Du *n*Hex (20 mL) a été ajouté au filtrat puis le solvant a été évaporé sous vide jusqu'à environ 5 mL. Le mélange a alors été filtré et le précipité a été séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre brune (128 mg ; 66%). La recristallisation d'une portion de ce solide en solution dans du *n*Hex à 0°C a permis d'obtenir quelques cristaux rouge pâle adéquats pour la diffraction des R-X (**Annexe B**). **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 400,1 MHz) δ : 7,42 (m ; 6 H ; *o*-PPh₃) ; 7,03 (sl ; 23 H ; *m, p*-PPh₃/1-Bz/3-Bz/H4/H5/H6/H7) ; 6,11 (s ; 1 H ; H2) ; 3,13 (sl ; 4 H ; 1-Bz/3-Bz) ; -0,62 (d ; ³J_{H-P} 6 Hz ; 3 H ; Ni-Me) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (C₆D₆ ; 100,6 MHz) δ : 141,1 (d ; ⁴J_{C-P} 2 Hz ; *i*-1-Bz/*i*-3-Bz) ; 134,6 (d ; ²J_{C-P} 12 Hz ; *o*-PPh₃) ; 133,6 (d ; ¹J_{C-P} 43 Hz ; *i*-PPh₃) ; 132,5 (d ; ³J_{C-P} 10 Hz ; *m*-PPh₃) ; 131,7 (d ; ⁴J_{C-P} 3 Hz ; *p*-PPh₃) ; 129,9 (s ; *o*-1-Bz/*o*-3-Bz) ; 128,7 (s ; *m*-1-Bz/*m*-3-Bz) ; 126,1 (s ; *p*-1-Bz/*p*-3-Bz) ; 122,5 (s ; C5/C6) ; 120,3 (s ; C3a/C7a) ; 116,4 (s ; C4/C7) ; 102,6 (s ; C2) ; 90,0 (d ; ²J_{C-P} 9 Hz ; C1/C3) ; 32,0 (s ; 1-Bz/3-Bz) ; -14,6 (d ; ²J_{C-P} 24 Hz ; Ni-Me) ppm. **RMN ³¹P{¹H}** (C₆D₆ ; 162,0 MHz) δ : 48,9 (s ; PPh₃) ppm. **AE** calculée pour du C₄₂H₃₇NiP·(-Si(CH₃)₂O-)_{5,3} : C 61,67 ; H 6,77 / obtenue : C 61,71 ; H 6,44.

Préparation du (1,3-Bz₂-Ind)Ni(PMe₃)Cl {M(Bz₂)Cl} :

Une solution de 1-Bz₂-IndLi (300 mg ; 992 μmol) dans du Et₂O (80 mL) a été ajoutée goutte à goutte sur 30 min à une solution de Ni(PMe₃)₂Cl₂ (280 mg ; 992 μmol) dans du Et₂O (50 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 30 min tout en appliquant un vide environ aux 10 min avant d'être filtré. Le filtrat a alors été évaporé sous vide jusqu'à environ 50 mL puis du *n*Hex (50 mL) y a été ajouté. Le solvant a été évaporé

lentement sous vide jusqu'à environ 10 mL avant d'être filtré. Le précipité a ensuite été lavé avec du *n*Hex (2 × 5 mL) à 0°C puis séché sous vide pendant quelques heures afin d'obtenir une poudre brun-rouge (292 mg ; 63%). La recristallisation d'une portion de ce solide en solution dans un mélange 1:1 de Et₂O/*n*Hex à TA a permis d'obtenir des cristaux rouges adéquats pour la diffraction des R-X (Annexe C) et l'AE. **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 400,1 MHz) δ : 7,48 (d ; 5 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 7,10 (sl ; 8 H ; *o*, *m*-1-Bz/*o*, *m*-3-Bz) ; 7,03 (sl ; 3 H ; *p*-1-Bz/*p*-3-Bz/H5/H6) ; 6,91 (sl ; 1 H ; H5/H6) ; 6,61 (d ; 5 Hz ; 1 H ; H4/H7) ; 6,06 (s ; 1 H ; H2) ; 3,51 (d ; 15 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ; 3,13 (d ; 15 Hz ; 1 H ; 1-Bz) ; 2,74 (d ; 15 Hz ; 1 H ; 3-Bz) ; 2,54 (d ; 15 Hz ; 1 H ; 3-Bz) ; 0,81 (d ; ²J_{H-P} 10 Hz ; 9 H ; PMe₃) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (C₆D₆ ; 75,5 MHz) δ : 139,3 (d ; ⁴J_{C-P} 4 Hz ; *i*-1-Bz) ; 137,9 (d ; ⁴J_{C-P} 4 Hz ; *i*-3-Bz) ; 130,4 (s ; *o*-1-Bz) ; 128,9 (s ; *o*-3-Bz) ; 128,8 (s ; *m*-1-Bz) ; 128,6 (s ; *m*-3-Bz) ; 127,4 (s ; C3a/C7a) ; 126,7 (sl ; *p*-1-Bz/*p*-3-Bz) ; 126,0 (s ; C3a/C7a) ; 125,8 (s ; C5/C6) ; 124,8 (s ; C5/C6) ; 124,1 (s ; C4/C7) ; 120,3 (s ; C4/C7) ; 114,8 (sl ; C1) ; 104,4 (s ; C2) ; 62,2 (s ; C3) ; 39,5 (s ; 1-Bz) ; 34,3 (s ; 3-Bz) ; 14,0 (d ; ¹J_{C-P} 27 Hz ; PMe₃) ppm. **RMN ³¹P{¹H}** (C₆D₆ ; 162,0 MHz) δ : -14,9 (s ; PMe₃) ppm. AE calculée pour du C₂₆H₂₈NiPCl·(H₂O)_{0,5} : C 65,79 ; H 6,16 / obtenue : C 65,70 ; H 6,30.

Préparation du (1,3-Bz₂-Ind)Ni(PMe₃)Me {M(Bz₂)Me} :

Une solution de MeMgCl 3,0 M dans du THF (72 μL ; 215 μmol) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de M(Bz₂)Cl (100 mg ; 215 μmol) dans du Et₂O (10 mL) à 0°C. Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 1 h avant d'être évaporé sous vide. Le résidu a alors été extrait avec du *n*Hex (2 × 10 mL) puis le filtrat a été évaporé lentement à 0°C sous vide jusqu'à sec afin d'obtenir une poudre brun foncé (43 mg ; 45%). Le solide n'a pas pu être recristallisé à cause de sa grande solubilité même dans un minimum de *n*Hex à -30°C pendant plusieurs jours. **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 300,1 MHz) δ : 7,26 (sl ; 4 H ; *m*-1-Bz/*m*-3-Bz) ; 7,09 (sl ; 4 H ; *o*-1-Bz/*o*-3-Bz) ; 7,01 (sl ; 2 H ; *p*-1-Bz/*p*-3-Bz) ; 6,89 (sl ; 2 H ; H5/H6) ; 6,66 (sl ; 2 H ; H4/H7) ; 5,96 (s ; 1 H ; H2) ; 3,73 (d ; 15 Hz ; 2 H ; 1-Bz/3-Bz) ; 3,51 (d ; 15 Hz ; 2 H ; 1-Bz/3-Bz) ; 0,66 (d ; ²J_{H-P} 6 Hz ; 9 H ; PMe₃) ; -0,65 (d ; ³J_{H-P} 4 Hz ; 3 H ; Ni-Me) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (C₆D₆ ; 100,6 MHz) δ : 141,2 (sl ; *i*-1-Bz/*i*-3-Bz) ; 130,4 (s ; *o*-1-Bz/*o*-3-Bz) ; 128,7 (s ; *m*-1-Bz/*m*-3-Bz) ; 126,2 (s ; *p*-1-Bz/*p*-3-Bz) ; 122,0 (s ; C5/C6) ; 120,5 (s ; C3a/C7a) ; 115,7 (s ; C4/C7) ; 102,4 (s ; C2) ; 88,5 (d ; ²J_{C-P} 4 Hz ; C1/C3) ; 33,3

(s ; 1-Bz/3-Bz) ; 14,8 (d ; $^1J_{C-P}$ 29 Hz ; PMe₃) ; -19,3 (d ; $^2J_{C-P}$ 25 Hz ; Ni-Me) ppm. **RMN $^{31}P\{^1H\}$** (C₆D₆ ; 121,5 MHz) δ : -7,4 (s ; PMe₃) ppm. **AE** calculée pour du C₂₇H₃₁NiP·(H₂O)_{0,5} : C 71,40 ; H 7,10 / obtenue : C 71,28 ; H 6,92.

Préparation du [(1,3-Bz₂-Ind)Ni(PPh₃)₂]BF₄ {[A(Bz₂)PPh₃]BF₄} :

Du PhMe (30 mL) a été ajouté à un mélange de A(Bz₂)Cl (200 mg ; 306 μ mol), de PPh₃ (80 mg ; 306 μ mol) et de AgBF₄ (60 mg ; 306 μ mol). Le mélange a ensuite été agité à TA pendant 24 h avant d'être filtré. Le résidu a alors été lavé avec du PhMe (2 \times 5 mL) puis extrait avec du DCM (2 \times 10 mL). Du *n*Hex (20 mL) a été ajouté au filtrat qui a ensuite été évaporé sous vide jusqu'à sec afin d'obtenir une poudre orangée (162 mg ; 55%). Des tentatives de recristallisation du solide n'ont permis d'obtenir que des cristaux jaune-orange soit trop petits ou sévèrement maclés pour permettre une analyse par diffraction des R-X même après métathèse du contre-ion avec du NaBPh₄. **RMN 1H** (CDCl₃ ; 300,1 MHz) δ : 7,53 (m ; 12 H ; *o*-PPh₃) ; 7,44 (m ; 12 H ; *m*-PPh₃) ; 7,34 (m ; 10 H ; 1-Bz/3-Bz) ; 7,17 (m ; 6 H ; *p*-PPh₃) ; 7,00 (sl ; 3 H ; H₂/H₅/H₆) ; 6,70 (d ; 3 Hz ; 1 H ; H₄/H₇) ; 6,68 (d ; 3 Hz ; 1 H ; H₄/H₇) ; 3,17 (d ; 14 Hz ; 2 H ; 1-Bz/3-Bz) ; 2,17 (d ; 14 Hz ; 2 H ; 1-Bz/3-Bz) ppm. **RMN $^{13}C\{^1H\}$** (CDCl₃ ; 75,5 MHz) δ : 134,5 (t ; $^4J_{C-P}$ 5 Hz ; *i*-1-Bz/*i*-3-Bz) ; 133,6 (d ; $^2J_{C-P}$ 12 Hz ; *o*-PPh₃) ; 131,0 (sl ; *p*-PPh₃) ; 130,9 (d ; $^1J_{C-P}$ 47 Hz ; *i*-PPh₃) ; 129,4 (d ; $^3J_{C-P}$ 9 Hz ; *m*-PPh₃) ; 128,8 (t ; $^5J_{C-P}$ 4 Hz ; *o*-1-Bz/*o*-3-Bz) ; 128,6 ; (sl ; *m*-1-Bz/*m*-3-Bz) ; 126,7 (sl ; *p*-1-Bz/*p*-3-Bz) ; 126,4 (s ; C₅/C₆) ; 124,6 (s ; C_{3a}/C_{7a}) ; 119,4 (s ; C₄/C₇) ; 104,9 (s ; C₂) ; 77,4 (sl ; C₁/C₃) ; 29,8 (s ; 1-Bz/3-Bz). **RMN $^{31}P\{^1H\}$** (CDCl₃ ; 121,5 MHz) δ : 33,4 (s ; PPh₃) ppm. **RMN $^{19}F\{^1H\}$** (CDCl₃ ; 282,4 MHz) δ : -152,4 (s ; BF₄) ppm. **AE** calculée pour du C₅₉H₄₉NiP₂BF₄·(CH₂Cl₂)_{1,8} : C 65,30 ; H 4,74 / obtenue : C 65,30 ; H 4,95.

6.5 - Réactivité et Catalyse

Réactivité en tubes de RMN :

À moins d'indications contraires, les réactifs ont été ajoutés à une solution du composé en question (10 mg) dans un solvant deutéré (500 μ L) à TA. Le mélange a ensuite été agité au

bain à ultrasons à TA dans un tube de RMN muni d'un bouchon de type *septum* pendant un temps donné. Les spectres de RMN appropriés ont alors été enregistrés pour le mélange.

Catalyse de l'hydrosilylation du styrène avec du PhSiH₃ en tubes de RMN :

À moins d'indications contraires, le styrène et le PhSiH₃ puis le catalyseur (16 μmol) et, lorsque requis, le NaBPh₄ ont été ajoutés à du C₆D₆ (800 μL) à TA dans un tube de RMN muni d'un bouchon de type *septum*. Le mélange a ensuite été agité au bain à ultrasons à TA pendant un temps donné avant d'en enregistrer le spectre de RMN ¹H (le spectre de RMN ³¹P{¹H} a également été enregistré lorsque pertinent).

Des courbes de calibration ont été établies en préparant des solutions étalons du produit d'hydrosilylation (PhCH(SiH₂Ph)Me préalablement isolé et purifié de réactions à grande échelle) avec du styrène et du PhSiH₃ dans des proportions correspondantes à des rendements de 5-95%. Les spectres de RMN ¹H de ces mélanges ont été enregistrés et le rapport de la moyenne des intégrations (normalisées pour 1 H) de tous les signaux (à l'exception des résonances aromatiques) du produit d'hydrosilylation et de chacun des substrats a été tracé en fonction du rendement (indicatif de la concentration des composantes du mélange). Les courbes obtenues sont linéaires pour des rendements inférieurs à 60% alors que les rendements supérieurs suivent plutôt une fonction logarithmique qui dévie progressivement de la courbe calculée après 80% de rendement (**Figure 6.1**).

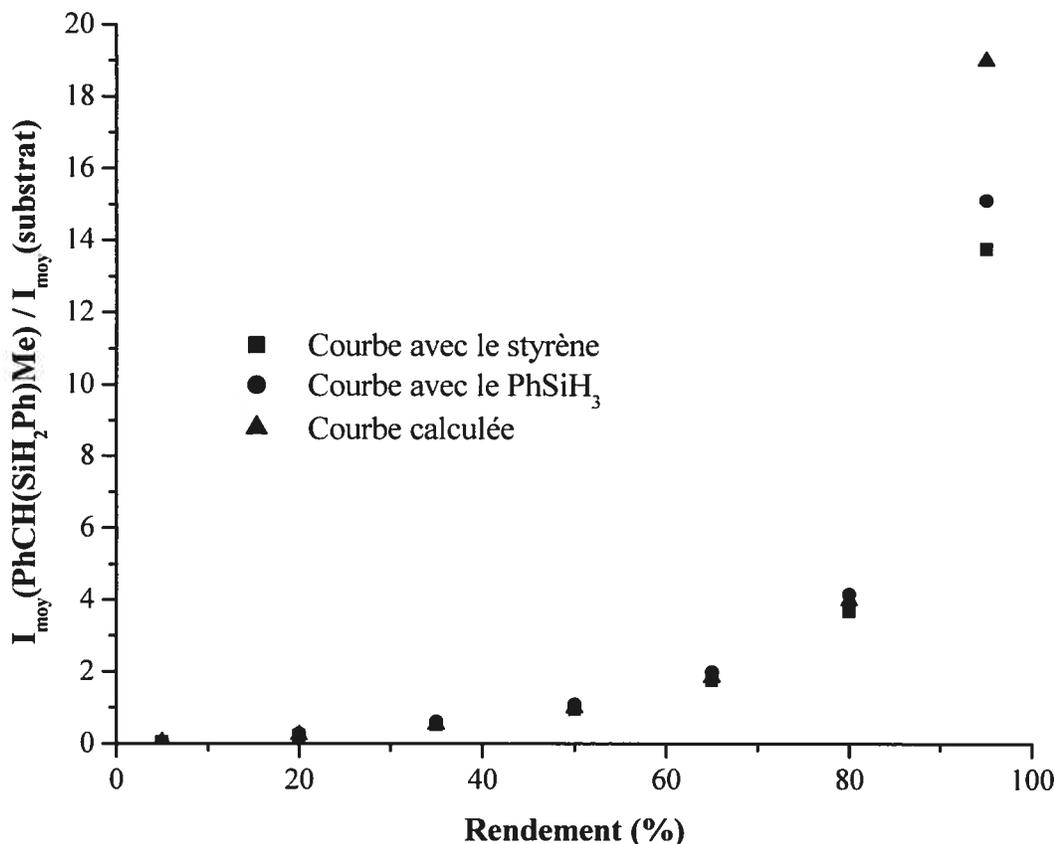


Figure 6.1 : Comparaison des courbes basées sur l'intensité relative des signaux de RMN ^1H du produit d'hydrosilylation et des substrats avec la courbe calculée

Les courbes obtenues sont cependant bien représentées en totalité par une fonction de type Lorentzienne qui permet de déterminer le rendement de la réaction d'hydrosilylation avec une exactitude satisfaisante à partir des rapports d'intégrations obtenus par RMN ^1H (Figures 6.2 et 6.3). La précision des rendements obtenus à partir de ces courbes de calibration devrait être considérée comme étant d'environ $\pm 5\%$. Les rendements obtenus à partir de la courbe de calibration utilisant le styrène (Figure 6.2) sont plus fiables que ceux obtenus de la courbe de calibration utilisant le PhSiH_3 (Figure 6.3) car le premier substrat est beaucoup moins susceptible à une réaction secondaire d'oligomérisation que le deuxième dans ces conditions réactionnelles telle que discutée précédemment (Sections 4.2 et 4.3).

Des essais de réactivité ont également été effectués avec du C_6Me_6 comme étalon interne pour des fins de comparaison. Cette deuxième méthode de détermination du rendement pour la réaction d'hydrosilylation est basée sur la comparaison de l'intégration du signal Me du $PhCH(SiH_2Ph)Me$ par rapport à celle du C_6Me_6 par RMN 1H telle que décrite antérieurement⁴⁶ par une courbe de calibration préparée à partir d'une série de mélanges du produit d'hydrosilylation et de l'étalon interne dans différentes proportions (régression linéaire : pente = 1,069 ; $R^2 = 0,9997$). Les deux méthodes de calibration permettent d'obtenir des résultats comparables mais la première est plus exacte, plus reproductible et plus pratique d'utilisation pour une précision semblable. Il est toutefois étonnant que la méthode employant un étalon interne ne soit pas plus efficace qu'elle ne l'est en réalité.

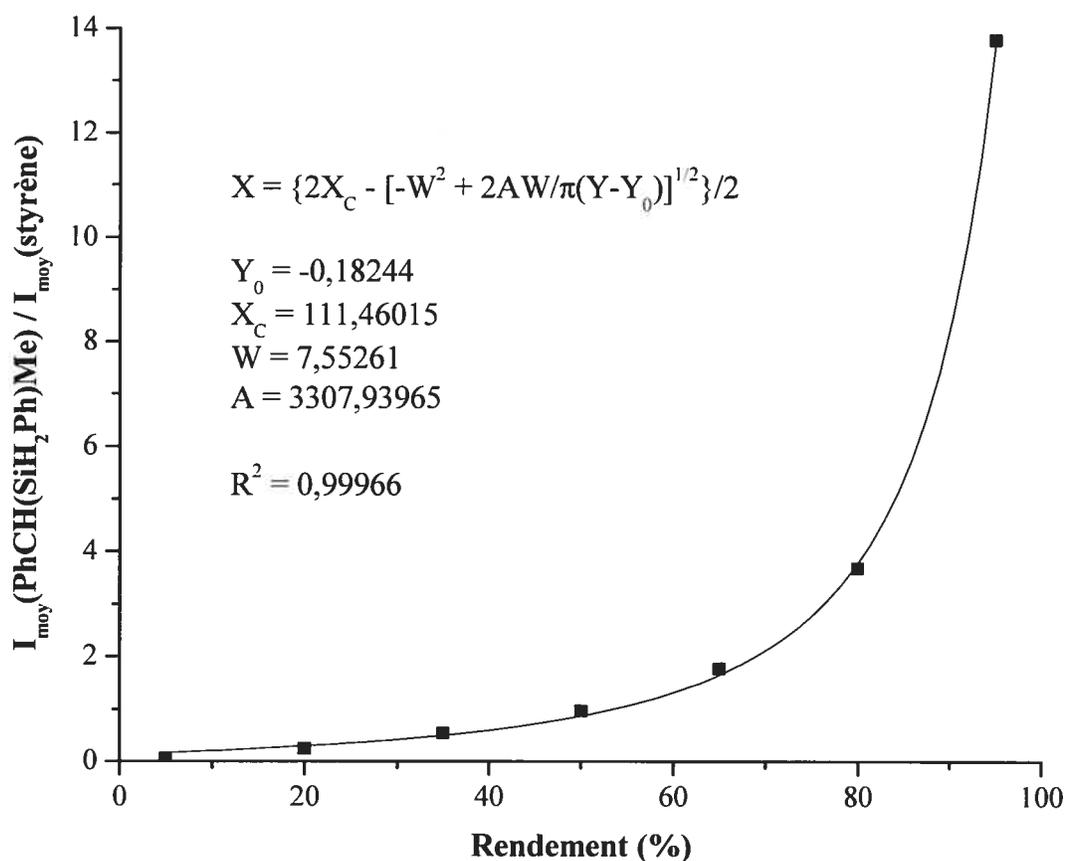


Figure 6.2 : Courbe de calibration basée sur l'intensité relative des signaux de RMN 1H du produit d'hydrosilylation et du styrène

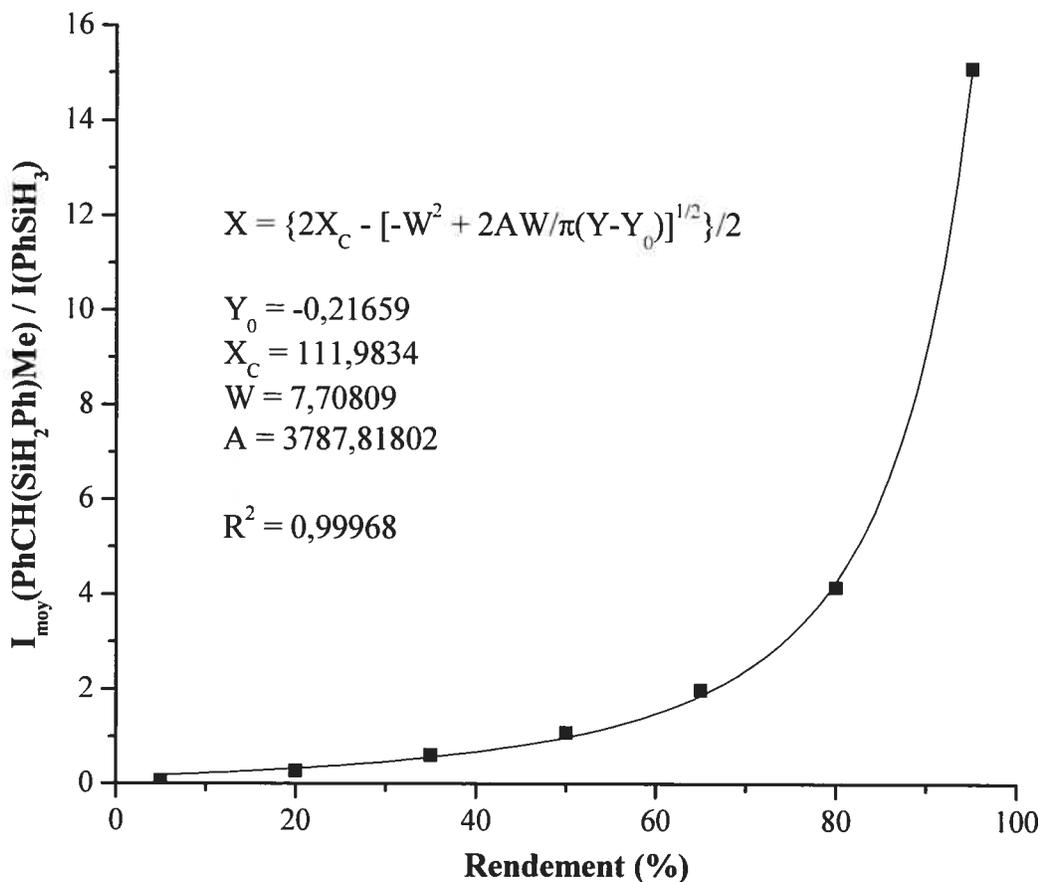


Figure 6.3 : Courbe de calibration basée sur l'intensité relative des signaux de RMN ^1H du produit d'hydrosilylation et du PhSiH_3

Préparation du [1-phényl-1-éthyl](phényl)silane $\{\text{PhCH}(\text{SiH}_2\text{Ph})\text{Me}\}$:

Méthode inspirée d'une procédure connue.⁴⁶

Lors d'un essai représentatif, du styrène (1,67 g ; 16,0 mmol), du PhSiH_3 (2,60 g ; 24,0 mmol) puis du NaBPh_4 (274 mg ; 800 μmol) ont été ajoutés à une solution de $\text{A}(\text{Bz}_2)\text{Cl}$ (52 mg ; 80 μmol) dans du PhH (4 mL) à TA. Le mélange a ensuite été agité au bain à ultrasons à TA pendant 18 h. Le solvant a alors été évaporé sous vide puis du Et_2O (10 mL) et de l'eau (10 mL) ont été ajoutés au résidu. La phase organique a été isolée puis lavée avec de l'eau (10 mL) avant d'être séchée sur du MgSO_4 anhydre. Le solvant a été évaporé sous pression réduite pour obtenir une huile jaune pâle (2,83 g ; 83%). RMN ^1H (C_6D_6 ; 400,1 MHz) δ : 7,37 (m ; 2 H ; *o*-SiPh) ; 7,15 (m ; 5 H ; *p*-SiPh/*o*, *m*-Ph) ; 7,05 (m ;

3 H ; *m*-SiPh/*p*-Ph) ; 4,52 (m ; 2 H ; SiH₂) ; 2,45 (m ; 1 H ; CH) ; 1,37 (d ; 7 Hz ; 3 H ; Me) ppm. **RMN ¹³C{¹H}** (C₆D₆ ; 100,6 MHz) δ : 144,7 (s ; *i*-Ph) ; 136,0 (s ; *o*-SiPh) ; 131,6 (s ; *i*-SiPh) ; 130,0 (s ; *p*-SiPh) ; 128,7 (s ; *m*-SiPh) ; 128,2 (s ; *o*-Ph) ; 127,5 (s ; *m*-Ph) ; 125,4 (s ; *p*-Ph) ; 25,6 (s ; CH) ; 16,5 (s ; Me) ppm. **SM** : 212 (49% ; PhCH(SiH₂Ph)Me⁺) ; 135 (13% ; PhCH(SiH₂)Me⁺) ; 107 (43% ; PhSiH₂⁺) ; 105 (100% ; PhCHMe⁺) ; 77 (11% ; Ph⁺) m/z.

Catalyse de l'oligomérisation du PhSiH₃ en tubes de RMN :

À moins d'indications contraires, le PhSiH₃ et le C₆Me₆ (14 mg ; 86 μmol) ont été ajoutés à du C₆D₆ (800 μL) à TA dans un tube de RMN muni d'un bouchon de type *septum*. Un spectre de RMN ¹H a ensuite été enregistré puis le catalyseur (16 μmol) et, lorsque requis, le NaBPh₄ ont été ajoutés au mélange. Le mélange a alors été agité au bain à ultrasons à TA pendant un temps donné avec une aiguille de sortie avant d'en enregistrer le spectre de RMN ¹H (le spectre de RMN ³¹P{¹H} a également été enregistré lorsque pertinent).

Les taux de conversion obtenus pour ces essais de réactivité ont été estimés (avec environ ±5% de précision) à partir de l'intégration du signal du PhSiH₃ en début et en fin de réaction par RMN ¹H par rapport à celle du signal de l'étalon interne qu'est le C₆Me₆.

Préparation du polyphénylsilane :

Méthode inspirée d'une procédure connue.⁵⁷

Lors d'un essai représentatif, du PhSiH₃ (239 mg ; 2,20 mmol) a été ajouté à du M(Bz₂)Cl (5 mg ; 11 μmol). Le mélange a ensuite été agité au bain à ultrasons à TA pendant 44 h avec une aiguille de sortie afin d'obtenir une gomme beige (171 mg ; 73%). **RMN ¹H** (C₆D₆ ; 300,1 MHz) δ : 8,0-7,2 (sl ; *o*-Ph) ; 7,1-6,6 (sl ; *m*, *p*-Ph) ; 5,6-4,9 (sl ; 55% ; SiH oligomères cycliques) ; 4,8-4,3 (sl ; 45% ; SiH/SiH₂ oligomères linéaires) ppm. **IR** : 3067 ; 3048 ; 3012 ; 2098 ; 1587 ; 1566 ; 1482 ; 1428 ; 1101 ; 997 ; 842 ; 771 ; 733 ; 695 cm⁻¹. **CES** : M_w = 1,9 × 10³ Da ; M_n = 1,6 × 10³ Da ; I_p = 1,2.

Catalyse de la polymérisation du styrène en tubes de RMN :

À moins d'indications contraires, le styrène et le C_6Me_6 (14 mg ; 86 μ mol) ont été ajoutés à du C_6D_6 (800 μ L) à TA dans un tube de RMN muni d'un bouchon de type *septum*. Un spectre de RMN 1H a ensuite été enregistré puis le catalyseur (16 μ mol) et, lorsque requis, le $NaBPh_4$ ont été ajoutés au mélange. Le mélange a alors été chauffé à $55\pm 5^\circ C$ pendant un temps donné à l'abri de la lumière avant d'en enregistrer le spectre de RMN 1H (le spectre de RMN $^{31}P\{^1H\}$ a également été enregistré lorsque pertinent).

Les taux de conversion obtenus pour ces essais de réactivité ont été estimés (avec environ $\pm 5\%$ de précision) à partir de l'intégration des signaux du styrène en début et en fin de réaction par RMN 1H par rapport à celle du signal de l'étalon interne qu'est le C_6Me_6 .

Préparation du polystyrène :

Méthode inspirée d'une procédure connue.¹⁷⁶

Lors d'un essai représentatif, du styrène (3,33 g ; 32,0 mmol) a été ajouté à du $M(Bz_2)Cl$ (7 mg ; 16 μ mol). Le mélange a ensuite été agité à $80\pm 5^\circ C$ pendant 46 h à l'abri de la lumière. Le résidu polymérique a été séché sous vide pendant plusieurs heures afin d'obtenir un solide blanc (1,23 g ; 37%). RMN 1H ($CDCl_3$; 400,1 MHz) δ : 7,2-6,9 (sl ; *m*, *p*-Ph) ; 6,8-6,3 (sl ; *o*-Ph) ; 2,1-1,7 (sl ; CH) ; 1,6-1,2 (sl ; CH_2) ppm. RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$; 100,6 MHz) δ : 145,8 (sl ; *i*-Ph) ; 127,8 (sl ; *o*, *m*-Ph) ; 125,7 (sl ; *p*-Ph) ; 44,1 (sl ; CH) ; 40,6 (sl ; CH_2) ppm. CES : $M_w = 5,9 \times 10^5$ Da ; $M_n = 4,0 \times 10^5$ Da ; $I_p = 1,5$.

Références

- [1] Dubois, M.-A. *Mémoire de M. Sc.* Université de Montréal, **2000**.
- [2] West, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327.
- [3] Miller, R. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359.
- [4] Aitken, C.; Harrod, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C11.
- [5] Corey, J. Y.; Zhu, X.-H.; Bedard, T. C.; Lange, L. D. *Organometallics* **1991**, *10*, 924.
- [6] Corey, J. Y.; Zhu, X.-H. *Organometallics* **1992**, *11*, 672.
- [7] Aitken, C.; Harrod, J. F.; Gill, U. S. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1804.
- [8] Harrod, J. F.; Mu, Y. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1239.
- [9] Woo, H.-G.; Walzer, J. F.; Don Tilley, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047.
- [10] Don Tilley, T. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22.
- [11] Imori, T.; Don Tilley, T. *Polyhedron* **1994**, *13*, 2231.
- [12] Gauvin, F.; Harrod, J. F.; Woo, H. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363.
- [13] Kesti, M. R.; Abdulrahman, M.; Waymouth, R. M. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, C12.
- [14] Kesti, M. R.; Waymouth, R. M. *Organometallics* **1992**, *11*, 1095.
- [15] Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974.
- [16] Saam, J. C.; Speier, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4104.
- [17] Saam, J. C.; Speier, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1351.
- [18] Ryan, J. W.; Speier, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 895.
- [19] Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.
- [20] Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1133.
- [21] Seitz, F.; Wrighton, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 289.
- [22] Haszeldine, R. N.; Parish, R. V.; Parry, D. J. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, P13.
- [23] de Charentenay, F.; Osborn, J. A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 787.
- [24] Haszeldine, R. N.; Parish, R. V.; Parry, D. J. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 683.
- [25] Chalk, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 207.
- [26] Dickers, H. M.; Haszeldine, R. N.; Malkin, L. S.; Mather, A. P.; Parish, R. V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 308.
- [27] Ojima, I.; Inaba, S.-I.; Kogure, T. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C7.

- [28] Brown-Wensley, K. A. *Organometallics* **1987**, *6*, 1590.
- [29] Tamao, K.; Ishida, N.; Tanaka, T.; Kumada, M. *Organometallics* **1983**, *2*, 1694.
- [30] Tamao, K.; Ishida, N. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, C37.
- [31] Mond, L.; Langer, C.; Quincke, F. *J. Chem. Soc.* **1890**, *57*, 749.
- [32] Johnson, L. K.; Killan, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- [33] Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10 634.
- [34] Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A. *Science* **2000**, *287*, 460.
- [35] Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddard, R.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 466.
- [36] Klabunde, U.; Mulhaupt, R.; Herskovitz, T.; Janowicz, A. H.; Calabrese, J.; Ittel, S. D. *J. Polym. Sci. A* **1987**, *25*, 1989.
- [37] Zargarian, D. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 157.
- [38] Denninger, U.; Schneider, J. J.; Wilke, G.; Goddard, R.; Krömer, R.; Krüger, C. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 349.
- [39] Longo, P.; Amendola, A. G.; Grisi, F.; Proto, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2461.
- [40] Ihara, E.; Fujimura, T.; Yasuda, H.; Maruo, T.; Kanehisa, N.; Kai, Y. *J. Polym. Sci. A* **2000**, *38*, 4764.
- [41] Calhorda, M. J.; Veiros, L. F. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 197.
- [42] Wang, R.; Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5531.
- [43] Wang, R.; Groux, L. F.; Zargarian, D. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *660*, 98.
- [44] Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 3124.
- [45] Groux, L. F.; Zargarian, D.; Simon, L. C.; Soares, J. B. P. *J. Mol. Catal. A* **2003**, *193*, 51.
- [46] Fontaine, F.-G.; Nguyen, R.-V.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1299.
- [47] Sun, H.; Li, W.; Han, X.; Shen, Q.; Zhang, Y. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 132.
- [48] Fontaine, F.-G.; Zargarian, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8786.
- [49] Sui-Seng, C.; Enright, G. D.; Zargarian, D. *Organometallics* **2004**, *23*, 1236.
- [50] Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, C. M.; Salcedo, I.; Valerga, P.; Costa, S. I.; Silva, L. C.; Gomes, P. T. *Organometallics* **2004**, *23*, 3139.
- [51] Li, W.-F.; Sun, H.-M.; Shen, Q.; Zhang, Y.; Yu, K.-B. *Polyhedron* **2004**, *23*, 1473.
- [52] Chen, Y.; Sui-Seng, C.; Boucher, S.; Zargarian, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 149.

- [53] Gareau, D.; Sui-Seng, C.; Groux, L. F.; Brisse, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 4003.
- [54] Groux, L. F.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 634.
- [55] Sun, H. S.; Shao, Q.; Hu, D. M.; Li, W. F.; Shen, Q.; Zhang, Y. *Organometallics* **2005**, *24*, 331.
- [56] Fontaine, F.-G.; Kadkhodazadeh, T.; Zargarian, D. *Chem. Commun.* **1998**, 1253.
- [57] Fontaine, F.-G.; Zargarian, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 401.
- [58] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry* 5th edition, Wiley-Interscience, New-York, **1988**, pp. 741-755.
- [59] Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry* University Science Books, Sausalito, California, **1987**, pp. 58-59, 66-72, 80-100.
- [60] Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956.
- [61] Henderson Jr., Wm. A.; Streuli, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5791.
- [62] Bordwell, F. G.; Harrelson Jr., J. A.; Satish, A. V. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3101.
- [63] Rerek, M. E.; Ji, L.-N.; Basolo, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1208.
- [64] Westcott, S. A.; Kakkar, A. K.; Stringer, G.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 777.
- [65] Fritz, H. P.; Köhler, F. H.; Schwarzahans *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 449.
- [66] Köhler, F. H. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 570.
- [67] Baker, R. T.; Tulip, T. H. *Organometallics* **1986**, *5*, 839.
- [68] Aylett, B. J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1982**, *25*, 1.
- [69] Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175.
- [70] Atkins, P. *Physical Chemistry* 6th edition, W. H. Freeman and Company, New York, **1998**, p. 941, Table 14.3b.
- [71] Jetz W.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2773.
- [72] Glockling, F.; McGregor, A.; Schneider, M. L.; Shearer, H. M. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 3103.
- [73] Glockling, F.; McGregor, A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 1481.
- [74] Kiso, Y.; Tamao, K.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, 95.
- [75] Colomer, E.; Corriu, R. J. P.; Meunier, B. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 197.
- [76] Theil, M.; Jutzi, P.; Neumann, B.; Stammer, A.; Stammer, H.-G. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 34.

- [77] Groshens, T. J.; Klabunde, K. J. *Organometallics* **1982**, *1*, 564.
- [78] Lin, S.-T.; Narske, R. N.; Klabunde, K. J. *Organometallics* **1985**, *4*, 571.
- [79] Lin, S.-T.; Groshens, T. J.; Klabunde, K. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1.
- [80] Groshens, T. J.; Klabunde, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 337.
- [81] Janikowski, S. K.; Radonovich, L. J.; Groshens, T. J.; Klabunde, K. J. *Organometallics* **1985**, *4*, 396.
- [82] Choe, S.-B.; Klabunde, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 409.
- [83] Choe, S.-B.; Schneider, J. J.; Klabunde, K. J.; Radonovich, L. J.; Ballintine, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 419.
- [84] Brezinski, M. M.; Schneider, J.; Radonovich, L. J.; Klabunde, K. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2414.
- [85] Kanai, H.; Choe, S.-B.; Klabunde, K. J. *J. Am Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2019.
- [86] Cheng, C.-W.; Liu, C.-S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 1013.
- [87] Liu, C.-S.; Cheng, C.-W. *J. Am Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6746.
- [88] Jzang, T.-T.; Lee, C.-Y.; Liu, C.-S. *Organometallics* **1988**, *7*, 1265.
- [89] Ishikawa, M.; Ohshita, J.; Ito, Y.; Iyoda, J. *J. Am Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7417.
- [90] Ohshita, J.; Isomura, Y.; Ishikawa, M. *Organometallics* **1989**, *8*, 2050.
- [91] Kang, Y.; Lee, J.; Kong, Y. K.; Kang, S. O.; Ko, J. *Chem. Commun.* **1998**, 2343.
- [92] Kang, Y.; Lee, J.; Kong, Y. K.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 1722.
- [93] Kim, J.; Kang, Y.; Lee, J.; Kong, Y. K.; Gong, M. S.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 937.
- [94] Kang, S. O.; Lee, J.; Ko, J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 47.
- [95] Shimada, S.; Rao, M. L. N.; Tanaka, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 291.
- [96] Shimada, S.; Rao, M. L. N.; Hayashi, T.; Tanaka, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 213.
- [97] Chen, W.; Shimada, S.; Tanaka, M.; Kobayashi, Y.; Saigo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8072.
- [98] Kruck, T.; Job, E.; Klose, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 374.
- [99] Uhlig, V. E.; Hipler, B.; Müller, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *442*, 11.
- [100] Kiso, Y.; Tamao, K.; Kumada, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 105.
- [101] Kiso, Y.; Tamao, K.; Kumada, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1208.
- [102] Kiso, Y.; Tamao, K.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, 105.
- [103] Lappert, M. F.; Speier, G. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 329.

- [104] Bierschenk, T. R.; Guerra, M. A.; Juhlke, T. J.; Larson, S. B.; Lagow, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4855.
- [105] Guerra, M. A.; Lagow, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 65.
- [106] Maciejewski, H.; Marciniak, B.; Gulinski, J.; Karolak, A.; Skvortsov, N. K. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 464.
- [107] Denk, M.; Hayashi, R. K.; West, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 33.
- [108] Cundari, T. R.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 631.
- [109] Schmedaka, T. A.; Haaf, M.; Paradise, B. J.; Powell, D.; West, R. *Organometallics* **2000**, *19*, 3263.
- [110] Gehrhus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maciejewski, H. *Organometallics* **1998**, *17*, 5599.
- [111] Avent, A. G.; Gehrhus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maciejewski, H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 321.
- [112] Nlate, S.; Herdtweck, E.; Fischer, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1861.
- [113] Morissette, M. *Mémoire de M. Sc.* Université de Montréal, **2001**.
- [114] Weidler, A.-M. *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 2724.
- [115] Smith, K. D.; Atwood, J. L. *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 137.
- [116] Sommer, L. H.; Marans, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5135.
- [117] Bosch, A.; Brown, R. K. *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 1718.
- [118] Cedheim, L.; Ebersson, L. *Synthesis* **1973**, 159.
- [119] Meurling, L. *Acta Chem. Scand.* **1974**, *B28*, 295.
- [120] Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* **1958**, *1*, 719.
- [121] Dahl, O. *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 2342.
- [122] Tamao, K.; Sumitani, K.; Kiso, Y.; Zembayashi, M.; Fujioka, A.; Kodama, S.-I.; Nakajima, I.; Minato, A.; Kumada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958.
- [123] Fontaine, F.-G. *Thèse de Ph. D.* Université de Montréal, **2002**.
- [124] Dubois, M.-A.; Wang, R.; Zargarian, D.; Tian, J.; Vollmerhaus, R.; Li, Z.; Collins, S. *Organometallics* **2001**, *20*, 663.
- [125] Ready, T. E.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 21.
- [126] Hirsch, S. S.; Bailey, W. J. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4090.
- [127] Guerbet, M. *Compt. Rend.* **1899**, *128*, 511.
- [128] Becker, E. I. *J. Chem. Educ.* **1959**, *36*, 119.
- [129] Hirsch, S. S.; Lorenz, D. H.; Becker, E. I. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1829.

- [130] Douris, J.; Mathieu, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 709.
- [131] Vollmerhaus, R.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 4762.
- [132] Fontaine, F.-G.; Dubois, M.-A.; Zargarian, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 5156.
- [133] Huber, T. A.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1995**, *14*, 4997.
- [134] Huber, T. A.; Bayrakdarian, M.; Dion, S.; Dubuc, I.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 5811.
- [135] Lin, S.; Boudjouk, P. *J. Chin. Chem. Soc.* **1989**, *36*, 35.
- [136] Woell, J. B.; Boudjouk, P. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5213.
- [137] Billimoria, J. D.; Maclagan, N. F. *J. Chem. Soc.* **1954**, 3257.
- [138] Hassel, O.; Hvoslef, J. *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 873.
- [139] Pannell, K. H.; Mayr, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1982**, 2153.
- [140] Heck, R. F.; Chien, J. C. W.; Breslow, D. S. *Chem. Ind.* **1961**, 986.
- [141] Molander, G. A.; Shubert, D. C. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 787.
- [142] Carmona, E.; Palma, P.; Poveda, M. L. *Polyhedron* **1990**, *9*, 757.
- [143] Jutzi, P.; Mix, A. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1043.
- [144] Nicolet, P.; Sanchez, J.-Y.; Benaboura, A.; Abadie, M. J. M. *Synthesis* **1987**, 202.
- [145] Tsou, T. T.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7547.
- [146] Colon, I.; Kelsey, D. R. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2627.
- [147] Iyoda, M.; Otsuka, H.; Sato, K.; Nisato, N.; Oda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 80.
- [148] Carmona, E.; Paneque, M.; Poveda, M. L. *Polyhedron* **1989**, *8*, 285.
- [149] Semmelhack, M. F.; Helquist, P. M.; Jones, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5908.
- [150] Schunn, R. A. *Inorg. Synth.* **1973**, *13*, 124.
- [151] Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Gerlsah, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2669.
- [152] Abraham, R. J.; Loftus, P. *Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy* Wiley, New York, **1985**, pp. 165-168, Equation 7.11.
- [153] Friebolin, H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy* 3rd revised edition, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, p. 3, Table 1-1.
- [154] Garton, G.; Henn, D. E.; Powell, H. M.; Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* **1963**, 3625.
- [155] Corain, B.; Longato, B.; Angeletti, R.; Valle, G. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *104*, 15.
- [156] Gilman, H.; Peterson, D. J.; Wittenberg, D. *Chem. Ind.* **1958**, 1479.
- [157] George, M. V.; Peterson, D. J.; Gilman, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 403.

- [158] Fleming, I.; Newton, T. W.; Roessler, F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1981**, 2527.
- [159] Gilman, H.; Lichtenwalter, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 608.
- [160] Still, W. C. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063.
- [161] Oehme, H.; Weiss, H. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, C16.
- [162] Stucky, G. D.; Folkers, J. B.; Kistenmacher, T. J. *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 1064.
- [163] Brenndörfer, M.; Brune, H. A.; Debaerdemaeker, T.; Hemmer, R. *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 357.
- [164] Smith, M. C.; Davies, S. C.; Hugues, D. L.; Evans, D. J. *Acta Cryst.* **2000**, *E57*, m509.
- [165] Chen, Y.-X.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *Organometallics* **1993**, *12*, 4607.
- [166] Fu, P.-F.; Brard, L.; Li, Y.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157.
- [167] Ascenso, J. R.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; Gomes, P. T.; Marote, J. N.; Ribeiro, A. F. G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *632*, 164.
- [168] Svoboda, P.; Sedlmayer, P.; Hetflejš, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1973**, *38*, 1783.
- [169] Banovetz, J. P.; Hsiao, Y.-L.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2540.
- [170] Dioumaev, V. K.; Harrod, J. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 1548.
- [171] Dioumaev, V. K.; Harrod, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 133.
- [172] Rosenberg, L.; Davis, C. W.; Yao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5120.
- [173] Hermans, J. P.; Smets, G. *J. Polym. Sci. A* **1965**, *3*, 3175.
- [174] Jordan, R. F.; LaPointe, R. E.; Bajgur, C. S.; Echols, S. F.; Willett, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4111.
- [175] Wang, R.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 5548.
- [176] Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 3811.
- [177] Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2464.
- [178] Bönnemann, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 736.
- [179] Bogdanović, B.; Bönnemann, H.; Wilke, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 582.
- [180] Green, M. L. H.; Saito, T. *J. Chem. Soc. D* **1969**, 208.
- [181] Holland, P. L.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G.; Huang, J.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12 800.
- [182] Holland, P. L.; Smith, M. E.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12 815.

- [183] Nesmeyanov, A. N.; Ustynyuk, N. A.; Makarova, L. G.; Andre, S. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 45.
- [184] Jaxa-Chamiec, A.; Shah, V. P.; Kruse, L. I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1989**, 1705.
- [185] Kumada, M.; Kiso, Y.; Umeno, M. *J. Chem. Soc. D* **1970**, 611.
- [186] Bennett, E. W.; Orenski, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 137.
- [187] Kiso, Y.; Kumada, M.; Tamao, K.; Umeno, M. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 297.
- [188] Kiso, Y.; Kumada, M.; Maeda, K.; Sumitani, K.; Tamao, K. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 311.
- [189] Kumada, M.; Sumitani, K.; Kiso, Y.; Tamao, K. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 319.
- [190] Boudjouk, P.; Rajkumar, A. B.; Parker, W. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 245.
- [191] Bauld, N. L. *Tetrahedron. Lett.* **1963**, *27*, 1841.
- [192] Holmes-Smith, R. D.; Osei, R. D.; Stobart, S. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1983**, 861.
- [193] Paraskevas, A.; Grobe, J. Z. *Naturforsch.* **1983**, *38B*, 280.
- [194] Grobe, J.; Hildebrandt, W.; Martin, R.; Walter, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *592*, 121.
- [195] Quintard, D.; Keller, M.; Breit, B. *Synthesis* **2004**, 905.
- [196] Gareau, D. *Mémoire de M. Sc.* Université de Montréal, **2005**.
- [197] Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [198] Benkeser, R. A.; Landesman, H.; Foster, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 648.
- [199] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. *Chimie Analytique 7^e édition*, De Boeck Université, Paris, Bruxelles, **1997**, pp. 818-822.
- [200] Grimmer, N. E.; Coville, N. J.; de Koning, C. B.; Smith, J. M.; Cook, L. M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *616*, 112.
- [201] Wang, R. *Thèse de Ph. D.* Université de Montréal, **2003**.

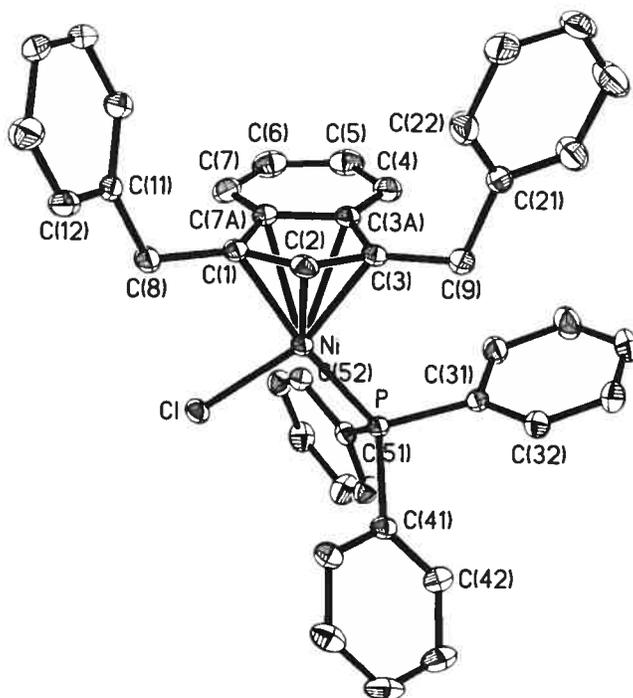
Annexe A

Données Cristallographiques pour le (1,3-Bz₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl {A(Bz₂)Cl}
(Structure résolue avec l'aide de Christine Sui-Seng)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₄₁ H₃₄ Cl Ni P.

Identification code	sylvn1	
Empirical formula	C ₄₁ H ₃₄ Cl Ni P	
Formula weight	651.83	
Temperature	223(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 12.07810(10) Å	α = 90°
	b = 12.63740(10) Å	β = 95.6570(10)°
	c = 21.0742(2) Å	γ = 90°
Volume	3201.01(5)Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.353 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.323 mm ⁻¹	
F(000)	1360	
Crystal size	0.14 x 0.12 x 0.08 mm	
Theta range for data collection	3.68 to 72.78°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 12, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	38747	
Independent reflections	6257 [R _{int} = 0.025]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.830 and 0.758	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6257 / 0 / 398	
Goodness-of-fit on F ²	1.062	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0341, wR ₂ = 0.0961	

R indices (all data)	$R_1 = 0.0372$, $wR_2 = 0.0983$
Extinction coefficient	0.00009(6)
Largest diff. peak and hole	0.406 and $-0.273 \text{ e}/\text{\AA}^3$



ORTEP view of the C41 H34 Cl Ni P compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C41 H34 Cl Ni P.

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

	x	y	z	U_{eq}
Ni	7029(1)	2622(1)	6549(1)	27(1)
Cl	5367(1)	2512(1)	6881(1)	34(1)
P	7871(1)	2503(1)	7519(1)	25(1)
C(1)	6399(1)	2599(1)	5589(1)	32(1)
C(2)	7277(1)	3334(1)	5693(1)	32(1)
C(3)	8264(1)	2788(1)	5928(1)	31(1)
C(3A)	8038(1)	1656(1)	5853(1)	31(1)
C(4)	8718(2)	765(1)	5960(1)	41(1)
C(5)	8238(2)	-225(2)	5878(1)	50(1)
C(6)	7100(2)	-340(2)	5712(1)	51(1)
C(7)	6412(2)	529(1)	5603(1)	43(1)
C(7A)	6886(1)	1533(1)	5656(1)	32(1)
C(8)	5204(1)	2845(2)	5376(1)	40(1)

C(9)	9401(1)	3263(2)	6062(1)	39(1)
C(11)	4970(1)	3046(1)	4669(1)	33(1)
C(12)	4416(1)	3956(2)	4456(1)	42(1)
C(13)	4196(2)	4166(2)	3810(1)	51(1)
C(14)	4511(1)	3457(2)	3369(1)	45(1)
C(15)	5042(2)	2539(1)	3572(1)	44(1)
C(16)	5278(2)	2332(1)	4215(1)	41(1)
C(21)	10091(1)	3221(1)	5499(1)	36(1)
C(22)	9694(2)	3603(2)	4907(1)	56(1)
C(23)	10350(2)	3595(2)	4400(1)	62(1)
C(24)	11419(2)	3216(2)	4488(1)	58(1)
C(25)	11823(2)	2841(2)	5073(1)	66(1)
C(26)	11167(2)	2836(2)	5575(1)	52(1)
C(31)	9377(1)	2345(1)	7604(1)	29(1)
C(32)	10084(1)	3217(1)	7683(1)	39(1)
C(33)	11221(2)	3098(2)	7683(1)	50(1)
C(34)	11670(2)	2120(2)	7592(1)	56(1)
C(35)	10984(2)	1249(2)	7516(1)	56(1)
C(36)	9846(1)	1358(1)	7526(1)	40(1)
C(41)	7643(1)	3602(1)	8057(1)	30(1)
C(42)	8269(2)	3719(1)	8645(1)	39(1)
C(43)	8036(2)	4534(2)	9057(1)	52(1)
C(44)	7185(2)	5234(2)	8881(1)	54(1)
C(45)	6570(2)	5137(1)	8300(1)	47(1)
C(46)	6798(1)	4327(1)	7883(1)	36(1)
C(51)	7399(1)	1307(1)	7900(1)	28(1)
C(52)	6896(1)	509(1)	7517(1)	33(1)
C(53)	6551(1)	-419(1)	7789(1)	39(1)
C(54)	6715(2)	-564(1)	8437(1)	45(1)
C(55)	7213(2)	223(2)	8822(1)	49(1)
C(56)	7542(1)	1158(1)	8555(1)	40(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C41 H34 Cl Ni P.

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	7220	4067	5619	39
H(4)	9484	838	6085	49
H(5)	8688	-831	5936	60
H(6)	6793	-1023	5672	62
H(7)	5643	444	5495	51
H(8A)	4982	3471	5607	48
H(8B)	4742	2251	5493	48
H(9A)	9799	2888	6422	47
H(9B)	9323	4003	6189	47
H(12)	4184	4440	4754	51
H(13)	3830	4795	3675	61
H(14)	4365	3599	2931	54
H(15)	5246	2046	3270	53
H(16)	5651	1704	4347	49
H(22)	8967	3873	4844	67
H(23)	10062	3848	3998	75
H(24)	11869	3215	4149	70
H(25)	12555	2583	5135	79
H(26)	11456	2567	5973	63

H(32)	9783	3894	7737	46
H(33)	11690	3690	7746	60
H(34)	12442	2045	7582	67
H(35)	11291	577	7456	67
H(36)	9386	757	7480	48
H(42)	8852	3245	8765	47
H(43)	8458	4606	9454	62
H(44)	7024	5781	9160	65
H(45)	5992	5618	8182	56
H(46)	6380	4269	7484	44
H(52)	6791	599	7072	40
H(53)	6204	-950	7529	47
H(54)	6488	-1198	8619	54
H(55)	7328	122	9266	59
H(56)	7865	1697	8820	48

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C41 H34 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	25(1)	36(1)	20(1)	2(1)	4(1)	2(1)
Cl	27(1)	49(1)	26(1)	4(1)	6(1)	4(1)
P	25(1)	29(1)	21(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(1)	30(1)	47(1)	18(1)	3(1)	4(1)	4(1)
C(2)	37(1)	39(1)	23(1)	5(1)	9(1)	4(1)
C(3)	30(1)	43(1)	22(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(3A)	32(1)	41(1)	21(1)	-1(1)	6(1)	3(1)
C(4)	41(1)	49(1)	32(1)	-1(1)	4(1)	10(1)
C(5)	67(1)	41(1)	42(1)	-1(1)	8(1)	14(1)
C(6)	72(1)	40(1)	44(1)	-5(1)	10(1)	-9(1)
C(7)	46(1)	50(1)	32(1)	-6(1)	4(1)	-10(1)
C(7A)	33(1)	43(1)	20(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
C(8)	30(1)	65(1)	26(1)	5(1)	4(1)	8(1)
C(9)	34(1)	55(1)	30(1)	-4(1)	7(1)	-8(1)
C(11)	24(1)	51(1)	24(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(12)	44(1)	53(1)	29(1)	-5(1)	4(1)	11(1)
C(13)	55(1)	63(1)	34(1)	6(1)	1(1)	18(1)
C(14)	38(1)	74(1)	23(1)	1(1)	1(1)	3(1)
C(15)	39(1)	63(1)	30(1)	-12(1)	5(1)	3(1)
C(16)	38(1)	51(1)	33(1)	-1(1)	4(1)	8(1)
C(21)	34(1)	43(1)	31(1)	-4(1)	8(1)	-11(1)
C(22)	37(1)	94(2)	36(1)	7(1)	5(1)	-5(1)
C(23)	60(1)	97(2)	30(1)	4(1)	8(1)	-21(1)
C(24)	59(1)	71(1)	51(1)	-14(1)	31(1)	-18(1)
C(25)	49(1)	84(2)	69(2)	2(1)	26(1)	12(1)
C(26)	43(1)	68(1)	48(1)	9(1)	11(1)	6(1)
C(31)	27(1)	36(1)	24(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(32)	35(1)	39(1)	42(1)	-4(1)	6(1)	-5(1)
C(33)	35(1)	61(1)	55(1)	-11(1)	5(1)	-15(1)
C(34)	25(1)	74(1)	68(1)	-12(1)	3(1)	2(1)
C(35)	36(1)	53(1)	79(2)	-10(1)	6(1)	11(1)
C(36)	33(1)	38(1)	50(1)	-6(1)	4(1)	1(1)

C(41)	35(1)	29(1)	27(1)	-1(1)	9(1)	-2(1)
C(42)	48(1)	38(1)	32(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(43)	71(1)	53(1)	32(1)	-11(1)	6(1)	-8(1)
C(44)	78(1)	40(1)	48(1)	-14(1)	26(1)	-2(1)
C(45)	54(1)	36(1)	53(1)	1(1)	21(1)	7(1)
C(46)	39(1)	35(1)	37(1)	2(1)	11(1)	2(1)
C(51)	25(1)	32(1)	29(1)	4(1)	4(1)	1(1)
C(52)	32(1)	36(1)	31(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(53)	36(1)	36(1)	46(1)	-3(1)	6(1)	-5(1)
C(54)	43(1)	42(1)	50(1)	13(1)	8(1)	-9(1)
C(55)	57(1)	55(1)	35(1)	13(1)	0(1)	-13(1)
C(56)	44(1)	44(1)	31(1)	6(1)	-2(1)	-9(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C41 H34 Cl Ni P

Ni-C(2)	2.0649(15)	C(42)-C(43)	1.393(2)
Ni-C(3)	2.0906(15)	C(43)-C(44)	1.380(3)
Ni-C(1)	2.0915(15)	C(44)-C(45)	1.374(3)
Ni-Cl	2.1936(4)	C(45)-C(46)	1.393(2)
Ni-P	2.1955(4)	C(51)-C(56)	1.388(2)
Ni-C(7a)	2.3251(15)	C(51)-C(52)	1.393(2)
Ni-C(3a)	2.3413(14)	C(52)-C(53)	1.388(2)
P-C(31)	1.8205(16)	C(53)-C(54)	1.373(2)
P-C(51)	1.8292(15)	C(54)-C(55)	1.383(3)
P-C(41)	1.8319(15)	C(55)-C(56)	1.384(2)
C(1)-C(2)	1.411(2)	C(2)-NI-C(3)	40.03(6)
C(1)-C(7a)	1.471(2)	C(2)-NI-C(1)	39.68(6)
C(1)-C(8)	1.501(2)	C(3)-NI-C(1)	66.96(6)
C(2)-C(3)	1.423(2)	C(2)-NI-CL	121.52(5)
C(3)-C(3a)	1.462(2)	C(3)-NI-CL	159.68(5)
C(3)-C(9)	1.501(2)	C(1)-NI-CL	92.92(5)
C(3a)-C(4)	1.399(2)	C(2)-NI-P	138.50(5)
C(3a)-C(7a)	1.421(2)	C(3)-NI-P	107.22(5)
C(4)-C(5)	1.382(3)	C(1)-NI-P	172.12(4)
C(5)-C(6)	1.393(3)	CL-NI-P	93.075(16)
C(6)-C(7)	1.383(3)	C(2)-NI-C(7A)	63.62(6)
C(7)-C(7a)	1.392(2)	C(3)-NI-C(7A)	63.40(6)
C(8)-C(11)	1.512(2)	C(1)-NI-C(7A)	38.46(6)
C(9)-C(21)	1.518(2)	CL-NI-C(7A)	102.92(4)
C(11)-C(12)	1.383(2)	P-NI-C(7A)	134.71(4)
C(11)-C(16)	1.392(2)	C(2)-NI-C(3A)	63.26(6)
C(12)-C(13)	1.386(2)	C(3)-NI-C(3A)	37.99(6)
C(13)-C(14)	1.371(3)	C(1)-NI-C(3A)	63.16(6)
C(14)-C(15)	1.374(3)	CL-NI-C(3A)	135.72(4)
C(15)-C(16)	1.383(3)	P-NI-C(3A)	108.96(4)
C(21)-C(22)	1.379(2)	C(7A)-NI-C(3A)	35.46(5)
C(21)-C(26)	1.382(3)	C(31)-P-C(51)	102.59(7)
C(22)-C(23)	1.391(3)	C(31)-P-C(41)	103.38(7)
C(23)-C(24)	1.373(3)	C(51)-P-C(41)	106.36(7)
C(24)-C(25)	1.365(3)	C(31)-P-NI	117.81(5)
C(25)-C(26)	1.383(3)	C(51)-P-NI	109.22(5)
C(31)-C(36)	1.387(2)	C(41)-P-NI	116.11(5)
C(31)-C(32)	1.393(2)	C(2)-C(1)-C(7A)	107.49(13)
C(32)-C(33)	1.382(2)	C(2)-C(1)-C(8)	126.64(15)
C(33)-C(34)	1.369(3)	C(7A)-C(1)-C(8)	125.55(15)
C(34)-C(35)	1.377(3)	C(2)-C(1)-NI	69.15(9)
C(35)-C(36)	1.385(2)	C(7A)-C(1)-NI	79.39(9)
C(41)-C(46)	1.393(2)	C(8)-C(1)-NI	122.22(11)
C(41)-C(42)	1.395(2)	C(1)-C(2)-C(3)	109.01(14)

C(1)-C(2)-NI	71.17(9)	C(22)-C(21)-C(26)	117.90(16)
C(3)-C(2)-NI	70.96(8)	C(22)-C(21)-C(9)	121.77(16)
C(2)-C(3)-C(3A)	107.27(13)	C(26)-C(21)-C(9)	120.26(16)
C(2)-C(3)-C(9)	126.21(15)	C(21)-C(22)-C(23)	121.23(19)
C(3A)-C(3)-C(9)	124.73(14)	C(24)-C(23)-C(22)	119.87(19)
C(2)-C(3)-NI	69.01(8)	C(25)-C(24)-C(23)	119.39(18)
C(3A)-C(3)-NI	80.34(9)	C(24)-C(25)-C(26)	120.8(2)
C(9)-C(3)-NI	128.19(11)	C(21)-C(26)-C(25)	120.8(2)
C(4)-C(3A)-C(7A)	120.16(15)	C(36)-C(31)-C(32)	118.22(15)
C(4)-C(3A)-C(3)	132.05(15)	C(36)-C(31)-P	120.14(12)
C(7A)-C(3A)-C(3)	107.76(13)	C(32)-C(31)-P	121.31(12)
C(4)-C(3A)-NI	130.75(11)	C(33)-C(32)-C(31)	120.73(16)
C(7A)-C(3A)-NI	71.65(8)	C(34)-C(33)-C(32)	120.35(17)
C(3)-C(3A)-NI	61.67(8)	C(33)-C(34)-C(35)	119.74(17)
C(5)-C(4)-C(3A)	118.39(16)	C(34)-C(35)-C(36)	120.35(18)
C(4)-C(5)-C(6)	121.16(17)	C(35)-C(36)-C(31)	120.59(16)
C(7)-C(6)-C(5)	121.44(17)	C(46)-C(41)-C(42)	118.91(14)
C(6)-C(7)-C(7A)	118.32(17)	C(46)-C(41)-P	119.11(12)
C(7)-C(7A)-C(3A)	120.41(15)	C(42)-C(41)-P	121.95(12)
C(7)-C(7A)-C(1)	132.03(15)	C(43)-C(42)-C(41)	120.43(17)
C(3A)-C(7A)-C(1)	107.39(13)	C(44)-C(43)-C(42)	119.81(18)
C(7)-C(7A)-NI	127.01(11)	C(45)-C(44)-C(43)	120.40(16)
C(3A)-C(7A)-NI	72.89(8)	C(44)-C(45)-C(46)	120.28(17)
C(1)-C(7A)-NI	62.15(8)	C(45)-C(46)-C(41)	120.15(16)
C(1)-C(8)-C(11)	114.19(13)	C(56)-C(51)-C(52)	118.91(14)
C(3)-C(9)-C(21)	113.68(13)	C(56)-C(51)-P	122.36(12)
C(12)-C(11)-C(16)	118.06(15)	C(52)-C(51)-P	118.72(11)
C(12)-C(11)-C(8)	119.82(15)	C(53)-C(52)-C(51)	120.21(15)
C(16)-C(11)-C(8)	122.11(15)	C(54)-C(53)-C(52)	120.37(16)
C(11)-C(12)-C(13)	121.18(16)	C(53)-C(54)-C(55)	119.90(16)
C(14)-C(13)-C(12)	120.05(17)	C(54)-C(55)-C(56)	120.11(17)
C(13)-C(14)-C(15)	119.61(16)	C(55)-C(56)-C(51)	120.49(16)
C(14)-C(15)-C(16)	120.59(16)		
C(15)-C(16)-C(11)	120.49(16)		

Calculs des Plans pour le (1,3-Bz₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl {A(Bz₂)Cl}

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

Paramètres HA et FA :

$$- 3.6353 (0.0088) x - 0.5003 (0.0129) y + 20.6071 (0.0034) z = 9.0660 (0.0088)$$

*	-0.0055 (0.0005)	C1
*	0.0056 (0.0005)	C3
*	-0.0090 (0.0009)	C3A
*	0.0090 (0.0009)	C7A
	-0.0210 (0.0029)	C8
	-0.1548 (0.0029)	C9

Rms deviation of fitted atoms = 0.0075

- 3.8695 (0.0104) x + 1.7427 (0.0270) y + 20.3201 (0.0081) z = 9.3332
(0.0107)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 10.28 (0.07)

* 0.0000 (0.0000) C1
* 0.0000 (0.0000) C2
* 0.0000 (0.0000) C3
1.7123 (0.0016) Ni
-0.2611 (0.0040) C3A
-0.2380 (0.0041) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

- 3.2549 (0.0078) x + 0.0873 (0.0088) y + 20.7550 (0.0025) z = 9.5332
(0.0074)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 8.19 (0.07)

* 0.0134 (0.0010) C3A
* 0.0060 (0.0012) C4
* -0.0164 (0.0013) C5
* 0.0072 (0.0013) C6
* 0.0124 (0.0012) C7
* -0.0226 (0.0011) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0141

Autres :

- 0.4448 (0.0021) x + 12.5792 (0.0004) y + 1.9334 (0.0046) z = 4.2518
(0.0028)

* 0.0000 (0.0000) P
* 0.0000 (0.0000) Ni
* 0.0000 (0.0000) Cl

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

- 3.6956 (0.0088) x + 0.0902 (0.0088) y + 20.6008 (0.0034) z = 9.1292
(0.0087)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 84.11 (0.04)

* 0.0426 (0.0009) C1
* -0.0606 (0.0009) C2
* 0.0534 (0.0009) C3
* -0.0266 (0.0009) C3A
* -0.0088 (0.0009) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0427

Annexe B

Données Cristallographiques pour le (1,3-Bz₂-Ind)Ni(PPh₃)Me {A(Bz₂)Me}
(Structure résolue avec l'aide de Francine Bélanger-Gariépy)

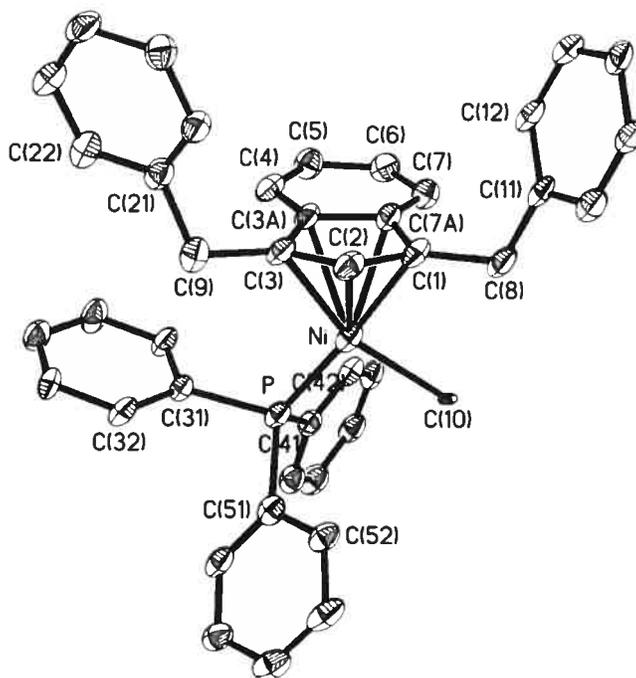
Table 1. Crystal data and structure refinement for C₄₂ H₃₇ Ni P.

Identification code	sylvn8	
Empirical formula	C ₄₂ H ₃₇ Ni P	
Formula weight	631.41	
Temperature	100(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 12.296(2) Å	α = 90°
	b = 12.346(3) Å	β = 96.385(10)°
	c = 21.013(4) Å	γ = 90°
Volume	3169.9(11)Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.323 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.570 mm ⁻¹	
F(000)	1328	
Crystal size	0.36 x 0.30 x 0.11 mm	
Theta range for data collection	3.62 to 72.06°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 15, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	25801	
Independent reflections	6198 [R _{int} = 0.092]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.841 and 0.532	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6198 / 0 / 398	
Goodness-of-fit on F ²	0.882	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.1055, wR ₂ = 0.2492	

R indices (all data)

 $R_1 = 0.1976$, $wR_2 = 0.2945$

Largest diff. peak and hole

1.351 and $-1.489 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 

ORTEP view of the C₄₂ H₃₇ Ni P compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₄₂ H₃₇ Ni P.

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

	x	y	z	U_{eq}
Ni	2886 (1)	2400 (1)	3428 (1)	44 (1)
P	2103 (2)	2538 (2)	2467 (1)	41 (1)
C(10)	4470 (4)	2505 (4)	3118 (2)	14 (1)
C(1)	3536 (6)	2381 (6)	4370 (4)	44 (2)
C(2)	2659 (6)	1640 (6)	4278 (3)	45 (2)
C(3)	1693 (7)	2202 (6)	4067 (4)	44 (2)
C(3A)	1929 (6)	3359 (6)	4130 (3)	41 (2)
C(4)	1287 (7)	4279 (6)	4043 (3)	49 (2)
C(5)	1753 (7)	5282 (7)	4123 (4)	51 (2)
C(6)	2900 (7)	5382 (7)	4286 (4)	52 (2)
C(7)	3556 (7)	4477 (6)	4380 (3)	48 (2)
C(7A)	3079 (6)	3448 (7)	4331 (3)	44 (2)
C(8)	4716 (6)	2097 (6)	4601 (4)	49 (2)
C(9)	547 (6)	1726 (7)	3933 (4)	54 (2)
C(11)	4987 (6)	1955 (6)	5315 (4)	44 (2)
C(12)	4655 (6)	2696 (7)	5741 (4)	52 (2)

C(13)	4914 (7)	2561 (7)	6387 (4)	57 (2)
C(14)	5495 (6)	1647 (7)	6617 (4)	55 (2)
C(15)	5814 (6)	911 (7)	6192 (4)	54 (2)
C(16)	5579 (6)	1064 (6)	5540 (4)	48 (2)
C(21)	-117 (7)	1764 (6)	4510 (4)	47 (2)
C(22)	-1211 (7)	2148 (7)	4418 (5)	58 (2)
C(23)	-1828 (7)	2111 (7)	4928 (4)	59 (2)
C(24)	-1418 (7)	1745 (7)	5518 (4)	61 (3)
C(25)	-314 (7)	1356 (7)	5601 (4)	55 (2)
C(26)	298 (7)	1379 (6)	5090 (4)	49 (2)
C(31)	625 (6)	2729 (6)	2373 (3)	36 (2)
C(32)	-86 (6)	1845 (6)	2277 (4)	45 (2)
C(33)	-1213 (6)	2009 (7)	2271 (4)	51 (2)
C(34)	-1637 (7)	3001 (7)	2361 (4)	56 (2)
C(35)	-953 (7)	3886 (7)	2439 (4)	63 (3)
C(36)	178 (6)	3740 (6)	2444 (4)	50 (2)
C(41)	2591 (6)	3752 (6)	2085 (4)	43 (2)
C(42)	3049 (6)	4587 (6)	2457 (4)	45 (2)
C(43)	3409 (6)	5538 (6)	2201 (4)	49 (2)
C(44)	3282 (6)	5677 (7)	1538 (4)	54 (2)
C(45)	2840 (7)	4845 (7)	1153 (4)	58 (2)
C(46)	2499 (6)	3888 (6)	1424 (4)	49 (2)
C(51)	2301 (6)	1415 (5)	1932 (4)	40 (2)
C(52)	3114 (6)	654 (6)	2108 (4)	46 (2)
C(53)	3350 (8)	-184 (6)	1702 (5)	58 (3)
C(54)	2766 (7)	-256 (6)	1100 (4)	57 (2)
C(55)	1926 (7)	470 (6)	907 (4)	51 (2)
C(56)	1717 (7)	1299 (6)	1318 (4)	48 (2)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C42 H37 Ni P.

	x	y	z	U _{eq}
H(10A)	4865	3119	3330	21
H(10B)	4402	2611	2653	21
H(10C)	4874	1834	3228	21
H(2)	2714	880	4348	54
H(4)	521	4213	3927	59
H(5)	1309	5913	4070	61
H(6)	3220	6081	4330	63
H(7)	4325	4552	4477	57
H(8A)	4902	1416	4388	59
H(8B)	5192	2674	4457	59
H(9A)	609	963	3796	65
H(9B)	144	2128	3573	65
H(12)	4242	3309	5585	63
H(13)	4698	3088	6677	68
H(14)	5666	1538	7064	66
H(15)	6203	282	6347	65
H(16)	5826	556	5249	58
H(22)	-1512	2425	4014	70
H(23)	-2567	2350	4865	71
H(24)	-1853	1747	5865	73
H(25)	-7	1085	6005	67
H(26)	1029	1117	5145	59

H(32)	193	1139	2216	54
H(33)	-1693	1407	2202	61
H(34)	-2403	3087	2369	67
H(35)	-1246	4589	2490	75
H(36)	647	4353	2498	60
H(42)	3122	4507	2910	54
H(43)	3738	6089	2473	59
H(44)	3496	6336	1354	65
H(45)	2768	4924	701	70
H(46)	2199	3322	1152	58
H(52)	3520	707	2519	55
H(53)	3904	-698	1835	70
H(54)	2941	-809	814	69
H(55)	1506	396	502	61
H(56)	1160	1809	1183	58

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C42 H37 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	32(1)	50(1)	53(1)	1(1)	17(1)	1(1)
P	33(1)	44(1)	49(1)	0(1)	16(1)	0(1)
C(10)	20(3)	17(3)	5(2)	1(2)	1(2)	11(2)
C(1)	34(4)	51(5)	50(5)	7(4)	20(4)	4(4)
C(2)	42(5)	50(5)	43(5)	7(4)	12(4)	13(4)
C(3)	36(4)	45(5)	54(5)	-4(3)	21(4)	0(3)
C(3A)	29(4)	48(5)	47(5)	-7(3)	16(3)	-6(3)
C(4)	40(5)	58(5)	52(5)	1(4)	19(4)	8(4)
C(5)	46(5)	45(5)	63(6)	2(4)	9(4)	1(4)
C(6)	53(6)	44(5)	62(6)	-8(4)	17(4)	-10(4)
C(7)	41(5)	50(5)	53(5)	2(4)	10(4)	-3(4)
C(7A)	31(4)	58(5)	44(5)	0(4)	11(3)	2(4)
C(8)	32(5)	52(5)	67(6)	-8(4)	23(4)	-2(4)
C(9)	40(5)	56(6)	67(6)	2(4)	9(4)	-2(4)
C(11)	24(4)	52(5)	61(5)	0(4)	21(4)	0(4)
C(12)	30(4)	62(6)	68(6)	-3(4)	22(4)	7(4)
C(13)	36(5)	82(7)	56(5)	-4(5)	21(4)	6(5)
C(14)	26(4)	86(7)	55(5)	6(5)	13(4)	-1(4)
C(15)	34(5)	77(7)	53(5)	1(4)	14(4)	14(4)
C(16)	36(5)	48(5)	62(6)	-5(4)	16(4)	1(4)
C(21)	40(5)	44(5)	59(5)	-3(4)	14(4)	-5(4)
C(22)	43(5)	55(5)	77(6)	2(4)	15(5)	1(4)
C(23)	47(6)	66(6)	69(6)	1(5)	25(5)	2(4)
C(24)	57(6)	63(6)	70(6)	-17(5)	37(5)	-19(5)
C(25)	48(6)	56(6)	63(6)	-5(4)	10(4)	-13(4)
C(26)	38(5)	55(5)	55(5)	-3(4)	12(4)	-4(4)
C(31)	29(4)	38(4)	44(4)	1(3)	11(3)	1(3)
C(32)	36(5)	43(5)	60(5)	3(4)	19(4)	8(4)
C(33)	26(4)	65(6)	63(6)	-2(4)	14(4)	-8(4)
C(34)	35(5)	55(6)	77(6)	-13(5)	10(4)	9(4)
C(35)	35(5)	49(6)	105(7)	-14(5)	11(5)	11(4)
C(36)	34(5)	46(5)	73(6)	-7(4)	21(4)	4(4)

C(41)	31(4)	42(5)	57(5)	-9(4)	10(4)	3(3)
C(42)	33(4)	48(5)	56(5)	9(4)	13(4)	8(4)
C(43)	30(5)	49(5)	71(6)	2(4)	16(4)	-5(4)
C(44)	40(5)	46(5)	80(7)	-1(4)	27(5)	-6(4)
C(45)	52(6)	53(6)	73(6)	6(4)	24(5)	-3(4)
C(46)	39(5)	44(5)	66(6)	-2(4)	14(4)	-8(4)
C(51)	38(5)	30(4)	54(5)	6(3)	15(4)	-5(3)
C(52)	44(5)	42(5)	56(5)	4(4)	23(4)	-4(4)
C(53)	58(6)	38(5)	85(7)	4(4)	42(5)	4(4)
C(54)	67(7)	37(5)	72(7)	1(4)	31(5)	1(4)
C(55)	46(5)	42(5)	68(6)	-8(4)	25(4)	-10(4)
C(56)	35(5)	42(5)	72(6)	1(4)	25(4)	0(4)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C42 H37 Ni P

Ni-C(1)	2.051(8)	C(42)-C(43)	1.385(10)
Ni-C(2)	2.065(7)	C(43)-C(44)	1.396(10)
Ni-C(3)	2.110(7)	C(44)-C(45)	1.381(11)
Ni-C(10)	2.126(5)	C(45)-C(46)	1.395(10)
Ni-P	2.144(2)	C(51)-C(52)	1.391(10)
Ni-C(7a)	2.287(8)	C(51)-C(56)	1.413(10)
Ni-C(3a)	2.312(7)	C(52)-C(53)	1.393(10)
P-C(51)	1.819(7)	C(53)-C(54)	1.387(11)
P-C(31)	1.821(7)	C(54)-C(55)	1.392(11)
P-C(41)	1.833(8)	C(55)-C(56)	1.381(10)
C(1)-C(2)	1.411(10)	C(1)-NI-C(2)	40.1(3)
C(1)-C(7a)	1.43(1)	C(1)-NI-C(3)	66.9(3)
C(1)-C(8)	1.519(10)	C(2)-NI-C(3)	39.3(3)
C(2)-C(3)	1.405(10)	C(1)-NI-C(10)	91.4(2)
C(3)-C(3a)	1.46(1)	C(2)-NI-C(10)	120.6(3)
C(3)-C(9)	1.523(10)	C(3)-NI-C(10)	158.1(3)
C(3a)-C(4)	1.384(10)	C(1)-NI-P	174.6(2)
C(3a)-C(7a)	1.434(10)	C(2)-NI-P	139.6(2)
C(4)-C(5)	1.368(10)	C(3)-NI-P	109.7(2)
C(5)-C(6)	1.419(11)	C(10)-NI-P	92.16(14)
C(6)-C(7)	1.379(10)	C(1)-NI-C(7A)	38.0(3)
C(7)-C(7a)	1.398(10)	C(2)-NI-C(7A)	63.3(3)
C(8)-C(11)	1.512(10)	C(3)-NI-C(7A)	63.4(3)
C(9)-C(21)	1.536(10)	C(10)-NI-C(7A)	101.9(2)
C(11)-C(12)	1.372(10)	P-NI-C(7A)	136.9(2)
C(11)-C(16)	1.373(10)	C(1)-NI-C(3A)	64.0(3)
C(12)-C(13)	1.369(11)	C(2)-NI-C(3A)	63.5(3)
C(13)-C(14)	1.393(11)	C(3)-NI-C(3A)	38.2(3)
C(14)-C(15)	1.361(10)	C(10)-NI-C(3A)	135.5(2)
C(15)-C(16)	1.381(10)	P-NI-C(3A)	110.7(2)
C(21)-C(26)	1.354(10)	C(7A)-NI-C(3A)	36.3(2)
C(21)-C(22)	1.419(11)	C(51)-P-C(31)	103.4(3)
C(22)-C(23)	1.382(10)	C(51)-P-C(41)	106.2(3)
C(23)-C(24)	1.363(11)	C(31)-P-C(41)	102.6(3)
C(24)-C(25)	1.432(11)	C(51)-P-NI	116.4(3)
C(25)-C(26)	1.38(1)	C(31)-P-NI	116.8(2)
C(31)-C(36)	1.379(9)	C(41)-P-NI	110.1(3)
C(31)-C(32)	1.40(1)	C(2)-C(1)-C(7A)	107.5(7)
C(32)-C(33)	1.399(10)	C(2)-C(1)-C(8)	125.6(7)
C(33)-C(34)	1.353(11)	C(7A)-C(1)-C(8)	125.9(7)
C(34)-C(35)	1.377(11)	C(2)-C(1)-NI	70.5(5)
C(35)-C(36)	1.401(10)	C(7A)-C(1)-NI	80.0(5)
C(41)-C(42)	1.376(10)	C(8)-C(1)-NI	124.5(5)
C(41)-C(46)	1.392(10)	C(3)-C(2)-C(1)	109.2(7)

C(3) -C(2) -NI	72.1(4)	C(26) -C(21) -C(9)	121.3(8)
C(1) -C(2) -NI	69.4(4)	C(22) -C(21) -C(9)	118.8(8)
C(2) -C(3) -C(3A)	107.6(7)	C(23) -C(22) -C(21)	118.5(9)
C(2) -C(3) -C(9)	126.9(7)	C(24) -C(23) -C(22)	122.5(9)
C(3A) -C(3) -C(9)	124.4(7)	C(23) -C(24) -C(25)	118.2(8)
C(2) -C(3) -NI	68.6(4)	C(26) -C(25) -C(24)	119.4(8)
C(3A) -C(3) -NI	78.4(4)	C(21) -C(26) -C(25)	121.6(8)
C(9) -C(3) -NI	128.4(5)	C(36) -C(31) -C(32)	118.1(7)
C(4) -C(3A) -C(7A)	120.4(7)	C(36) -C(31) -P	120.7(6)
C(4) -C(3A) -C(3)	133.3(7)	C(32) -C(31) -P	121.0(5)
C(7A) -C(3A) -C(3)	106.3(7)	C(33) -C(32) -C(31)	119.4(7)
C(4) -C(3A) -NI	131.2(5)	C(34) -C(33) -C(32)	121.8(8)
C(7A) -C(3A) -NI	70.9(4)	C(33) -C(34) -C(35)	119.7(8)
C(3) -C(3A) -NI	63.4(4)	C(34) -C(35) -C(36)	119.4(8)
C(5) -C(4) -C(3A)	120.1(8)	C(31) -C(36) -C(35)	121.5(8)
C(4) -C(5) -C(6)	120.0(8)	C(42) -C(41) -C(46)	117.4(7)
C(7) -C(6) -C(5)	121.0(8)	C(42) -C(41) -P	119.8(6)
C(6) -C(7) -C(7A)	119.4(8)	C(46) -C(41) -P	122.8(6)
C(7) -C(7A) -C(1)	132.3(8)	C(41) -C(42) -C(43)	122.8(8)
C(7) -C(7A) -C(3A)	118.9(7)	C(42) -C(43) -C(44)	119.2(8)
C(1) -C(7A) -C(3A)	108.3(7)	C(45) -C(44) -C(43)	119.1(8)
C(7) -C(7A) -NI	125.4(5)	C(44) -C(45) -C(46)	120.5(9)
C(1) -C(7A) -NI	62.0(4)	C(41) -C(46) -C(45)	120.9(8)
C(3A) -C(7A) -NI	72.8(4)	C(52) -C(51) -C(56)	116.9(7)
C(11) -C(8) -C(1)	116.2(6)	C(52) -C(51) -P	119.5(6)
C(3) -C(9) -C(21)	113.8(7)	C(56) -C(51) -P	123.5(6)
C(12) -C(11) -C(16)	119.6(8)	C(51) -C(52) -C(53)	122.1(8)
C(12) -C(11) -C(8)	121.4(8)	C(54) -C(53) -C(52)	119.0(9)
C(16) -C(11) -C(8)	119.0(7)	C(53) -C(54) -C(55)	121.1(8)
C(13) -C(12) -C(11)	120.8(8)	C(56) -C(55) -C(54)	118.7(9)
C(12) -C(13) -C(14)	119.8(8)	C(55) -C(56) -C(51)	122.3(8)
C(15) -C(14) -C(13)	119.1(8)		
C(14) -C(15) -C(16)	121.0(8)		
C(11) -C(16) -C(15)	119.7(7)		
C(26) -C(21) -C(22)	119.8(8)		

Calculs des Plans pour le (1,3-Bz₂-Ind)Ni(PPh₃)Me {A(Bz₂)Me}

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

Paramètres HA et FA :

$$- 3.4142 (0.0441) x - 0.5601 (0.0619) y + 20.6877 (0.0146) z = 7.7063 (0.0257)$$

*	-0.0060 (0.0027)	C1
*	0.0058 (0.0026)	C3
*	-0.0094 (0.0042)	C3A
*	0.0096 (0.0042)	C7A
	0.0838 (0.0142)	C8
	0.1461 (0.0146)	C9

Rms deviation of fitted atoms = 0.0079

- 3.5292 (0.0514) x + 1.6308 (0.1309) y + 20.4833 (0.0371) z = 8.0920
(0.0237)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 10.21 (0.33)

* 0.0000 (0.0000) C1
* 0.0000 (0.0000) C2
* 0.0000 (0.0000) C3
-1.6978 (0.0081) Ni
0.2342 (0.0200) C3A
0.2553 (0.0198) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

- 3.1583 (0.0337) x - 0.0073 (0.0355) y + 20.7819 (0.0098) z = 7.9938
(0.0194)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 7.87 (0.30)

* -0.0229 (0.0050) C3A
* -0.0017 (0.0051) C4
* 0.0169 (0.0055) C5
* -0.0070 (0.0055) C6
* -0.0177 (0.0051) C7
* 0.0323 (0.0051) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0192

Autres :

- 0.4064 (0.0279) x + 12.2812 (0.0035) y + 2.0927 (0.0322) z = 3.5478
(0.0074)

* 0.0000 (0.0000) Ni
* 0.0000 (0.0000) C10
* 0.0000 (0.0000) P

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

- 3.4682 (0.0439) x + 0.0164 (0.0415) y + 20.6936 (0.0143) z = 7.8740
(0.0208)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 84.07 (0.22)

* -0.0529 (0.0046) C1
* 0.0595 (0.0047) C2
* -0.0417 (0.0045) C3
* 0.0086 (0.0044) C3A
* 0.0265 (0.0044) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0421

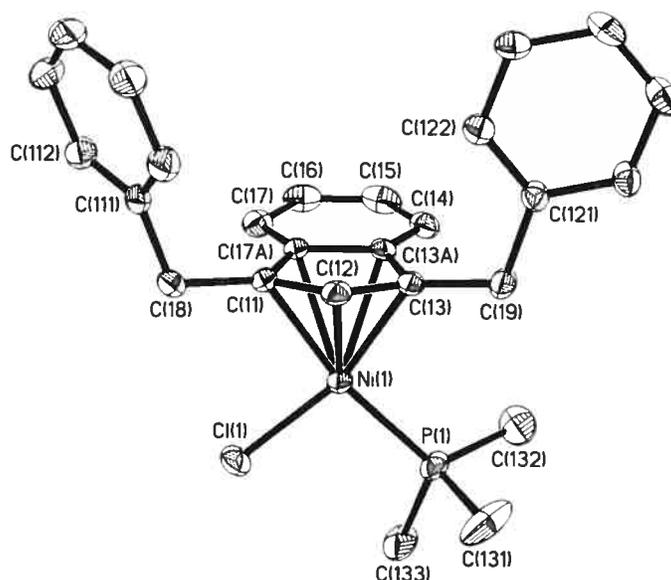
Annexe C

Données Cristallographiques pour le (1,3-Bz₂-Ind)Ni(PMe₃)Cl {M(Bz₂)Cl}
(Structure résolue avec l'aide de Michel Simard et de Christine Sui-Seng)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₆ H₂₈ Cl Ni P.

Identification code	sylvn2	
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₈ Cl Ni P	
Formula weight	465.62	
Temperature	220(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna21	
Unit cell dimensions	a = 21.9409(8) Å	α = 90°
	b = 13.9443(5) Å	β = 90°
	c = 15.3454(6) Å	γ = 90°
Volume	4694.9(3)Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.317 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.937 mm ⁻¹	
F(000)	1952	
Crystal size	0.66 x 0.38 x 0.26 mm	
Theta range for data collection	3.76 to 72.86°	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 27, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	28177	
Independent reflections	7666 [R _{int} = 0.070]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.466 and 0.166	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7666 / 1 / 529	
Goodness-of-fit on F ²	1.037	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0633, wR ₂ = 0.1600	

R indices (all data)	$R_1 = 0.0660$, $wR_2 = 0.1626$
Absolute structure parameter	0.02 (2)
Largest diff. peak and hole	1.257 and $-0.679 \text{ e}/\text{\AA}^3$



ORTEP view of the C₂₆ H₂₈ Cl Ni P compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₂₆ H₂₈ Cl 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)	2204 (1)	5531 (1)	4837 (1)	32 (1)
Ni (2)	84 (1)	10571 (1)	2616 (1)	29 (1)
Cl (1)	3154 (1)	5977 (1)	4868 (1)	50 (1)
Cl (2)	-870 (1)	11022 (1)	2596 (1)	48 (1)
P (1)	1811 (1)	6917 (1)	5155 (1)	44 (1)
P (2)	490 (1)	11979 (1)	2396 (1)	34 (1)
C (11)	2404 (2)	4073 (3)	4546 (3)	31 (1)
C (12)	1955 (2)	4179 (3)	5203 (3)	34 (1)
C (13)	1446 (2)	4664 (3)	4847 (3)	36 (1)
C (13A)	1529 (2)	4704 (3)	3907 (3)	33 (1)
C (14)	1159 (2)	5026 (3)	3239 (4)	47 (1)
C (15)	1380 (3)	4967 (4)	2387 (3)	57 (1)
C (16)	1958 (3)	4618 (4)	2203 (3)	54 (1)
C (17)	2344 (2)	4324 (3)	2876 (3)	43 (1)
C (17A)	2128 (2)	4346 (3)	3733 (3)	31 (1)
C (18)	3012 (2)	3594 (3)	4646 (3)	41 (1)
C (19)	851 (2)	4812 (3)	5319 (4)	49 (1)

C(111)	2966(2)	2533(3)	4513(3)	38(1)
C(112)	3239(2)	2095(4)	3807(3)	46(1)
C(113)	3210(3)	1107(4)	3712(4)	56(1)
C(114)	2911(3)	547(3)	4301(5)	61(2)
C(115)	2637(2)	971(4)	4999(4)	55(1)
C(116)	2660(2)	1956(3)	5110(4)	47(1)
C(121)	424(2)	3965(3)	5250(3)	36(1)
C(122)	614(2)	3032(3)	5085(4)	44(1)
C(123)	202(2)	2286(3)	5038(3)	47(1)
C(124)	-411(2)	2453(4)	5183(4)	50(1)
C(125)	-608(2)	3355(4)	5364(4)	52(1)
C(126)	-199(2)	4115(3)	5398(3)	42(1)
C(131)	1625(5)	7014(5)	6293(5)	98(3)
C(132)	1109(3)	7274(4)	4604(6)	80(2)
C(133)	2296(3)	7959(3)	4966(6)	71(2)
C(21)	-120(2)	9114(3)	2896(3)	31(1)
C(22)	315(2)	9210(3)	2218(3)	30(1)
C(23)	834(2)	9694(3)	2546(3)	31(1)
C(23A)	773(2)	9727(3)	3498(2)	29(1)
C(24)	1171(2)	10020(3)	4153(3)	37(1)
C(25)	979(2)	9950(3)	5010(3)	43(1)
C(26)	391(2)	9648(3)	5214(3)	43(1)
C(27)	-17(2)	9391(3)	4566(3)	38(1)
C(27A)	180(2)	9393(2)	3708(3)	30(1)
C(28)	-724(2)	8631(3)	2844(3)	36(1)
C(29)	1419(2)	9810(3)	2048(3)	40(1)
C(211)	-658(2)	7574(3)	3071(3)	33(1)
C(212)	-854(2)	7227(3)	3875(3)	38(1)
C(213)	-786(2)	6266(3)	4083(3)	45(1)
C(214)	-528(2)	5648(3)	3503(3)	45(1)
C(215)	-339(2)	5970(3)	2700(3)	44(1)
C(216)	-395(2)	6928(3)	2492(3)	38(1)
C(221)	1859(2)	8998(3)	2237(3)	34(1)
C(222)	1681(2)	8058(3)	2284(4)	54(1)
C(223)	2098(3)	7330(4)	2472(5)	67(2)
C(224)	2701(2)	7554(4)	2605(4)	57(1)
C(225)	2881(2)	8485(5)	2558(4)	58(1)
C(226)	2475(2)	9201(4)	2384(3)	45(1)
C(231)	663(3)	12252(4)	1275(3)	57(1)
C(232)	1204(2)	12242(3)	2940(4)	50(1)
C(233)	6(2)	12988(3)	2710(4)	51(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C26 H28 Cl Ni P.

	x	y	z	U_{eq}
H(12)	1990	3963	5781	41
H(14)	770	5278	3355	56
H(15)	1129	5169	1925	68
H(16)	2091	4580	1622	65
H(17)	2743	4115	2755	51
H(18A)	3298	3864	4221	49
H(18B)	3172	3724	5230	49
H(19A)	648	5380	5080	58
H(19B)	936	4937	5936	58

H(112)	3445	2468	3390	55
H(113)	3400	817	3231	68
H(114)	2894	-122	4228	73
H(115)	2431	590	5409	66
H(116)	2467	2237	5594	57
H(122)	1031	2907	5004	53
H(123)	338	1664	4907	56
H(124)	-691	1943	5157	60
H(125)	-1025	3466	5467	63
H(126)	-341	4736	5521	50
H(13G)	1996	6986	6635	147
H(13H)	1359	6489	6458	147
H(13I)	1420	7619	6399	147
H(13D)	815	6755	4636	121
H(13E)	1196	7418	3999	121
H(13F)	943	7839	4886	121
H(13A)	2093	8531	5178	107
H(13B)	2374	8024	4347	107
H(13C)	2679	7876	5273	107
H(22)	266	8988	1644	36
H(24)	1560	10259	4017	45
H(25)	1250	10110	5461	52
H(26)	270	9619	5801	52
H(27)	-420	9219	4705	45
H(28A)	-889	8696	2254	43
H(28B)	-1008	8937	3251	43
H(29A)	1609	10421	2207	48
H(29B)	1330	9825	1423	48
H(212)	-1033	7648	4279	46
H(213)	-920	6039	4627	54
H(214)	-478	4999	3653	54
H(215)	-173	5539	2294	53
H(216)	-253	7148	1950	46
H(222)	1270	7899	2188	65
H(223)	1967	6690	2507	80
H(224)	2986	7069	2728	68
H(225)	3294	8639	2647	70
H(226)	2611	9840	2362	54
H(23G)	811	12905	1233	86
H(23H)	297	12183	925	86
H(23I)	973	11814	1064	86
H(23D)	1536	11934	2630	75
H(23E)	1189	12003	3533	75
H(23F)	1269	12930	2948	75
H(23A)	235	13581	2655	77
H(23B)	-124	12909	3310	77
H(23C)	-348	13011	2333	77

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C26 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 (1)	30 (1)	23 (1)	42 (1)	-3 (1)	4 (1)	-3 (1)
Ni (2)	28 (1)	21 (1)	37 (1)	2 (1)	3 (1)	2 (1)
Cl (1)	34 (1)	39 (1)	79 (1)	-1 (1)	-3 (1)	-9 (1)
Cl (2)	32 (1)	37 (1)	74 (1)	10 (1)	7 (1)	10 (1)
P (1)	46 (1)	25 (1)	63 (1)	-6 (1)	13 (1)	1 (1)
P (2)	39 (1)	22 (1)	40 (1)	0 (1)	3 (1)	-2 (1)
C (11)	30 (2)	22 (2)	41 (2)	-4 (2)	1 (2)	1 (2)
C (12)	38 (2)	23 (2)	42 (2)	0 (2)	4 (2)	-7 (2)
C (13)	31 (2)	25 (2)	53 (2)	-6 (2)	9 (2)	-8 (2)
C (13A)	28 (2)	20 (2)	52 (2)	-1 (2)	-1 (2)	-5 (2)
C (14)	36 (2)	31 (2)	73 (3)	2 (2)	-17 (2)	1 (2)
C (15)	70 (3)	47 (3)	53 (3)	14 (2)	-26 (3)	-12 (3)
C (16)	75 (4)	49 (3)	38 (2)	1 (2)	-2 (2)	-14 (3)
C (17)	46 (2)	38 (2)	44 (2)	1 (2)	9 (2)	-7 (2)
C (17A)	29 (2)	21 (2)	42 (2)	-5 (2)	1 (2)	-2 (1)
C (18)	29 (2)	35 (2)	58 (3)	-3 (2)	-6 (2)	-4 (2)
C (19)	38 (2)	32 (2)	76 (3)	-11 (2)	23 (2)	-3 (2)
C (111)	29 (2)	33 (2)	52 (2)	1 (2)	-9 (2)	5 (2)
C (112)	43 (2)	37 (2)	58 (3)	4 (2)	2 (2)	-1 (2)
C (113)	59 (3)	40 (3)	69 (3)	-15 (2)	-9 (3)	9 (2)
C (114)	56 (3)	29 (2)	98 (5)	2 (2)	-16 (3)	0 (2)
C (115)	48 (3)	37 (2)	79 (4)	15 (2)	-5 (2)	-4 (2)
C (116)	41 (2)	42 (2)	59 (3)	3 (2)	-4 (2)	3 (2)
C (121)	32 (2)	32 (2)	43 (2)	4 (2)	8 (2)	-1 (2)
C (122)	38 (2)	36 (2)	59 (3)	-1 (2)	5 (2)	-3 (2)
C (123)	48 (2)	31 (2)	61 (3)	0 (2)	2 (2)	-7 (2)
C (124)	39 (2)	50 (3)	59 (3)	11 (2)	-6 (2)	-17 (2)
C (125)	31 (2)	62 (3)	65 (3)	9 (3)	-6 (2)	-4 (2)
C (126)	32 (2)	39 (2)	54 (3)	7 (2)	4 (2)	6 (2)
C (131)	157 (8)	62 (4)	76 (5)	-20 (3)	49 (5)	11 (5)
C (132)	64 (3)	33 (3)	144 (7)	8 (3)	-6 (4)	9 (3)
C (133)	67 (3)	25 (2)	122 (6)	-8 (3)	22 (4)	-3 (2)
C (21)	33 (2)	21 (2)	39 (2)	0 (2)	-1 (2)	3 (2)
C (22)	36 (2)	20 (2)	34 (2)	-1 (2)	-1 (2)	2 (2)
C (23)	30 (2)	28 (2)	35 (2)	1 (2)	1 (2)	11 (2)
C (23A)	32 (2)	22 (2)	34 (2)	1 (1)	-2 (1)	6 (2)
C (24)	39 (2)	27 (2)	46 (2)	-1 (2)	-9 (2)	2 (2)
C (25)	50 (2)	34 (2)	45 (2)	-6 (2)	-12 (2)	6 (2)
C (26)	66 (3)	32 (2)	31 (2)	0 (2)	5 (2)	9 (2)
C (27)	40 (2)	27 (2)	46 (2)	2 (2)	9 (2)	2 (2)
C (27A)	35 (2)	21 (2)	35 (2)	3 (1)	0 (2)	5 (2)
C (28)	32 (2)	28 (2)	48 (2)	4 (2)	-4 (2)	3 (2)
C (29)	38 (2)	32 (2)	49 (2)	3 (2)	12 (2)	5 (2)
C (211)	28 (2)	28 (2)	44 (2)	-4 (2)	-5 (2)	-1 (2)
C (212)	38 (2)	30 (2)	46 (2)	1 (2)	2 (2)	1 (2)
C (213)	50 (2)	37 (2)	49 (2)	8 (2)	4 (2)	-3 (2)
C (214)	42 (2)	30 (2)	62 (3)	7 (2)	-2 (2)	3 (2)
C (215)	41 (2)	38 (2)	54 (3)	-5 (2)	-3 (2)	6 (2)
C (216)	37 (2)	36 (2)	42 (2)	-1 (2)	-1 (2)	1 (2)
C (221)	31 (2)	33 (2)	39 (2)	-3 (2)	4 (2)	3 (2)

C(222)	38(2)	35(2)	88(4)	-10(2)	-9(2)	3(2)
C(223)	55(3)	34(2)	111(5)	-6(3)	-1(3)	13(2)
C(224)	44(2)	60(3)	67(3)	-4(3)	-4(2)	24(2)
C(225)	30(2)	72(3)	72(3)	10(3)	-2(2)	3(2)
C(226)	36(2)	49(2)	50(3)	4(2)	3(2)	-5(2)
C(231)	88(4)	47(3)	38(2)	0(2)	8(2)	-13(3)
C(232)	44(2)	31(2)	74(3)	-11(2)	-2(2)	-3(2)
C(233)	51(2)	31(2)	72(4)	-7(2)	-2(3)	4(2)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C26 H28 Cl Ni P

Ni(1)-C(12)	2.041(4)	C(21)-C(28)	1.489(5)
Ni(1)-C(13)	2.055(4)	C(22)-C(23)	1.417(6)
Ni(1)-C(11)	2.127(4)	C(23)-C(23a)	1.467(5)
Ni(1)-P(1)	2.1717(13)	C(23)-C(29)	1.502(5)
Ni(1)-Cl(1)	2.1760(12)	C(23a)-C(24)	1.393(6)
Ni(1)-C(13a)	2.357(4)	C(23a)-C(27a)	1.419(6)
Ni(1)-C(17a)	2.373(4)	C(24)-C(25)	1.384(7)
Ni(2)-C(23)	2.053(4)	C(25)-C(26)	1.392(7)
Ni(2)-C(22)	2.057(4)	C(26)-C(27)	1.386(7)
Ni(2)-C(21)	2.124(4)	C(27)-C(27a)	1.386(6)
Ni(2)-P(2)	2.1811(11)	C(28)-C(211)	1.522(5)
Ni(2)-Cl(2)	2.1848(11)	C(29)-C(221)	1.516(6)
Ni(2)-C(23a)	2.346(4)	C(211)-C(216)	1.391(6)
Ni(2)-C(27a)	2.357(4)	C(211)-C(212)	1.393(6)
P(1)-C(131)	1.798(7)	C(212)-C(213)	1.386(6)
P(1)-C(133)	1.824(5)	C(213)-C(214)	1.362(7)
P(1)-C(132)	1.826(7)	C(214)-C(215)	1.376(7)
P(2)-C(231)	1.803(5)	C(215)-C(216)	1.378(6)
P(2)-C(232)	1.813(5)	C(221)-C(222)	1.371(6)
P(2)-C(233)	1.827(5)	C(221)-C(226)	1.399(6)
C(11)-C(12)	1.416(6)	C(222)-C(223)	1.396(7)
C(11)-C(17a)	1.438(6)	C(223)-C(224)	1.376(8)
C(11)-C(18)	1.500(5)	C(224)-C(225)	1.359(8)
C(12)-C(13)	1.415(6)	C(225)-C(226)	1.365(7)
C(13)-C(13a)	1.454(6)	C(12)-Ni1-C(13)	40.41(18)
C(13)-C(19)	1.508(5)	C(12)-Ni1-C(11)	39.67(16)
C(13a)-C(14)	1.384(6)	C(13)-Ni1-C(11)	66.83(16)
C(13a)-C(17a)	1.431(5)	C(12)-Ni1-P(1)	130.83(13)
C(14)-C(15)	1.396(8)	C(13)-Ni1-P(1)	101.57(12)
C(15)-C(16)	1.388(9)	C(11)-Ni1-P(1)	168.40(11)
C(16)-C(17)	1.398(7)	C(12)-Ni1-Cl1	120.93(13)
C(17)-C(17a)	1.398(6)	C(13)-Ni1-Cl1	160.52(13)
C(18)-C(111)	1.498(6)	C(11)-Ni1-Cl1	94.60(11)
C(19)-C(121)	1.512(6)	P(1)-Ni1-Cl1	96.94(5)
C(111)-C(112)	1.379(7)	C(12)-Ni1-C(13a)	63.04(16)
C(111)-C(116)	1.392(7)	C(13)-Ni1-C(13a)	37.72(17)
C(112)-C(113)	1.388(7)	C(11)-Ni1-C(13a)	62.28(15)
C(113)-C(114)	1.363(9)	P(1)-Ni1-C(13a)	108.81(11)
C(114)-C(115)	1.362(9)	Cl1-Ni1-C(13a)	139.03(11)
C(115)-C(116)	1.385(7)	C(12)-Ni1-C(17a)	62.26(16)
C(121)-C(122)	1.389(6)	C(13)-Ni1-C(17a)	62.57(15)
C(121)-C(126)	1.399(6)	C(11)-Ni1-C(17a)	36.77(15)
C(122)-C(123)	1.381(6)	P(1)-Ni1-C(17a)	138.82(11)
C(123)-C(124)	1.382(7)	Cl1-Ni1-C(17a)	106.38(10)
C(124)-C(125)	1.359(8)	C(13a)-Ni1-C(17a)	35.22(13)
C(125)-C(126)	1.390(7)	C(23)-Ni2-C(22)	40.34(16)
C(21)-C(22)	1.417(6)	C(23)-Ni2-C(21)	67.00(15)
C(21)-C(27a)	1.462(6)	C(22)-Ni2-C(21)	39.58(15)

C(23) -NI2-P(2)	101.58(12)	C(13) -C(19) -C(121)	113.3(4)
C(22) -NI2-P(2)	133.16(12)	C(112) -C(111) -C(116)	118.1(4)
C(21) -NI2-P(2)	167.86(11)	C(112) -C(111) -C(18)	121.0(4)
C(23) -NI2-CL2	159.78(12)	C(116) -C(111) -C(18)	120.9(4)
C(22) -NI2-CL2	119.83(12)	C(111) -C(112) -C(113)	120.1(5)
C(21) -NI2-CL2	94.41(11)	C(114) -C(113) -C(112)	121.4(6)
P(2) -NI2-CL2	97.45(4)	C(115) -C(114) -C(113)	119.0(5)
C(23) -NI2-C(23A)	38.22(14)	C(114) -C(115) -C(116)	120.8(5)
C(22) -NI2-C(23A)	63.24(15)	C(115) -C(116) -C(111)	120.6(5)
C(21) -NI2-C(23A)	62.55(14)	C(122) -C(121) -C(126)	117.6(4)
P(2) -NI2-C(23A)	106.09(10)	C(122) -C(121) -C(19)	123.9(4)
CL2 -NI2-C(23A)	140.31(11)	C(126) -C(121) -C(19)	118.4(4)
C(23) -NI2-C(27A)	63.24(15)	C(123) -C(122) -C(121)	121.2(4)
C(22) -NI2-C(27A)	62.97(15)	C(122) -C(123) -C(124)	120.2(4)
C(21) -NI2-C(27A)	37.63(15)	C(125) -C(124) -C(123)	119.8(4)
P(2) -NI2-C(27A)	134.47(11)	C(124) -C(125) -C(126)	120.5(4)
CL2 -NI2-C(27A)	107.23(11)	C(125) -C(126) -C(121)	120.7(4)
C(23A) -NI2-C(27A)	35.13(14)	C(22) -C(21) -C(27A)	107.4(3)
C(131) -P(1) -C(133)	103.1(4)	C(22) -C(21) -C(28)	127.1(4)
C(131) -P(1) -C(132)	103.8(5)	C(27A) -C(21) -C(28)	124.5(4)
C(133) -P(1) -C(132)	101.6(3)	C(22) -C(21) -NI2	67.7(2)
C(131) -P(1) -NI1	112.0(3)	C(27A) -C(21) -NI2	79.8(2)
C(133) -P(1) -NI1	116.22(19)	C(28) -C(21) -NI2	127.5(3)
C(132) -P(1) -NI1	118.3(2)	C(21) -C(22) -C(23)	108.9(3)
C(231) -P(2) -C(232)	102.4(3)	C(21) -C(22) -NI2	72.8(2)
C(231) -P(2) -C(233)	102.2(3)	C(23) -C(22) -NI2	69.7(2)
C(232) -P(2) -C(233)	103.0(2)	C(22) -C(23) -C(23A)	107.2(3)
C(231) -P(2) -NI2	115.05(18)	C(22) -C(23) -C(29)	123.8(4)
C(232) -P(2) -NI2	117.64(17)	C(23A) -C(23) -C(29)	125.5(4)
C(233) -P(2) -NI2	114.58(18)	C(22) -C(23) -NI2	70.0(2)
C(12) -C(11) -C(17A)	107.3(3)	C(23A) -C(23) -NI2	81.8(2)
C(12) -C(11) -C(18)	126.3(4)	C(29) -C(23) -NI2	130.3(3)
C(17A) -C(11) -C(18)	125.5(4)	C(24) -C(23A) -C(27A)	120.5(4)
C(12) -C(11) -NI1	66.9(2)	C(24) -C(23A) -C(23)	132.1(4)
C(17A) -C(11) -NI1	81.0(2)	C(27A) -C(23A) -C(23)	107.4(3)
C(18) -C(11) -NI1	126.0(3)	C(24) -C(23A) -NI2	132.3(3)
C(13) -C(12) -C(11)	108.9(4)	C(27A) -C(23A) -NI2	72.8(2)
C(13) -C(12) -NI1	70.4(2)	C(23) -C(23A) -NI2	60.00(19)
C(11) -C(12) -NI1	73.4(2)	C(25) -C(24) -C(23A)	118.3(4)
C(12) -C(13) -C(13A)	107.5(4)	C(24) -C(25) -C(26)	121.2(4)
C(12) -C(13) -C(19)	124.3(4)	C(27) -C(26) -C(25)	121.0(4)
C(13A) -C(13) -C(19)	125.5(4)	C(27A) -C(27) -C(26)	118.7(4)
C(12) -C(13) -NI1	69.2(2)	C(27) -C(27A) -C(23A)	120.2(4)
C(13A) -C(13) -NI1	82.4(2)	C(27) -C(27A) -C(21)	132.0(4)
C(19) -C(13) -NI1	128.6(3)	C(23A) -C(27A) -C(21)	107.8(4)
C(14) -C(13A) -C(17A)	120.9(4)	C(27) -C(27A) -NI2	130.5(3)
C(14) -C(13A) -C(13)	132.3(4)	C(23A) -C(27A) -NI2	72.0(2)
C(17A) -C(13A) -C(13)	106.7(4)	C(21) -C(27A) -NI2	62.5(2)
C(14) -C(13A) -NI1	131.2(3)	C(21) -C(28) -C(211)	110.0(3)
C(17A) -C(13A) -NI1	73.0(2)	C(23) -C(29) -C(221)	111.6(3)
C(13) -C(13A) -NI1	59.8(2)	C(216) -C(211) -C(212)	118.0(4)
C(13A) -C(14) -C(15)	118.1(4)	C(216) -C(211) -C(28)	121.4(4)
C(16) -C(15) -C(14)	121.9(5)	C(212) -C(211) -C(28)	120.6(4)
C(15) -C(16) -C(17)	120.5(5)	C(213) -C(212) -C(211)	120.4(4)
C(17A) -C(17) -C(16)	118.8(5)	C(214) -C(213) -C(212)	120.4(4)
C(17) -C(17A) -C(13A)	119.7(4)	C(213) -C(214) -C(215)	120.2(4)
C(17) -C(17A) -C(11)	131.9(4)	C(214) -C(215) -C(216)	119.9(5)
C(13A) -C(17A) -C(11)	108.4(4)	C(215) -C(216) -C(211)	121.1(5)
C(17) -C(17A) -NI1	131.5(3)	C(222) -C(221) -C(226)	117.4(4)
C(13A) -C(17A) -NI1	71.8(2)	C(222) -C(221) -C(29)	122.8(4)
C(11) -C(17A) -NI1	62.3(2)	C(226) -C(221) -C(29)	119.7(4)
C(111) -C(18) -C(11)	111.5(3)	C(221) -C(222) -C(223)	121.3(5)

C(224)-C(223)-C(222) 119.7(5) C(225)-C(226)-C(221) 121.0(5)
 C(225)-C(224)-C(223) 119.3(5)
 C(224)-C(225)-C(226) 121.2(4)

Calculs des Plans pour le (1,3-Bz₂-Ind)Ni(PMe₃)Cl {M(Bz₂)Cl}

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

Paramètres HA et FA :

8.2844 (0.0389) x + 12.8514 (0.0111) y + 1.3765 (0.0420) z = 7.8552
 (0.0167)

* -0.0037 (0.0015) C11
 * 0.0037 (0.0014) C13
 * -0.0059 (0.0023) C13A
 * 0.0060 (0.0024) C17A
 -0.1014 (0.0075) C18
 -0.2337 (0.0077) C19

Rms deviation of fitted atoms = 0.0050

8.8165 (0.0476) x + 12.2278 (0.0287) y + 4.0478 (0.0846) z = 8.9397
 (0.0320)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 10.41 (0.32)

* 0.0000 (0.0000) C11
 * 0.0000 (0.0000) C12
 * 0.0000 (0.0000) C13
 1.7237 (0.0040) Ni1
 -0.2586 (0.0109) C13A
 -0.2392 (0.0105) C17A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

8.1043 (0.0360) x + 12.8940 (0.0094) y + 1.4183 (0.0280) z = 7.8654
 (0.0081)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 10.37 (0.31)

* -0.0073 (0.0030) C13A
 * 0.0137 (0.0032) C14
 * -0.0044 (0.0036) C15
 * -0.0113 (0.0036) C16
 * 0.0177 (0.0032) C17
 * -0.0084 (0.0028) C17A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0113

- 8.1258 (0.0400) x + 12.9082 (0.0110) y - 1.1813 (0.0390) z = 11.5274
(0.0203)

* -0.0078 (0.0013) C21
* 0.0077 (0.0013) C23
* -0.0126 (0.0022) C23A
* 0.0126 (0.0022) C27A
-0.1343 (0.0073) C28
-0.2598 (0.0073) C29

Rms deviation of fitted atoms = 0.0105

- 8.8959 (0.0472) x + 12.2245 (0.0272) y - 3.9740 (0.0807) z = 10.0971
(0.0452)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 11.00 (0.31)

* 0.0000 (0.0000) C21
* 0.0000 (0.0000) C22
* 0.0000 (0.0000) C23
1.7116 (0.0039) Ni2
-0.2836 (0.0100) C23A
-0.2485 (0.0101) C27A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

- 7.3515 (0.0325) x + 13.1028 (0.0076) y - 1.0625 (0.0261) z = 11.8053
(0.0157)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 12.17 (0.28)

* 0.0002 (0.0026) C23A
* 0.0218 (0.0029) C24
* -0.0196 (0.0031) C25
* -0.0050 (0.0031) C26
* 0.0271 (0.0029) C27
* -0.0245 (0.0027) C27A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0192

Autres :

0.9823 (0.0145) x - 3.1493 (0.0110) y + 14.9331 (0.0028) z = 5.6971
(0.0090)

* 0.0000 (0.0000) Ni1
* 0.0000 (0.0000) Cl1
* 0.0000 (0.0000) P1

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

8.4325 (0.0385) x + 12.7314 (0.0108) y + 2.0979 (0.0295) z = 8.1216
(0.0116)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 86.79 (0.12)

* 0.0445 (0.0024) C11
* -0.0609 (0.0025) C12
* 0.0524 (0.0025) C13
* -0.0242 (0.0025) C13A
* -0.0118 (0.0024) C17A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0428

0.7135 (0.0138) x + 2.1562 (0.0096) y + 15.1526 (0.0017) z = 6.2484
(0.0102)

* 0.0000 (0.0000) Ni2
* 0.0000 (0.0000) C12
* 0.0000 (0.0000) P2

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

- 8.3224 (0.0389) x + 12.7825 (0.0106) y - 1.9300 (0.0288) z = 11.1471
(0.0159)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 89.70 (0.11)

* 0.0435 (0.0023) C21
* -0.0648 (0.0024) C22
* 0.0592 (0.0023) C23
* -0.0316 (0.0023) C23A
* -0.0062 (0.0023) C27A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0461

Annexe D

Données Cristallographiques pour le $\text{IndNi}(\text{PPh}_3)\text{Br}$ {ABr}

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₇ H₂₂ Br Ni P.

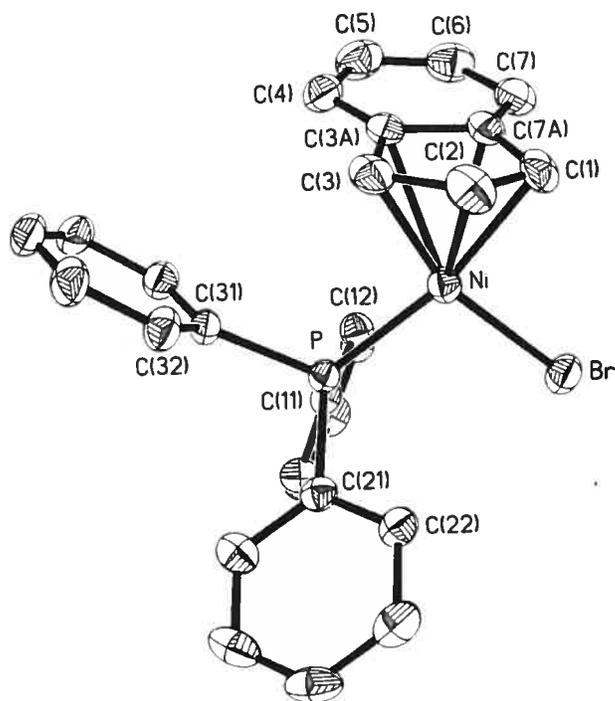
Identification code	sylvn5
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₂ Br Ni P
Formula weight	516.03
Temperature	220(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.9330(2) Å α = 104.046(2)° b = 10.1709(2) Å β = 98.256(2)° c = 14.4739(3) Å γ = 113.636(2)°
Volume	1124.96(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.523 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.068 mm ⁻¹
F(000)	524
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.07 mm
Theta range for data collection	3.27 to 72.82°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	13458
Independent reflections	4292 [R _{int} = 0.030]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7520 and 0.4210
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4292 / 0 / 271
Goodness-of-fit on F ²	0.942
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0366, wR ₂ = 0.0918

R indices (all data)

$R_1 = 0.0479$, $wR_2 = 0.0967$

Largest diff. peak and hole

0.517 and $-0.247 \text{ e}/\text{\AA}^3$



ORTEP view of the C₂₇ H₂₂ Br Ni P compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₂₇ H₂₂ Br Ni P.

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

	x	y	z	U_{eq}
Ni	1287 (1)	-1591 (1)	1779 (1)	42 (1)
Br	3911 (1)	-1605 (1)	2061 (1)	54 (1)
P	2185 (1)	851 (1)	2403 (1)	37 (1)
C(1)	-118 (4)	-3943 (3)	1177 (2)	57 (1)
C(2)	-773 (5)	-3224 (4)	642 (2)	64 (1)
C(3)	-1277 (4)	-2302 (4)	1313 (3)	58 (1)
C(3A)	-1245 (4)	-2702 (3)	2207 (2)	49 (1)
C(4)	-1773 (4)	-2288 (4)	3040 (3)	63 (1)
C(5)	-1557 (5)	-2880 (5)	3776 (3)	75 (1)
C(6)	-783 (5)	-3814 (5)	3716 (3)	73 (1)
C(7)	-220 (4)	-4226 (4)	2910 (3)	60 (1)
C(7A)	-502 (4)	-3712 (3)	2132 (2)	49 (1)
C(11)	3568 (3)	1631 (3)	3663 (2)	40 (1)
C(12)	3211 (4)	705 (4)	4249 (2)	49 (1)

C(13)	4197(4)	1230(4)	5213(2)	55(1)
C(14)	5550(4)	2651(4)	5598(2)	58(1)
C(15)	5927(4)	3571(4)	5020(2)	62(1)
C(16)	4937(4)	3066(4)	4053(2)	50(1)
C(21)	3325(3)	1956(3)	1685(2)	40(1)
C(22)	3784(4)	1259(4)	917(2)	47(1)
C(23)	4666(4)	2091(5)	367(2)	61(1)
C(24)	5097(4)	3603(5)	600(3)	65(1)
C(25)	4624(4)	4306(4)	1352(3)	63(1)
C(26)	3724(4)	3493(3)	1886(2)	53(1)
C(31)	514(4)	1439(3)	2513(2)	43(1)
C(32)	-413(4)	1473(4)	1666(2)	54(1)
C(33)	-1786(4)	1777(4)	1698(3)	66(1)
C(34)	-2258(4)	2020(4)	2555(3)	67(1)
C(35)	-1372(4)	1971(4)	3385(3)	64(1)
C(36)	27(4)	1689(4)	3373(2)	53(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C27 H22 Br Ni P.

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	473	-4486	956	69
H(2)	-863	-3327	-30	76
H(3)	-1578	-1560	1193	70
H(4)	-2266	-1621	3098	75
H(5)	-1946	-2642	4333	90
H(6)	-635	-4181	4241	88
H(7)	339	-4838	2888	72
H(12)	2298	-280	3990	58
H(13)	3934	605	5609	66
H(14)	6217	2996	6252	69
H(15)	6857	4546	5280	75
H(16)	5199	3701	3663	60
H(22)	3503	222	763	57
H(23)	4964	1610	-165	73
H(24)	5723	4166	240	78
H(25)	4916	5345	1502	76
H(26)	3374	3972	2391	64
H(32)	-105	1288	1071	64
H(33)	-2395	1817	1127	79
H(34)	-3195	2221	2573	80
H(35)	-1710	2129	3971	77
H(36)	639	1670	3951	63

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C27 H22 Br 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	46(1)	39(1)	42(1)	11(1)	13(1)	21(1)
Br	57(1)	66(1)	62(1)	32(1)	28(1)	39(1)
P	35(1)	38(1)	40(1)	12(1)	10(1)	18(1)
C(1)	69(2)	36(2)	50(2)	-2(1)	12(2)	20(2)
C(2)	70(2)	53(2)	41(2)	1(2)	-6(2)	18(2)
C(3)	42(2)	45(2)	67(2)	12(2)	-7(2)	11(2)
C(3A)	37(2)	35(1)	56(2)	4(1)	6(1)	7(1)
C(4)	45(2)	55(2)	73(2)	3(2)	18(2)	18(2)
C(5)	64(2)	82(3)	68(2)	16(2)	31(2)	24(2)
C(6)	74(3)	76(3)	68(2)	32(2)	28(2)	24(2)
C(7)	59(2)	48(2)	68(2)	20(2)	16(2)	18(2)
C(7A)	47(2)	34(1)	53(2)	5(1)	11(1)	11(1)
C(11)	40(2)	48(2)	37(1)	12(1)	12(1)	25(1)
C(12)	54(2)	48(2)	47(2)	17(1)	13(1)	26(2)
C(13)	68(2)	66(2)	46(2)	25(2)	21(2)	40(2)
C(14)	59(2)	78(2)	40(2)	16(2)	8(2)	38(2)
C(15)	54(2)	65(2)	53(2)	13(2)	6(2)	19(2)
C(16)	49(2)	52(2)	45(2)	16(1)	12(1)	19(2)
C(21)	32(1)	48(2)	41(2)	17(1)	6(1)	17(1)
C(22)	48(2)	62(2)	46(2)	27(2)	15(1)	32(2)
C(23)	59(2)	97(3)	54(2)	44(2)	23(2)	47(2)
C(24)	40(2)	88(3)	67(2)	51(2)	9(2)	16(2)
C(25)	53(2)	50(2)	68(2)	30(2)	-6(2)	6(2)
C(26)	53(2)	48(2)	49(2)	14(2)	3(2)	18(2)
C(31)	37(2)	38(1)	54(2)	11(1)	12(1)	20(1)
C(32)	45(2)	54(2)	56(2)	7(2)	5(2)	27(2)
C(33)	48(2)	60(2)	83(3)	13(2)	-2(2)	31(2)
C(34)	40(2)	52(2)	99(3)	5(2)	13(2)	25(2)
C(35)	55(2)	58(2)	81(3)	13(2)	32(2)	29(2)
C(36)	49(2)	52(2)	57(2)	13(2)	16(2)	25(2)

Table 5. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for C27 H22 Br Ni P

Ni-C(2)	2.051(3)	C(3a)-C(4)	1.389(4)
Ni-C(3)	2.053(3)	C(3a)-C(7a)	1.421(4)
Ni-C(1)	2.079(3)	C(4)-C(5)	1.370(5)
Ni-P	2.1754(8)	C(5)-C(6)	1.375(5)
Ni-Br	2.3272(6)	C(6)-C(7)	1.375(5)
Ni-C(3a)	2.338(3)	C(7)-C(7a)	1.384(5)
Ni-C(7a)	2.339(3)	C(11)-C(16)	1.384(4)
P-C(21)	1.826(3)	C(11)-C(12)	1.390(4)
P-C(11)	1.829(3)	C(12)-C(13)	1.384(4)
P-C(31)	1.830(3)	C(13)-C(14)	1.369(5)
C(1)-C(2)	1.401(5)	C(14)-C(15)	1.377(5)
C(1)-C(7a)	1.458(4)	C(15)-C(16)	1.392(4)
C(2)-C(3)	1.431(5)	C(21)-C(22)	1.373(4)
C(3)-C(3a)	1.448(4)	C(21)-C(26)	1.399(4)

C(22)-C(23)	1.394(4)	C(2)-C(3)-C(3A)	108.6(3)
C(23)-C(24)	1.365(5)	C(2)-C(3)-NI	69.52(19)
C(24)-C(25)	1.368(5)	C(3A)-C(3)-NI	81.85(19)
C(25)-C(26)	1.373(4)	C(4)-C(3A)-C(7A)	120.2(3)
C(31)-C(36)	1.377(4)	C(4)-C(3A)-C(3)	132.7(3)
C(31)-C(32)	1.393(4)	C(7A)-C(3A)-C(3)	107.1(3)
C(32)-C(33)	1.384(4)	C(4)-C(3A)-NI	132.8(2)
C(33)-C(34)	1.365(5)	C(7A)-C(3A)-NI	72.35(18)
C(34)-C(35)	1.364(5)	C(3)-C(3A)-NI	60.36(17)
C(35)-C(36)	1.391(4)	C(5)-C(4)-C(3A)	118.2(3)
C(2)-NI-C(3)	40.81(14)	C(4)-C(5)-C(6)	121.5(4)
C(2)-NI-C(1)	39.66(13)	C(7)-C(6)-C(5)	121.8(4)
C(3)-NI-C(1)	66.82(14)	C(6)-C(7)-C(7A)	118.1(4)
C(2)-NI-P	131.14(11)	C(7)-C(7A)-C(3A)	120.1(3)
C(3)-NI-P	100.17(10)	C(7)-C(7A)-C(1)	132.7(3)
C(1)-NI-P	166.72(10)	C(3A)-C(7A)-C(1)	107.1(3)
C(2)-NI-BR	122.86(11)	C(7)-C(7A)-NI	129.9(2)
C(3)-NI-BR	161.7(1)	C(3A)-C(7A)-NI	72.27(18)
C(1)-NI-BR	95.01(10)	C(1)-C(7A)-NI	61.31(16)
P-NI-BR	98.08(3)	C(16)-C(11)-C(12)	119.0(3)
C(2)-NI-C(3A)	63.94(13)	C(16)-C(11)-P	123.9(2)
C(3)-NI-C(3A)	37.79(12)	C(12)-C(11)-P	117.2(2)
C(1)-NI-C(3A)	62.91(12)	C(13)-C(12)-C(11)	120.1(3)
P-NI-C(3A)	105.39(8)	C(14)-C(13)-C(12)	120.8(3)
BR-NI-C(3A)	136.46(8)	C(13)-C(14)-C(15)	119.6(3)
C(2)-NI-C(7A)	63.66(13)	C(14)-C(15)-C(16)	120.3(3)
C(3)-NI-C(7A)	62.99(13)	C(11)-C(16)-C(15)	120.2(3)
C(1)-NI-C(7A)	37.95(11)	C(22)-C(21)-C(26)	118.9(3)
P-NI-C(7A)	134.71(8)	C(22)-C(21)-P	119.4(2)
BR-NI-C(7A)	104.37(8)	C(26)-C(21)-P	121.7(2)
C(3A)-NI-C(7A)	35.38(10)	C(21)-C(22)-C(23)	120.0(3)
C(21)-P-C(11)	107.53(13)	C(24)-C(23)-C(22)	120.1(3)
C(21)-P-C(31)	102.51(13)	C(23)-C(24)-C(25)	120.6(3)
C(11)-P-C(31)	104.44(13)	C(24)-C(25)-C(26)	120.0(3)
C(21)-P-NI	114.72(10)	C(25)-C(26)-C(21)	120.4(3)
C(11)-P-NI	111.8(1)	C(36)-C(31)-C(32)	119.0(3)
C(31)-P-NI	114.87(10)	C(36)-C(31)-P	122.2(2)
C(2)-C(1)-C(7A)	109.0(3)	C(32)-C(31)-P	118.4(2)
C(2)-C(1)-NI	69.08(18)	C(33)-C(32)-C(31)	120.3(3)
C(7A)-C(1)-NI	80.74(17)	C(34)-C(33)-C(32)	120.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	106.9(3)	C(35)-C(34)-C(33)	120.1(3)
C(1)-C(2)-NI	71.26(18)	C(34)-C(35)-C(36)	120.7(3)
C(3)-C(2)-NI	69.67(17)	C(31)-C(36)-C(35)	119.8(3)

Calculs des Plans pour le IndNi(PPh₃)Br {ABr}

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

Paramètres HA et FA :

- 5.4185 (0.0117) x - 3.7587 (0.0154) y - 1.3748 (0.0307) z = 1.3802
(0.0084)

* 0.0039 (0.0011) C1
* -0.0039 (0.0011) C3
* 0.0062 (0.0018) C3A
* -0.0062 (0.0018) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0052

- 5.7219 (0.0138) x - 4.1568 (0.0208) y + 1.4123 (0.0732) z = 1.8727
(0.0125)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 11.06 (0.43)

* 0.0000 (0.0000) C1
* 0.0000 (0.0000) C2
* 0.0000 (0.0000) C3
-1.6968 (0.0034) Ni
0.2742 (0.0089) C3A
0.2585 (0.0092) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

- 5.2070 (0.0100) x - 4.0439 (0.0130) y - 1.3386 (0.0197) z = 1.4534
(0.0078)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 11.14 (0.42)

* -0.0082 (0.0021) C3A
* -0.0117 (0.0024) C4
* 0.0164 (0.0027) C5
* -0.0007 (0.0027) C6
* -0.0194 (0.0024) C7
* 0.0236 (0.0022) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0153

Autres :

- 1.5644 (0.0021) x - 3.1048 (0.0031) y + 14.4072 (0.0008) z = 2.8559
(0.0007)

* 0.0000 (0.0000) Ni
* 0.0000 (0.0000) Br
* 0.0000 (0.0000) P

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

- 5.5169 (0.0112) x - 3.8863 (0.0153) y - 0.6217 (0.0223) z = 1.5734
(0.0064)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 87.27 (0.10)

* -0.0491 (0.0021) C1
* 0.0657 (0.0021) C2
* -0.0562 (0.0020) C3
* 0.0261 (0.0019) C3A
* 0.0135 (0.0019) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0464

Annexe E

Données Cristallographiques pour le Ni(PMe₃)₂Cl₂

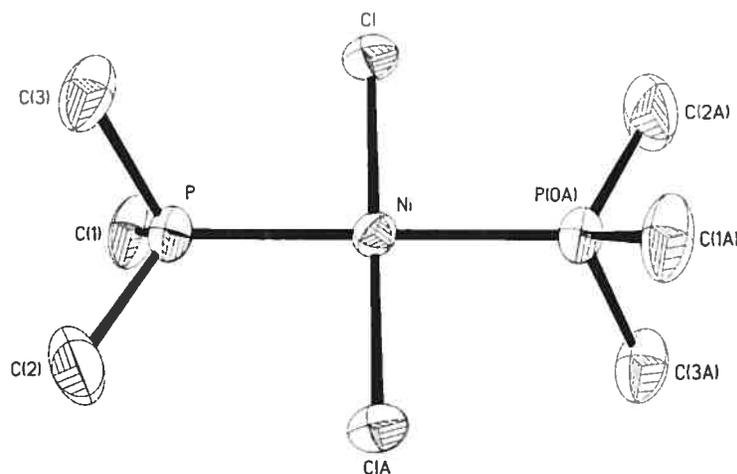
Table 1. Crystal data and structure refinement for C₆ H₁₈ Cl₂ Ni P₂.

Identification code	sylvn4
Empirical formula	C ₆ H ₁₈ Cl ₂ Ni P ₂
Formula weight	281.75
Temperature	220(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 6.0343(2) Å α = 90° b = 12.3282(3) Å β = 91.055(2)° c = 8.7795(3) Å γ = 90°
Volume	653.01(3)Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.433 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.826 mm ⁻¹
F(000)	292
Crystal size	0.37 x 0.34 x 0.27 mm
Theta range for data collection	6.19 to 72.60°
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -15 ≤ k ≤ 15, -9 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	5269
Independent reflections	1284 [R _{int} = 0.034]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.1219 and 0.1050
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1284 / 0 / 55
Goodness-of-fit on F ²	1.051
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0466, wR ₂ = 0.1330

R indices (all data)

 $R_1 = 0.0486$, $wR_2 = 0.1354$

Largest diff. peak and hole

0.551 and $-0.372 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 

ORTEP view of the C₆ H₁₈ Cl₂ Ni P₂ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₆ H₁₈ Cl₂ Ni P₂.

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

	x	y	z	U_{eq}
Ni	0	0	5000	43 (1)
Cl	900 (1)	1018 (1)	6916 (1)	66 (1)
P	1700 (1)	1183 (1)	3502 (1)	54 (1)
C (1)	4654 (5)	1241 (3)	3837 (6)	82 (1)
C (2)	1408 (12)	1016 (5)	1454 (5)	119 (2)
C (3)	854 (6)	2586 (3)	3753 (6)	83 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₆ H₁₈ Cl₂ Ni P₂.

	x	y	z	U_{eq}
H (1A)	5328	573	3488	123
H (1B)	4959	1332	4918	123
H (1C)	5266	1849	3284	123
H (2A)	2260	1572	946	178
H (2B)	-142	1081	1155	178
H (2C)	1952	306	1166	178

H(3A)	1681	3046	3071	125
H(3B)	1149	2805	4799	125
H(3C)	-718	2654	3525	125

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C6 H18 Cl2 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	41(1)	39(1)	48(1)	-2(1)	2(1)	-5(1)
Cl	77(1)	58(1)	61(1)	-17(1)	3(1)	-12(1)
P	53(1)	49(1)	60(1)	9(1)	5(1)	-7(1)
C(1)	46(2)	70(2)	130(3)	37(2)	16(2)	4(1)
C(2)	169(5)	128(4)	60(3)	17(2)	12(3)	-54(4)
C(3)	66(2)	60(2)	124(3)	29(2)	15(2)	12(2)

Table 5. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for C6 H18 Cl2 Ni P2

Ni-Cl#1	2.1599(7)	CL-NI-P#1	91.86(3)
Ni-Cl	2.1599(7)	P-NI-P#1	180.00(3)
Ni-P	2.2263(7)	C(1)-P-C(2)	104.1(3)
Ni-P#1	2.2263(7)	C(1)-P-C(3)	102.77(19)
P-C(1)	1.803(3)	C(2)-P-C(3)	101.9(3)
P-C(2)	1.815(5)	C(1)-P-NI	113.25(12)
P-C(3)	1.818(4)	C(2)-P-NI	118.29(17)
CL#1-NI-CL	180	C(3)-P-NI	114.71(14)
CL#1-NI-P	91.86(3)		
CL-NI-P	88.14(3)		
CL#1-NI-P#1	88.14(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Annexe F

Données Cristallographiques pour le $\text{IndNi}(\text{PPh}_3)\text{SiCl}_3 \cdot \frac{1}{2}(\text{C}_6\text{H}_6)$

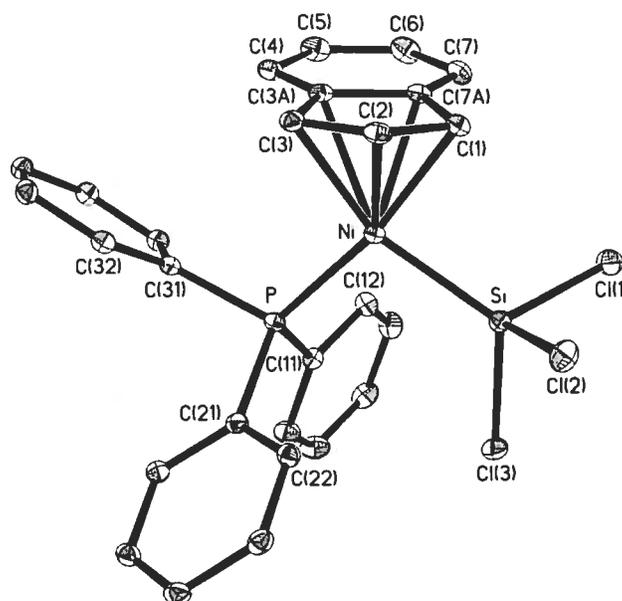
Table 1. Crystal data and structure refinement for $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{NiP}_2\text{Si}$, $0.5(\text{C}_6\text{H}_6)$.

Identification code	sylvn3	
Empirical formula	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{NiP}_2\text{Si}$, $0.5(\text{C}_6\text{H}_6)$	
Formula weight	609.63	
Temperature	100(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 18.10380(10)$ Å $b = 10.02750(10)$ Å $c = 31.7431(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 105.92^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$5541.35(7)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.461 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.731 mm ⁻¹	
F(000)	2504	
Crystal size	0.35 x 0.23 x 0.21 mm	
Theta range for data collection	2.90 to 72.83°	
Index ranges	$-22 \leq h \leq 22$, $-12 \leq k \leq 12$, $-39 \leq l \leq 39$	
Reflections collected	22571	
Independent reflections	5422 [$R_{\text{int}} = 0.030$]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.3692 and 0.2840	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5422 / 0 / 325	
Goodness-of-fit on F^2	0.976	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0371$, $wR_2 = 0.0954$	

R indices (all data)

 $R_1 = 0.0428$, $wR_2 = 0.0990$

Largest diff. peak and hole

0.705 and $-0.366 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 

ORTEP view of the $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{NiP}\text{Si}, 0.5(\text{C}_6\text{H}_6)$ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{NiP}\text{Si}, 0.5(\text{C}_6\text{H}_6)$.

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

	x	y	z	U_{eq}
Ni	2986 (1)	9871 (1)	847 (1)	15 (1)
Cl (1)	2803 (1)	12816 (1)	1476 (1)	29 (1)
Cl (2)	1496 (1)	12233 (1)	556 (1)	27 (1)
Cl (3)	1492 (1)	10584 (1)	1431 (1)	25 (1)
P	2658 (1)	7985 (1)	1059 (1)	14 (1)
Si	2250 (1)	11238 (1)	1085 (1)	17 (1)
C (1)	3488 (1)	11474 (2)	648 (1)	18 (1)
C (2)	3251 (1)	10573 (2)	287 (1)	19 (1)
C (3)	3633 (1)	9353 (2)	407 (1)	19 (1)
C (3A)	4202 (1)	9532 (2)	828 (1)	19 (1)
C (4)	4763 (1)	8658 (2)	1083 (1)	23 (1)
C (5)	5234 (1)	9135 (2)	1473 (1)	28 (1)
C (6)	5152 (1)	10442 (2)	1616 (1)	29 (1)
C (7)	4600 (1)	11299 (2)	1379 (1)	23 (1)
C (7A)	4125 (1)	10855 (2)	975 (1)	18 (1)
C (11)	2727 (1)	7970 (2)	1644 (1)	17 (1)
C (12)	3287 (1)	8797 (2)	1910 (1)	22 (1)
C (13)	3396 (1)	8807 (2)	2359 (1)	27 (1)

C(14)	2952(1)	7997(3)	2550(1)	29(1)
C(15)	2402(1)	7180(3)	2286(1)	31(1)
C(16)	2285(1)	7160(2)	1834(1)	25(1)
C(21)	1708(1)	7403(2)	763(1)	17(1)
C(22)	1194(1)	8297(2)	500(1)	18(1)
C(23)	459(1)	7887(2)	269(1)	21(1)
C(24)	239(1)	6572(2)	304(1)	21(1)
C(25)	752(1)	5670(2)	557(1)	21(1)
C(26)	1488(1)	6067(2)	785(1)	18(1)
C(31)	3285(1)	6603(2)	1003(1)	16(1)
C(32)	3252(1)	6102(2)	590(1)	19(1)
C(33)	3774(1)	5135(2)	539(1)	22(1)
C(34)	4339(1)	4669(2)	902(1)	21(1)
C(35)	4369(1)	5154(2)	1315(1)	21(1)
C(36)	3844(1)	6112(2)	1367(1)	19(1)
C(41)	4622(3)	5622(4)	2507(1)	72(1)
C(44)	4641(3)	3289(4)	2501(1)	79(2)
C(45)	4264(2)	4428(5)	2510(1)	76(2)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C27 H22 Cl3 Ni P Si, 0.5(C6 H6).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	3270	12323	671	21
H(2)	2896	10765	12	23
H(3)	3536	8549	243	23
H(4)	4814	7771	989	27
H(5)	5620	8572	1647	34
H(6)	5489	10740	1885	35
H(7)	4542	12167	1486	27
H(12)	3593	9351	1783	26
H(13)	3776	9371	2538	32
H(14)	3027	8007	2858	35
H(15)	2099	6622	2415	37
H(16)	1904	6594	1657	30
H(22)	1346	9195	478	22
H(23)	112	8500	89	25
H(24)	-266	6291	153	25
H(25)	598	4770	575	25
H(26)	1839	5440	955	22
H(32)	2872	6420	340	22
H(33)	3744	4792	256	26
H(34)	4702	4024	866	26
H(35)	4748	4831	1563	26
H(36)	3866	6434	1651	23
H(41)	4357	6437	2514	87
H(44)	4380	2464	2497	95
H(45)	3744	4407	2518	91

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C27 H22 Cl3 Ni P Si, 0.5(C6 H6).

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	14 (1)	15 (1)	15 (1)	1 (1)	4 (1)	-1 (1)
Cl (1)	29 (1)	28 (1)	31 (1)	-14 (1)	12 (1)	-8 (1)
Cl (2)	26 (1)	26 (1)	26 (1)	6 (1)	4 (1)	9 (1)
Cl (3)	23 (1)	26 (1)	29 (1)	1 (1)	14 (1)	0 (1)
P	13 (1)	16 (1)	13 (1)	0 (1)	2 (1)	-1 (1)
Si	17 (1)	17 (1)	17 (1)	-1 (1)	4 (1)	1 (1)
C (1)	17 (1)	17 (1)	19 (1)	3 (1)	4 (1)	-3 (1)
C (2)	18 (1)	24 (1)	15 (1)	3 (1)	5 (1)	-4 (1)
C (3)	18 (1)	23 (1)	17 (1)	-2 (1)	8 (1)	-3 (1)
C (3A)	14 (1)	21 (1)	21 (1)	3 (1)	7 (1)	-1 (1)
C (4)	18 (1)	22 (1)	29 (1)	6 (1)	8 (1)	-1 (1)
C (5)	19 (1)	32 (1)	30 (1)	11 (1)	0 (1)	2 (1)
C (6)	23 (1)	33 (1)	25 (1)	3 (1)	-3 (1)	-5 (1)
C (7)	22 (1)	22 (1)	22 (1)	0 (1)	3 (1)	-5 (1)
C (7A)	14 (1)	21 (1)	19 (1)	3 (1)	4 (1)	-3 (1)
C (11)	19 (1)	18 (1)	15 (1)	1 (1)	5 (1)	2 (1)
C (12)	24 (1)	22 (1)	18 (1)	1 (1)	3 (1)	-1 (1)
C (13)	31 (1)	29 (1)	17 (1)	-3 (1)	2 (1)	0 (1)
C (14)	32 (1)	40 (1)	15 (1)	1 (1)	7 (1)	7 (1)
C (15)	29 (1)	42 (1)	24 (1)	6 (1)	11 (1)	-3 (1)
C (16)	25 (1)	30 (1)	22 (1)	2 (1)	8 (1)	-4 (1)
C (21)	15 (1)	21 (1)	14 (1)	-4 (1)	5 (1)	-2 (1)
C (22)	19 (1)	19 (1)	16 (1)	-2 (1)	5 (1)	-2 (1)
C (23)	17 (1)	25 (1)	19 (1)	-3 (1)	2 (1)	4 (1)
C (24)	15 (1)	29 (1)	19 (1)	-6 (1)	5 (1)	-4 (1)
C (25)	21 (1)	22 (1)	21 (1)	-3 (1)	9 (1)	-5 (1)
C (26)	18 (1)	20 (1)	17 (1)	1 (1)	6 (1)	0 (1)
C (31)	15 (1)	16 (1)	18 (1)	1 (1)	4 (1)	-2 (1)
C (32)	18 (1)	20 (1)	17 (1)	2 (1)	2 (1)	-2 (1)
C (33)	27 (1)	19 (1)	20 (1)	-2 (1)	9 (1)	-2 (1)
C (34)	20 (1)	19 (1)	27 (1)	0 (1)	9 (1)	2 (1)
C (35)	19 (1)	21 (1)	22 (1)	3 (1)	2 (1)	1 (1)
C (36)	19 (1)	21 (1)	16 (1)	0 (1)	4 (1)	-2 (1)
C (41)	119 (3)	66 (2)	19 (1)	-1 (2)	-4 (2)	57 (2)
C (44)	107 (3)	66 (2)	41 (2)	14 (2)	-19 (3)	-41 (2)
C (45)	34 (2)	161 (5)	26 (2)	17 (2)	0 (1)	-7 (2)

Table 5. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for C27 H22 Cl3 Ni P Si, 0.5(C6 H6)

Ni-C(1)	2.029 (2)	Ni-C(3a)	2.244 (2)
Ni-C(2)	2.085 (2)	Cl (1) -Si	2.0882 (8)
Ni-C(3)	2.116 (2)	Cl (2) -Si	2.1041 (8)
Ni-P	2.1461 (6)	Cl (3) -Si	2.0829 (8)
Ni-Si	2.1870 (6)	P-C(21)	1.814 (2)
Ni-C(7a)	2.219 (2)	P-C(11)	1.826 (2)

P-C(31)	1.830(2)	CL3-SI-CL1	101.76(3)
C(1)-C(2)	1.430(3)	CL3-SI-CL2	101.10(3)
C(1)-C(7a)	1.462(3)	CL1-SI-CL2	102.37(3)
C(2)-C(3)	1.405(3)	CL3-SI-NI	122.49(3)
C(3)-C(3a)	1.456(3)	CL1-SI-NI	116.25(3)
C(3a)-C(4)	1.416(3)	CL2-SI-NI	110.16(3)
C(3a)-C(7a)	1.426(3)	C(2)-C(1)-C(7A)	107.83(18)
C(4)-C(5)	1.381(3)	C(2)-C(1)-NI	71.79(12)
C(5)-C(6)	1.408(3)	C(7A)-C(1)-NI	77.06(12)
C(6)-C(7)	1.375(3)	C(3)-C(2)-C(1)	108.33(18)
C(7)-C(7a)	1.407(3)	C(3)-C(2)-NI	71.65(12)
C(11)-C(16)	1.390(3)	C(1)-C(2)-NI	67.55(11)
C(11)-C(12)	1.400(3)	C(2)-C(3)-C(3A)	108.28(18)
C(12)-C(13)	1.384(3)	C(2)-C(3)-NI	69.28(12)
C(13)-C(14)	1.392(3)	C(3A)-C(3)-NI	75.29(12)
C(14)-C(15)	1.382(4)	C(4)-C(3A)-C(7A)	120.51(19)
C(15)-C(16)	1.391(3)	C(4)-C(3A)-C(3)	131.6(2)
C(21)-C(22)	1.393(3)	C(7A)-C(3A)-C(3)	107.89(18)
C(21)-C(26)	1.406(3)	C(4)-C(3A)-NI	129.28(15)
C(22)-C(23)	1.394(3)	C(7A)-C(3A)-NI	70.43(12)
C(23)-C(24)	1.391(3)	C(3)-C(3A)-NI	65.82(11)
C(24)-C(25)	1.385(3)	C(5)-C(4)-C(3A)	117.8(2)
C(25)-C(26)	1.389(3)	C(4)-C(5)-C(6)	121.2(2)
C(31)-C(32)	1.392(3)	C(7)-C(6)-C(5)	122.0(2)
C(31)-C(36)	1.399(3)	C(6)-C(7)-C(7A)	118.1(2)
C(32)-C(33)	1.393(3)	C(7)-C(7A)-C(3A)	120.21(19)
C(33)-C(34)	1.395(3)	C(7)-C(7A)-C(1)	132.8(2)
C(34)-C(35)	1.384(3)	C(3A)-C(7A)-C(1)	106.90(18)
C(35)-C(36)	1.393(3)	C(7)-C(7A)-NI	127.83(15)
C(41)-C(45)	1.362(6)	C(3A)-C(7A)-NI	72.30(12)
C(41)-C(41)#1	1.382(9)	C(1)-C(7A)-NI	63.01(11)
C(44)-C(44)#1	1.304(10)	C(16)-C(11)-C(12)	119.4(2)
C(44)-C(45)	1.334(6)	C(16)-C(11)-P	124.06(16)
C(1)-NI-C(2)	40.66(8)	C(12)-C(11)-P	116.47(16)
C(1)-NI-C(3)	67.33(8)	C(13)-C(12)-C(11)	120.1(2)
C(2)-NI-C(3)	39.07(8)	C(12)-C(13)-C(14)	120.6(2)
C(1)-NI-P	169.04(6)	C(15)-C(14)-C(13)	119.1(2)
C(2)-NI-P	135.51(6)	C(14)-C(15)-C(16)	121.0(2)
C(3)-NI-P	104.00(6)	C(11)-C(16)-C(15)	119.8(2)
C(1)-NI-SI	88.75(6)	C(22)-C(21)-C(26)	119.41(19)
C(2)-NI-SI	112.82(6)	C(22)-C(21)-P	119.09(16)
C(3)-NI-SI	151.85(6)	C(26)-C(21)-P	121.49(16)
P-NI-SI	101.28(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120.70(19)
C(1)-NI-C(7A)	39.93(8)	C(24)-C(23)-C(22)	119.4(2)
C(2)-NI-C(7A)	65.68(8)	C(25)-C(24)-C(23)	120.33(19)
C(3)-NI-C(7A)	64.98(8)	C(24)-C(25)-C(26)	120.6(2)
P-NI-C(7A)	131.11(6)	C(25)-C(26)-C(21)	119.51(19)
SI-NI-C(7A)	106.32(6)	C(32)-C(31)-C(36)	119.03(19)
C(1)-NI-C(3A)	65.55(8)	C(32)-C(31)-P	119.83(15)
C(2)-NI-C(3A)	64.67(8)	C(36)-C(31)-P	120.93(16)
C(3)-NI-C(3A)	38.88(7)	C(31)-C(32)-C(33)	120.31(19)
P-NI-C(3A)	103.51(6)	C(32)-C(33)-C(34)	120.4(2)
SI-NI-C(3A)	143.09(6)	C(35)-C(34)-C(33)	119.5(2)
C(7A)-NI-C(3A)	37.27(8)	C(34)-C(35)-C(36)	120.3(2)
C(21)-P-C(11)	108.36(9)	C(35)-C(36)-C(31)	120.46(19)
C(21)-P-C(31)	103.39(9)	C(45)-C(41)-C(41)#1	118.5(3)
C(11)-P-C(31)	102.75(9)	C(44)#1-C(44)-C(45)	121.1(3)
C(21)-P-NI	115.16(7)	C(44)-C(45)-C(41)	120.4(4)
C(11)-P-NI	112.28(7)		
C(31)-P-NI	113.82(7)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y,-z+1/2

Calculs des Plans pour le IndNi(PPh₃)SiCl₃ {ASiCl₃}

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

Paramètres HA et FA :

14.6566 (0.0150) x + 3.4095 (0.0100) y - 21.6573 (0.0314) z = 7.6255
(0.0107)

* -0.0056 (0.0008) C1
* 0.0056 (0.0008) C3
* -0.0090 (0.0012) C3A
* 0.0090 (0.0012) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0075

15.9504 (0.0235) x + 3.1795 (0.0131) y - 18.3881 (0.0709) z = 8.0191
(0.0121)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 8.48 (0.24)

* 0.0000 (0.0000) C1
* 0.0000 (0.0000) C2
* 0.0000 (0.0000) C3
-1.6739 (0.0024) Ni
0.1923 (0.0056) C3A
0.2181 (0.0056) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

14.7754 (0.0096) x + 3.3165 (0.0085) y - 21.5720 (0.0215) z = 7.5822
(0.0095)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 8.00 (0.23)

* 0.0025 (0.0015) C3A
* -0.0091 (0.0015) C4
* 0.0044 (0.0017) C5
* 0.0071 (0.0017) C6
* -0.0135 (0.0016) C7
* 0.0085 (0.0015) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0083

Autres :

8.9156 (0.0056) x + 0.9397 (0.0022) y + 22.1229 (0.0081) z = 5.4632
(0.0023)

* 0.0000 (0.0000) Ni
* 0.0000 (0.0000) Si
* 0.0000 (0.0000) P

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000

15.0378 (0.0104) x + 3.3445 (0.0099) y - 20.8441 (0.0244) z = 7.7764
(0.0099)

Angle to previous plane (with approximate esd) = 86.87 (0.05)

* -0.0454 (0.0013) C1
* 0.0501 (0.0013) C2
* -0.0345 (0.0013) C3
* 0.0056 (0.0013) C3A
* 0.0241 (0.0013) C7A

Rms deviation of fitted atoms = 0.0357

