

2M11.2708.1

Université de Montréal

# Nouveaux composés imidato du nickel

par

Sophie Beaudoin

Département de chimie  
Faculté des Arts et Sciences

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

Avril 1999

©Sophie Beaudoin, 1999



4D

3

U54

1999

n. 012



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé

« Nouveaux composés imidato du nickel »

présenté par  
Sophie Beaudoin

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

André L. Beauchamp  
Davit Zargarian  
Christian Reber

Président rapporteur  
Directeur de recherches  
Membre du jury

Mémoire accepté le: ..... 99.07.28 .....

*Essayer de quitter cette terre en la laissant un peu  
meilleure que vous ne l'avez trouvée. Vous mourrez,  
alors, heureux, lorsque votre tour viendra, en songeant  
que vous n'avez pas perdu votre temps et qu'à chaque  
occasion, vous avez fait de votre mieux.*

*\_ Lord Baden-Powell*

## SOMMAIRE

Ce mémoire décrit les résultats de nos études de la synthèse de composés imidato du nickel. Les complexes étudiés sont de type  $(PR_3)_2Ni(\text{imidato})Y$ , où  $R = \text{Me, Ph et Cy}$ ,  $Y = \text{H, Cl, Br, Ph, CH}_2\text{SiMe}_3$  et  $\text{C}_2\text{Cl}_3$ , et où le ligand imidato est habituellement le phtalimidato. Les principales phosphines employées sont par ordre d'importance:  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{dppe}$  et  $\text{PCy}_3$ .

Les composés imidato *trans*  $(\text{PMe}_3)_2Ni(\text{phtal})\text{Cl}$  **2** et  $(\text{PMe}_3)_2Ni(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{phtal})$  **4** ont été préparés et caractérisés par la spectroscopie rmn ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{13}\text{C}$ ), l'analyse élémentaire et la diffraction des rayons X. Le complexe **2** cristallise dans le groupe spatial  $\text{P2}_1/\text{c}$ ,  $R = 0,0855$ ,  $\text{Ni-N} = 1,875(6)$  Å et le complexe **4** cristallise dans le groupe spatial  $\text{P2}_1/\text{n}$ ,  $R = 0,0584$ ,  $\text{Ni-N} = 1,961(5)$  Å. D'autres composés *trans* nickel-phtalimidato ont été préparés ( $R = \text{Me, Y} = \text{Cl, Br, CH}_2\text{SiMe}_3$ ;  $R = \text{Ph, Y} = \text{Ph}$ ; et  $R = \text{Cy, Y} = \text{H}$ ) et caractérisés par la spectroscopie rmn  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ .

La longueur des liaisons Ni-N a été interprétée en fonction des *influences trans* des ligands Cl et  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  et comparée aux autres composés  $\text{Ni-NR}_2$  rapportés dans la littérature.

Les structures de deux composés de départ de type  $(PR_3)_2Ni(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$ , où  $R = \text{Ph et Me}$ , ont été étudiés par rayons X. Le composé de triméthylphosphine cristallise dans le groupe spatial  $\text{P2}_12_12_1$ , alors que le composé de triphénylphosphine cristallise en  $\text{P2}_1/\text{n}$  avec  $R = 0,0531$  et  $0,0509$  respectivement. Ces composés présentent un désordre important au niveau de la liaison nickel-trichlorovinyle.

Mots clés: nickel, phtalimidato, phosphine, effet trans, rmn.

## Tables des matières

|  |     |
|--|-----|
| Liste des tableaux   | vii |
| Liste des figures  | vii |
| Liste des schémas  | ix  |
| Liste des abréviations et symboles   | x   |
| <b>1. Nouveaux composés imidato du nickel</b>                              |     |
| 1.1 Introduction   | 1   |
| 1.1.1 Objectif   | 1   |
| 1.2 Revue de la littérature  | 6   |
| 1.3 Cibles de travail  | 11  |
| <b>2. Complexes imidato du nickel</b>                                      |     |
| 2.1 Introduction   | 16  |
| 2.1.1 La triméthylphosphine  | 18  |
| 2.1.2 La triphénylphosphine  | 19  |
| 2.1.3 La tricyclohexylphosphine  | 19  |
| 2.1.4 La 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane                                  | 20  |
| 2.2 Synthèse des composés précurseurs                                      | 20  |
| 2.2.1 Synthèse des complexes de Ni(0) et Ni(II) dihalogénés                | 20  |
| 2.2.2 Synthèse des composés $L_2Ni(Y)X$                                    | 24  |
| 2.3 Réactivité des composés précurseurs avec divers imides                 | 44  |
| 2.4 Réactivité des composés précurseurs avec divers amides                 | 51  |
| 2.5 Nouveaux complexes <i>trans</i> phtalimidato-nickel                    | 54  |
| 2.5.1 Synthèse du complexe $(PPh_3)_2Ni(Ph)(phtal)$ <b>1</b>               | 54  |
| 2.5.2 Synthèses des complexes <b>2</b> et <b>3</b> , $(PMe_3)_2Ni(phtal)X$ | 55  |
| 2.5.3 Synthèse du complexe $(PMe_3)_2Ni(CH_2SiMe_3)(phtal)$ <b>4</b>       | 57  |
| 2.5.4 Synthèse du complexe $(PMe_3)_2Ni(C_2Cl_3)(phal)$ <b>5</b>           | 59  |
| 2.5.5 Synthèse du complexe $(PCy_3)_2Ni(H)(phtal)$ <b>6</b>                | 61  |
| 2.6 Réactivité des complexes nickel-imidato                                | 62  |

|  |     |
|--|-----|
| 2.6.1 Réactivité du complexe 2                                     | 63  |
| 2.6.2 Réactivité des autres complexes nickel-imidato               | 66  |
| 2.6.3 Résumé   | 70  |
| <b>3. Études cristallographiques</b>                               |     |
| 3.1 Structures des composés vinyles                                | 72  |
| 3.1.1 Généralités  | 72  |
| 3.1.2 Discussion sur le complexe de triphénylphosphine             | 75  |
| 3.1.3 Discussion sur le complexe de triméthylphosphine             | 77  |
| 3.2 Structure des composés nickel-imidato                          | 79  |
| 3.2.1 Généralités  | 79  |
| 3.2.2 Particularités des structures                                | 83  |
| <b>4. Partie expérimentale</b>                                     |     |
| 4.1 Procédures générales   | 85  |
| 4.1.1 Réactifs et solvants   | 85  |
| 4.1.2 Spectroscopies   | 86  |
| 4.2 Synthèses de complexes   | 87  |
| 4.2.1 Synthèses de complexes de nickel(0)                          | 87  |
| 4.2.2 Synthèses de complexes de nickel(II) dihalogéné              | 88  |
| 4.2.3 Synthèses de complexes <i>trans</i> avec PPh <sub>3</sub>    | 90  |
| 4.2.4 Synthèses de complexes <i>trans</i> avec PMe <sub>3</sub>    | 92  |
| 4.2.5 Synthèses de complexes <i>trans</i> avec PCy <sub>3</sub>    | 94  |
| 4.2.6 Synthèses de complexes <i>cis</i> avec dppe                  | 95  |
| 4.3 Synthèses de différents réactifs                               | 95  |
| 4.4 Étude de réactivité de différents complexes                    | 98  |
| 4.4.1 Réactivité des complexes de triphénylphosphine               | 98  |
| 4.4.2 Réactivité des complexes de triméthylphosphine               | 103 |
| 4.4.3 Réactivité des complexes de 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane | 110 |
| 4.4.4 Réactivité des complexes de tricyclohexylphosphine           | 113 |

**5. Conclusion et travaux futurs**

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 5.1 Discussion     | 116 |
| 5.2 Conclusion     | 121 |
| 5.3 Travaux futurs | 123 |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| <b>Bibliographie</b> | 125 |
|----------------------|-----|

|                 |   |
|-----------------|---|
| <b>Annexe I</b> | I |
|-----------------|---|

|                  |      |
|------------------|------|
| <b>Annexe II</b> | VIII |
|------------------|------|

|                   |    |
|-------------------|----|
| <b>Annexe III</b> | XI |
|-------------------|----|

## Liste des tableaux

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tableau I.</b> Déplacements chimiques en $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des composés<br>du nickel de Boncella  | 6   |
| <b>Tableau II.</b> Complexes de palladium de Boncella  | 7   |
| <b>Tableau III.</b> Données cristallographiques pour les complexes de types<br>$(\text{PR}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$  | 74  |
| <b>Tableau IV.</b> Détails de déformation du plan carré de $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$   | 76  |
| <b>Tableau V.</b> Longueurs de liaisons de divers complexes impliquant<br>la liaison $\text{Ni}-\text{C}_2\text{Cl}_3$ , Å   | 77  |
| <b>Tableau VI.</b> Comparaison des longueurs de liaisons de complexes<br>impliquant la liaison $\text{Ni}-\text{C}_2\text{Cl}_3$ , Å   | 78  |
| <b>Tableau VII.</b> Données cristallographiques pour les complexes Ni-imidato<br>$(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$ <b>2</b> et $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{phtal}$ <b>4</b>   | 81  |
| <b>Tableau VIII.</b> Comparaison des principales longueurs de liaisons de<br>$(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$ <b>2</b> et $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{phtal})$ <b>4</b> , Å | 82  |
| <b>Tableau IX.</b> Longueurs de la liaison Ni-N à travers divers complexes   | 118 |
| <b>Tableau X.</b> Coordonnées atomiques et facteurs de températures des<br>composés vinyliques   | II  |
| <b>Tableau XI.</b> Coordonnées atomiques et facteurs de température du<br>complexe $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$ <b>2</b>   | IX  |
| <b>Tableau XII.</b> Coordonnées atomiques et facteurs de température du<br>complexe $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{phtal})$ <b>4</b>   | XII |

## Liste des figures

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure 1.</b> Ligands de type imidato et amido   | 3   |
| <b>Figure 2.</b> Représentation du cône de Tolman pour des phosphines<br>asymétriques et symétriques  | 13  |
| <b>Figure 3.</b> Orbitales d du nickel dans diverses géométries   | 14  |
| <b>Figure 4.</b> Voies de synthèse employées  | 17  |
| <b>Figure 5.</b> Spectre $^1\text{H}$ du complexe $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{TmSm})\text{Cl}$   | 28  |
| <b>Figure 6.</b> Complexe $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$   | 30  |
| <b>Figure 7.</b> Complexe $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$   | 32  |
| <b>Figure 8.</b> Complexe $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Ph})(\text{phtal})$ <b>1</b>   | 54  |
| <b>Figure 9.</b> Complexe $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$ <b>2</b>   | 56  |
| <b>Figure 10.</b> Complexe $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{phtal})$ <b>4</b>   | 58  |
| <b>Figure 11.</b> Spectre $^1\text{H}$ du complexe <b>4</b>   | 58  |
| <b>Figure 12.</b> Complexe $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{phtal})$ <b>5</b>  | 59  |
| <b>Figure 13.</b> Complexe de nickel phtalimidato-hydrure <b>6</b>  | 61  |
| <b>Figure 14.</b> Représentation des molécules de $(\text{PR}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$                                      | 73  |
| <b>Figure 15.</b> Dessin ortep de $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$   | 75  |
| <b>Figure 16.</b> Dessin ortep de $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$   | 78  |
| <b>Figure 17.</b> Dessin ortep de $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$ <b>2</b>   | 82  |
| <b>Figure 18.</b> Dessin ortep de $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{phtal})$ <b>4</b>                                    | 83  |
| <b>Figure 19.</b> Complexe $(1\text{-Me-ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{phtal})$   | 84  |
| <b>Figure 20.</b> Complexe $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{Mes})[\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{O})\text{CHPh}_2]$ de Boncella <sup>[3]</sup> | 117 |

## Liste des schémas

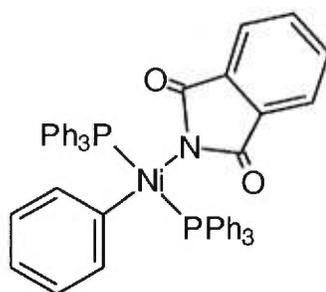
|  |    |
|--|----|
| <b>Schéma 1.</b> Cycle catalytique avec un centre métallique de palladium  | 8  |
| <b>Schéma 2.</b> Cycle catalytique avec un centre métallique d'iridium   | 10 |
| <b>Schéma 3.</b> Cycle catalytique avec Ni(COD) <sub>2</sub>   | 10 |
| <b>Schéma 4.</b> Mécanisme de réaction de la synthèse de Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>  | 21 |
| <b>Schéma 5.</b> Mécanisme de réaction de la synthèse des complexes de type<br>(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )Cl | 30 |
| <b>Schéma 6.</b> Mécanisme de réaction de la synthèse de (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )                          | 36 |
| <b>Schéma 7.</b> Mécanisme de réaction de la synthèse du complexe binucléaire<br>[(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni] <sub>2</sub> N <sub>2</sub>    | 37 |

## Liste des abréviations et symboles

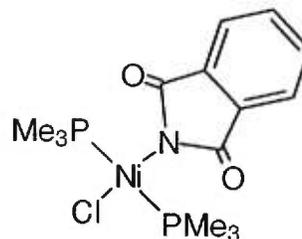
|                   |   |
|-------------------|---|
| $\delta$ :        | déplacement chimique en ppm                   |
| acac :            | acétylacétone (2,4-pentanedione)              |
| Ar :              | aryle, $C_6H_5^-$                             |
| BINAP :           | 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle   |
| COD :             | 1,5-cyclooctadiène                            |
| Cy :              | cyclohexyle                                   |
| d :               | doublet                                       |
| dba :             | dibenzylidène acétone                         |
| DMAD :            | diméthylacétylène dicarboxylate               |
| dmpe :            | 1,2-bis(diméthylphosphino)éthane              |
| dppe :            | 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane              |
| dmpp :            | 1,2-bis(diméthylphosphino)propane             |
| dppp :            | 1,2-bis(diphénylphosphino)propane             |
| dppf :            | 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène          |
| éq :              | équivalent                                    |
| Et :              | éthyle, $CH_3CH_2^-$                          |
| EtOH :            | éthanol                                       |
| HOMO :            | « highest occupied molecular orbital »        |
| Hz :              | hertz   |
| <sup>i</sup> Pr : | iso-propyle                                   |
| ir :              | infrarouge                                    |
| <i>J</i> :        | constante de couplage en Hz                   |
| Kcal :            | kilocalorie                                   |
| L :               | ligand neutre donneur d'une paire d'électrons |
| L <sub>n</sub> :  | ligand quelconque en nombre variable          |
| LUMO :            | « lowest unoccupied molecular orbital »       |
| M :               | métal   |
| Me :              | méthyle                                       |

|                    |   |
|--------------------|---|
| Mes :              | mésityle, 2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> |
| mol :              | mole  |
| NBS :              | <i>N</i> -bromosuccinimide, C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> NBr |
| PCy <sub>3</sub> : | tricyclohexylphosphine  |
| Ph :               | phényle   |
| phtal:             | ligand phtalimide   |
| PMe <sub>3</sub> : | triméthylphosphine  |
| PPh <sub>3</sub> : | triphénylphosphine  |
| ppm :              | partie par millions   |
| R :                | groupement organique (alkyle, acyle, etc.)                    |
| rmn :              | résonance magnétique nucléaire                                |
| s :                | singulet  |
| t :                | triplet   |
| thf :              | tétrahydrofuranne   |
| TMS :              | tétraméthylsilylane   |
| TmSm               | ligand CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>                      |
| X :                | ligand donneur de charge négative                             |

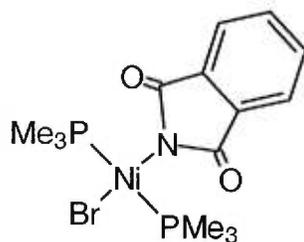
## Complexes nickel-imidato synthésisés



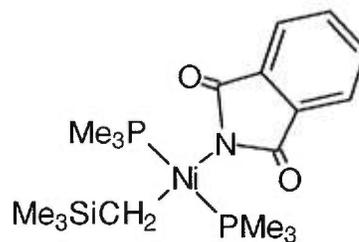
Complexe 1



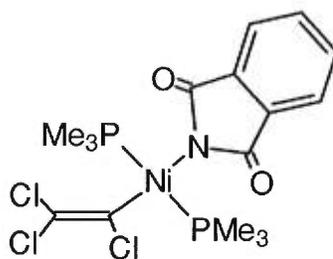
Complexe 2



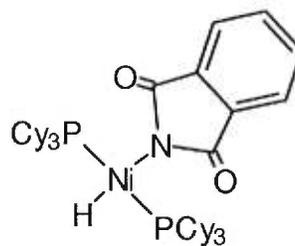
Complexe 3



Complexe 4



Complexe 5



Complexe 6

# Chapitre 1

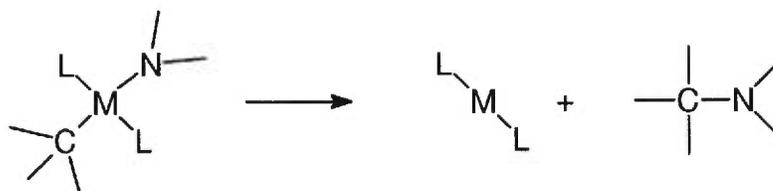
## Nouveaux composés imidato du nickel

### 1.1 Introduction

Ce mémoire en est un de chimie organométallique. La chimie organométallique possède plusieurs applications directes au niveau de l'industrie. Le sens principal de cette chimie se trouve surtout au niveau de la synthèse de complexes métalliques proprement dits, mais aussi de leur réactivité. Les complexes formés trouvent des applications en polymérisation catalytique, en catalyse homogène et hétérogène et en synthèse de produits divers tels les produits pharmaceutiques, les engrais et les surfactants.

#### 1.1.1 Objectif

L'objectif à long terme est de développer des composés qui vont catalyser la formation de nouvelles liaisons carbone-azote et ainsi contribuer à la chimie médicinale ou à la chimie organique au sens large.



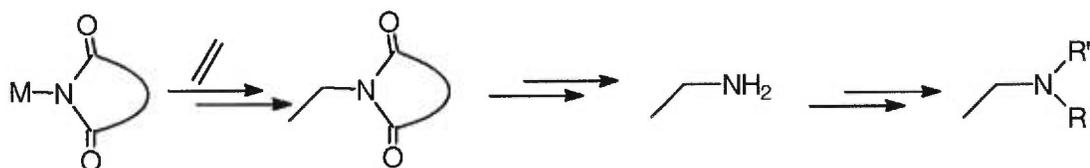
Cet objectif pourrait avoir de grands impacts au niveau commercial et industriel tel que mentionné plus haut. Mon travail a consisté dans un premier temps à synthétiser des complexes de nickel comprenant un groupement azoté et un groupement lié au nickel par un carbone. Il s'agit aussi de mesurer la variation des interactions des ligands selon les groupements positionnés vis-à-vis les uns des autres dans une géométrie plane carrée. Ce dernier phénomène est aussi appelé « effet trans ». Dans un second temps, il s'agit d'évaluer la réactivité de ces complexes au niveau de la catalyse.

Tout d'abord, le nickel a été choisi comme sujet d'étude. Pourquoi avoir choisi le nickel? Le nickel est un élément de transition du groupe 10 et à ce titre, plutôt riche en électrons. L'emploi du nickel permettrait d'obtenir des liaisons plutôt réactives avec l'azote. Les amines sont des bases de Lewis. Plusieurs amido représentent des ligands potentiellement donneurs  $\pi$ . La difficulté du projet relève du fait que le nickel et l'azote sont tous les deux riches en électrons. En ce sens, la formation de leur liaison n'est pas facilitée. Il y a aussi le fait que le nickel est considéré comme un métal mou et que les groupements  $\text{NR}_2^-$  sont au contraire considérés comme des bases dures. Lier le nickel avec un groupement  $\text{NR}_2^-$  va à l'encontre de la théorie des acides et bases durs et mous, qui énonce que les acides durs se lient de préférence aux bases dures et inversement.<sup>[1]</sup> On cherche aussi à savoir s'il y aura implication du second doublet libre de l'azote dans la liaison Ni-N par donation  $\pi$  et si oui, jusqu'à quel point. Étant donné que le nickel est riche en électrons, une autre question intéressante est de se demander s'il y a présence ou non de rétrodonation de la part du métal face aux divers ligands.



**Figure 1.** Ligands de type imidato et amido

Pour répondre à cette question, nous avons opté pour des composés azotés de type imidato. Les deux groupements carbonyles adjacents à l'azote sont des groupements électroattracteurs qui retiennent en quelque sorte le doublet d'électrons de l'azote. Ce sont des groupes vers lesquels est délocalisé le doublet  $\pi$ . Ils devraient favoriser la liaison de l'azote au nickel par cette stabilisation accrue. D'autre part, ce type de composé, une fois la liaison carbone-azote formée, représente une amine primaire protégée, ce qui rend le projet encore plus intéressant. La formation de liaisons de type métal- $\text{NH}_2$  n'est pas facile à cause de leur instabilité. Par contre, la formation de liaisons  $\text{M-NR}_2$  est plus simple. Par la suite, la formation d'une liaison  $\text{C-NR}_2$  permet d'obtenir la fonctionnalité désirée tel que montré dans la réaction suivante:



En second lieu, l'*effet trans* est un phénomène peu connu ou méconnu encore à ce jour. Il s'agit donc de tenter d'évaluer la force des liaisons et les diverses interactions que peuvent engendrer une même famille de composés sur un centre métallique donné. Pour ce faire, les complexes synthétisés varient quant aux ligands bien sûr, azotés ou autres, mais aussi au niveau

des phosphines et de la géométrie. Ceci, tout en essayant de conserver des points communs de comparaison d'un composé à l'autre.

Une définition proprement dite de l'*effet trans* est l'effet que peut avoir un ligand donné sur la vitesse de remplacement du groupement en position *trans* de ce ligand donné. Il s'agit d'un phénomène par lequel certains ligands arrivent à labiliser le ligand en position *trans* du premier dans un complexe plan carré<sup>[2a]</sup> et permettent une meilleure réactivité du complexe ou une meilleure substitution du ligand en position *trans* du ligand étudié.

Dans le cadre de ce projet, il s'agit d'évaluer la force de labilisation d'un ligand sur la liaison qui lui est opposée par le centre métallique. Mais on compte plus d'un phénomène pouvant contribuer à faire varier les forces de liaison métal-ligand. On retrouve l'*effet trans*, mais il y a aussi l'« influence trans » qui est différent de l'« effet trans », une différence subtile mais notable d'un point de vue théorique. On dénote aussi l'*influence cis* et toutes les questions d'électronégativité, densité électronique, polarité, rétrodonation, effet stérique, etc. Il sera donc tenté à travers ce mémoire d'élucider cette question pour une série donnée de ligands types.

Une définition générale de l'*influence trans* serait le pouvoir d'un ligand d'affaiblir la liaison métal-ligand du ligand opposé à ce dernier dans une géométrie plane carrée. L'*influence trans* suit généralement la capacité des ligands à être ou non de bons donneurs  $\sigma$ , alors que l'*effet trans* va plutôt dans le sens des ligands accepteurs  $\pi$ .<sup>[2b]</sup> Plus la capacité d'être donneur  $\sigma$  est forte chez un ligand, plus il aura une forte *influence trans*, et plus la capacité d'être un fort accepteur  $\pi$  se retrouve chez un ligand, plus il aura un fort *effet trans*. Les ligands qui sont de forts donneurs affaiblissent la liaison qui leur fait face par polarisation du centre métallique<sup>[2a]</sup>, alors que les ligands accepteurs facilitent la substitution en stabilisant l'état de transition lors d'une réaction. La différence subtile entre l'*effet* et l'*influence trans* réside donc dans le fait que l'un agit davantage au niveau de l'état fondamental de la

réaction, de façon thermodynamique, alors que l'autre entre en ligne de compte davantage au niveau de l'aspect cinétique de la réaction. Bien sûr, tout ceci demeure encore à l'état de spéculation malgré les nombreux efforts entrepris pour prouver ces théories.<sup>[2a, b, c, d]</sup>

La différence entre l'*effet trans* et l'*effet cis* est l'endroit d'où provient la labilisation et où elle est dirigée, mais il s'agit principalement du même type d'effet. La différence d'amplitude des *effets cis* et *trans* est probablement due à la différence du recouvrement effectif des orbitales dans les complexes,<sup>[2a]</sup> même chose en ce qui concerne l'*influence trans* et l'*influence cis*. Il faut toutefois noter que ce dernier phénomène pèse beaucoup moins dans la balance d'un complexe que l'*effet trans*, l'*effet cis* et l'*influence trans* d'un ligand. Ceux-ci sont généralement beaucoup plus importants que l'*influence cis*.<sup>[2c]</sup> Les autres phénomènes mentionnés pouvant faire varier la force des liaisons métal-ligand relèvent des propriétés orbitales et électroniques. Ces propriétés sont propres à chacun.

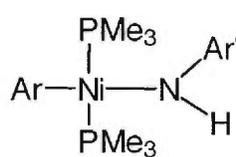
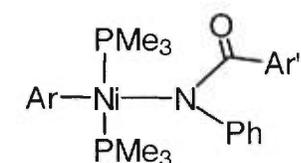
La nomenclature organométallique se sert de la lettre L pour désigner les ligands neutres, tels  $PR_3$  et CO, et de la lettre X pour représenter les ligands anioniques, tels  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $\bar{N}R_2$ ,  $R^-$ , etc. L'emploi du symbole  $L_n$  réfère arbitrairement à tous les types de ligands. Tout au long de ce mémoire, ces symboles seront employés selon les significations mentionnées.

Ainsi seront présentées dans un premier temps les recherches antérieures faites sur le sujet et dans un second temps les travaux que nous avons effectués dans la poursuite de ces objectifs.

## 1.2 Revue de la littérature

Les composés de nickel les plus semblables à nos objectifs ont été obtenus par J. M. Boncella et coauteurs <sup>[3]</sup> en 1995. Il s'agit de complexes de type *trans* (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(Ar)(NHAr') où les groupements aryles varient de la façon qui suit.

**Tableau I.** Déplacements chimiques en  $\text{rnm}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  des composés du nickel de Boncella

|   | Ar  | Ar'   | $\delta(\text{ppm})$ |
|---|-----|---|----------------------|
|    | Ph  | Ph  | -14,73               |
|   | Ph  | 2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | -16,51               |
|   | Mes | Ph  | -14,99               |
|   | Mes | 2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | -18,07               |
|  | Mes | NHPh  | -14,78               |
|   | Mes | CHPh <sub>2</sub>   | -17,12               |
|   | Mes | NHMe <sub>3</sub>   | -14,61               |

D'après ces composés et le peu d'information qu'offre la littérature sur le nickel, il semblerait que les composés amido du nickel aient besoin d'un groupement plutôt électrodonneur et encombrant tel le ligand mésityle en position *trans* pour pouvoir se lier au nickel. Il n'y a pas non plus de composés nickel-chlore analogues. On peut toutefois remarquer la tendance des signaux  $\text{rnm}$  à se déplacer légèrement vers des plus hauts champs lorsqu'il y a substitution du ligand phényle par un ligand mésityle et aussi lorsqu'il y a substitution du groupement phényle par un groupement 2,6-di(isopropyl)phényle sur l'amine. C'est donc que la coordination de la

phosphine au nickel varie et son déplacement chimique se trouve influencé selon cette plus ou moins forte coordination.

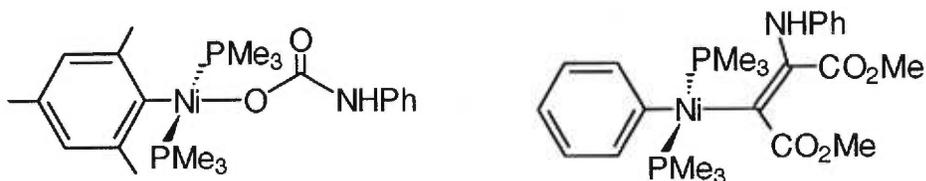
Boncella a aussi synthétisé les mêmes complexes ou des dérivés plus ou moins semblables aux précédents, mais avec un centre métallique de palladium.<sup>[4]</sup> À titre comparatif, voici certains complexes synthétisés et leur signaux en  $\text{rnm } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  respectifs.

**Tableau II.** Complexes de palladium de Boncella

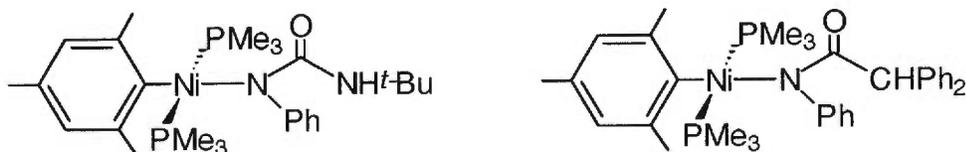
| Complexes   | $\delta$ (ppm) |
|---|----------------|
| $(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{Ph})[\text{NHPH}]$   | -16,79         |
| $(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{Ph})[\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ | -18,43         |
| $(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{Ph})[\text{N}(\text{Me})\text{Ph}]$                            | -15,06         |
| $(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{Me})[\text{NHPH}]$   | -14,15         |

Il est ici possible de faire le même raisonnement que précédemment concernant les déplacements chimiques face aux différents ligands et substituants, comparer les ligands méthyle et phényle ou les substituants sur l'amine, phényle et 2,6-di(isopropyl)phényle, hydrogène et méthyle.

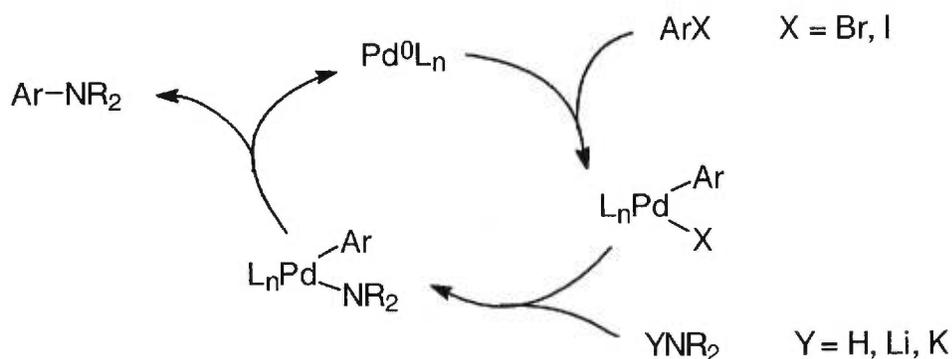
Boncella a surtout étudié dans ses complexes du nickel la réactivité du complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{Mes})[\text{NHPH}]$ .<sup>[3]</sup> Des réactions d'insertion peuvent survenir à la liaison Ni-N ou à la liaison N-H selon le réactif employé. Toutes les réactions ont été faite dans le pentane sans chauffage. Avec l'emploi de  $\text{CO}_2$  ou DMAD, il y a insertion à la liaison Ni-N pour former les complexes



respectivement. Par contre, avec l'emploi d'un isocyanure tel  $t\text{-BuNCO}$  ou avec l'emploi de  $\text{Ph}_2\text{CCO}$ , il y a insertion dans la liaison N-H pour former les complexes suivants:

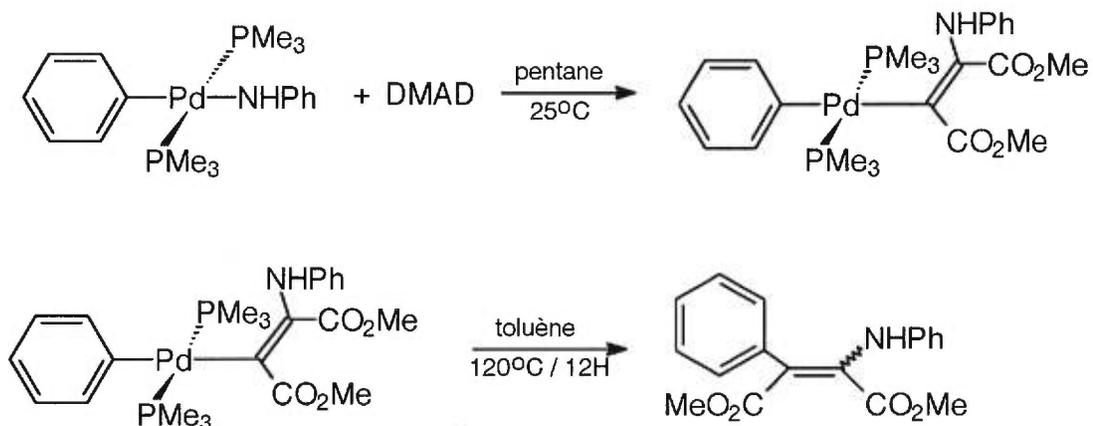


Pour ce qui est de la formation de liaisons carbone-azote, certains chercheurs ont réussi à développer des systèmes catalytiques avec différents complexes des groupes 9 et 10. S. L. Buchwald (1996 et 1997) et J. F. Hartwig (1996) synthétisent des groupements  $\text{Ar-NR}_2$  à partir de complexes de palladium. Buchwald procède également à l'amination catalytique d'un bon nombre de dérivés aryles iodés<sup>[5, 6, 7]</sup> et bromés<sup>[6, 7, 8]</sup> à la température de la pièce. Il utilise le complexe  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  en tant que catalyseur. Le tout s'effectue selon une réaction intermoléculaire avec l'emploi de diverses phosphines chélatantes pour ensuite obtenir les produits désirés. Hartwig, quant à lui, produit divers composés d'une réaction d'arylation de la benzophénone hydrazone<sup>[7]</sup> ou des réactions d'amination d'aryles halogénés<sup>[9]</sup>. Toutes ces réactions sont des cycles catalytiques dont le catalyseur est le complexe  $(\text{dppf})\text{PdCl}_2$ .

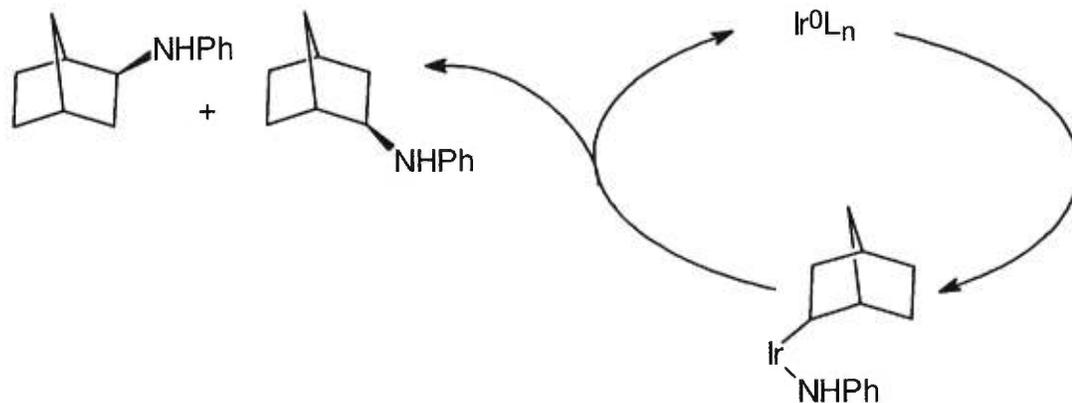


**Schéma 1.** Cycle catalytique avec un centre métallique de palladium

Boncella a aussi publié en 1992 un article traitant de la formation de liaisons carbone-azote à partir de complexes de palladium.<sup>[10]</sup> Dans ce cas-ci, il s'agit d'une réaction d'insertion dans la liaison Pd-N du diméthylacétylène dicarboxylate (DMAD) qui résulte en la formation d'une liaison carbone-azote et ce, avec deux composés principaux:  $(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Y})(\text{NHPH})$  où  $\text{Y} = \text{H}$ ,  $\text{C}(\text{H})=\text{NPh}$ . Suite à l'insertion, le traitement des complexes en solution dans du toluène à reflux donne une réaction d'élimination réductrice du centre métallique vers un  $\text{Pd}^0$  et un couplage des ligands en position *trans*. Mais il ne s'agit pas ici d'un cycle catalytique étant donné la difficulté à synthétiser les précurseurs de façon isomériquement pure.

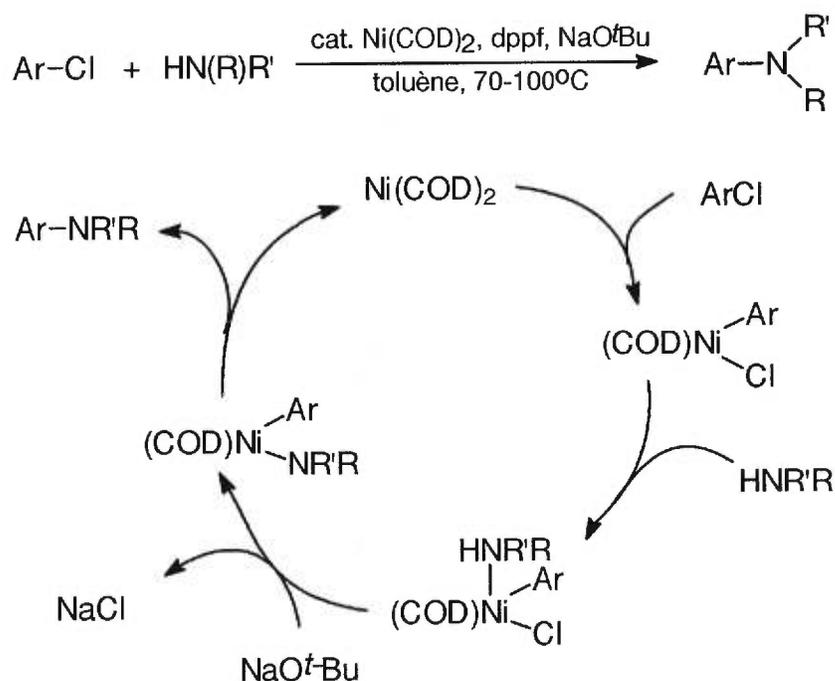


On retrouve aussi A. Togni<sup>[11]</sup> (1997), A. L. Casalnuovo<sup>[12]</sup> et D. Milstein<sup>[12]</sup> (1988), qui procèdent à la formation de liaisons carbone-azote à partir de complexes d'iridium. Dans tous les cas, ils ont formé le même type de liaison carbone-azote, soit toujours un groupement norbornylène avec un azote substitué. Voici un schéma type de leur travaux:



**Schéma 2.** Cycle catalytique avec un centre métallique d'iridium

Le seul à avoir réussi à faire l'amination d'aryles halogénés par voie catalytique avec un complexe de nickel est Buchwald (1997).<sup>[13]</sup> Il procède au couplage de divers aryles avec une série d'amines primaires et secondaires au moyen du catalyseur  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  pour obtenir des amines secondaires et tertiaires. L'emploi de phosphines chélatantes, en l'occurrence dppf, favorise grandement la réaction.



**Schéma 3.** Cycle catalytique avec  $\text{Ni}(\text{COD})_2$

En regard de tout ceci, on peut conclure que les complexes de nickel de ce type sont encore peu connus et que la formation de liaison carbone-azote s'est toujours faite de la même façon, c'est-à-dire avec le même genre de composé et nécessitant toujours l'emploi de ligand chélatant tels dppf ou BINAP. Mais rares sont les catalyseurs de nickel pour ce type de réaction. De plus, la synthèse de complexe amido du nickel semble toujours demander l'emploi du ligand ou substituant aryle en position *trans*. Le doublet  $\pi$  libre de l'azote se trouve stabilisé par donation vers l'orbitale  $\pi^*$  du phényle. Mais pourquoi en est-il ainsi et qu'en serait-il si ce ligand était remplacé ? Est-ce que le doublet libre de l'azote a réellement besoin d'être stabilisé pour pouvoir se lier au nickel et est-ce que cette stabilisation peut être générée différemment ? Cette question sera étudiée au travers des pages qui vont suivre.

Notre groupe de recherche a rapporté les premiers composés nickel-imidato, ils impliquent cependant un ligand à haptacité variable, soit le ligand indényle.<sup>[14]</sup> Les propriétés du ligand imidato peuvent avoir de grands impacts. Les multiples fonctionnalités qu'il peut engendrer sur de futures liaisons carbone-azote sont des plus intéressantes du point de vue d'un organicien et donc d'un organométallicien. Somme toute, voilà les bases et fondements de ce projet et sa raison d'être pour le bien de la science qu'il vient de vous être décrit.

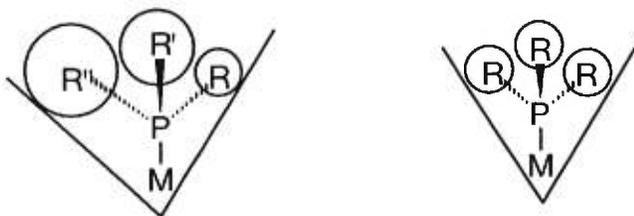
### 1.3 Cibles de travail

Une définition plus en détails de ce projet consiste à établir plus spécifiquement les composés cibles à comparer et les types de divergences à mettre en valeur.

Tout d'abord, il s'agit de procéder à la synthèse des complexes. Puis la première grande comparaison à établir est la différence entre les complexes de géométrie *trans* et ceux de géométrie *cis* au niveau de la liaison Ni-N. Comment sera affectée cette liaison par rapport à la géométrie des complexes? Pour ce faire, l'utilisation de la triphénylphosphine par rapport au bis(diphénylphosphino)éthane sera de mise. Ce sont là deux phosphines semblables par leurs substituants, mais la seconde est chélatante et favorisera la géométrie *cis*.

La seconde partie du projet consiste à trouver une série de ligands semblables, afin de déterminer leurs influences sur le lien Ni-N face à un ligand imidato donné. Quels seront les effets de ces ligands sur la liaison nickel-azote de complexes semblables? Le ligand azoté choisi est donc le phtalimide. La majorité des synthèses seront effectuées dans le but d'obtenir un complexe nickel-phtalimidato. Les ligands azotés succinimide et maléimide seront aussi brièvement utilisés à titre de comparaison avec d'autres ligands imidato.

Pour observer la possible *influence cis*, l'emploi de différentes phosphines sera aussi de mise. La principale phosphine demeure la triphénylphosphine pour des raisons de coût et de très grande stabilité, mais la triméthylphosphine sera aussi beaucoup utilisée. Le choix s'est arrêté sur la triméthylphosphine entre autres pour sa petite taille mais aussi pour son fort caractère électrodonneur. En chimie organométallique, la façon de caractériser la taille des phosphines est par le cône de Tolman. Il s'agit en fait de l'angle d'ouverture formé par les substituants sur le phosphore. Le métal forme la tête de l'angle et les surfaces de Van der Waals des substituants forment les côtés de l'angle.



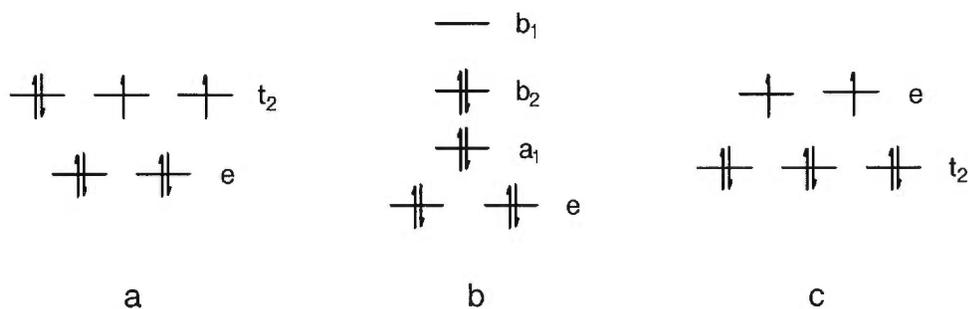
**Figure 2.** Représentation du cône de Tolman pour des phosphines asymétriques et symétriques

Ainsi  $\text{PPh}_3$ , qui est une phosphine plutôt encombrante, a un cône de Tolman de  $145^\circ$  alors que  $\text{PMe}_3$  en a un de  $118^\circ$ .<sup>[15]</sup> L'emploi de  $\text{PMe}_3$  n'est pas seulement dû à sa faible taille, mais aussi au fait que c'est une phosphine beaucoup plus électrodonneuse que  $\text{PPh}_3$ . Ainsi, il y aura davantage d'électrons dans l'entourage du nickel, ce qui devrait favoriser sa liaison avec l'azote s'il y a rétrodonation de la part du métal. La tricyclohexylphosphine a aussi été utilisée, mais beaucoup plus brièvement. C'est une très grosse phosphine, encore plus encombrante que  $\text{PPh}_3$ . Elle possède un angle de cône de  $170^\circ$ . Cette phosphine attire l'attention parce qu'elle permet de former des complexes hydrures.<sup>[16]</sup> Il serait intéressant de voir l'influence que peut avoir un hydrure sur un ligand imidato et sa liaison avec le centre métallique. Contrairement à Boncella qui n'emploie que  $\text{PMe}_3$ , il sera tenté de comprendre l'influence des phosphines en les variant d'un complexe à l'autre. Il est cependant de mise de rappeler qu'il semblerait que la stabilité des complexes avec des phosphines est davantage régie par la taille de celles-ci que par leur caractère électronique.<sup>[17]</sup>

Le nickel possède des nombres de coordination de quatre ou de six. Le Ni(II) avec un nombre de coordination de quatre, forme habituellement des complexes de géométrie plane carrée. Son nombre de coordination est ainsi généralement de quatre. En plus des deux liaisons Ni-P et de la liaison Ni-N, il reste une liaison pour un autre ligand. C'est à travers cet autre ligand que

sera étudié plus en profondeur la variation de la liaison nickel-azote. Les ligands utilisés seront des groupements alkyles et aryles, saturés ou insaturés, qui varient en terme de propriétés électroniques davantage qu'en terme d'encombrement stérique. Des essais seront aussi effectués avec des ligands à base de silicium et d'étain. Ceci ayant pour objectif entre autres de produire des liaisons bimétalliques avec le nickel. Des groupements  $\text{SnR}_3$  et  $\text{SiR}_3$  ont des *effets trans* très forts, comparables à celui du carbonyle. Ils offrent également une chimie fort intéressante avec les complexes de palladium. Ils forment des produits intermédiaires encore inconnus et les mécanismes des réactions ne sont pas très bien compris. Peut-être que ces questions trouveront des réponses dans la chimie du nickel? Le but en bout de ligne étant toujours de former des liaisons carbone-azote, les ligands à base de carbone seront cependant favorisés.

La caractérisation des produits et le suivi des réactions seront majoritairement fait par spectroscopie rmn du phosphore et du proton. Dans son état d'oxydation II, les composés du nickel sont observables par la rmn du phosphore lorsqu'ils sont diamagnétiques (ou plan carré). Il peut arriver que certains composés ne soient pas observés par la rmn du phosphore. Ils sont alors dits paramagnétiques, c'est-à-dire que les électrons ne sont pas tous paires et empêchent une observation rmn.



**Figure 3.** Orbitales d du nickel dans diverses géométries

a: tétraèdre régulier, b: plan carré régulier (l'ordre énergétique des orbitales occupées varie), c: octaèdre régulier

Tout dépendant des substituants sur le nickel, les complexes sont alors soit de géométrie tétraédrique ou octaédrique avec un état d'oxydation II, soit avec un état d'oxydation I ou III peu importe la géométrie. Il faut dire que des degrés d'oxydation de I et de III sont hors du commun dans la famille des métaux du groupe 10. Toute autre combinaison qui amène les électrons à être non pairés est aussi conforme avec ce résultat.

Dans la suite de ce mémoire, le déroulement des synthèses sera d'abord présenté, puis les complexes obtenus et les divers réactifs employés pour les synthèses mêmes ou pour l'étude de la réactivité des complexes. Il y sera aussi question des difficultés rencontrées. Une section discutant de la comparaison des divers composés synthétisés suivra. Il s'agit de l'essence même du projet, soit d'établir des corrélations entre les divers ligands et leurs influences ou interactions à travers les complexes. Ensuite se trouve un chapitre de partie expérimentale qui donne en détail les synthèses des complexes, puis viennent la conclusion et les annexes. Il faut cependant garder en mémoire que tout le long de ce texte, il s'agit de discussion de réactions de synthèses. La redondance pourrait paraître importante.

# Chapitre 2

## Complexes imidato du nickel

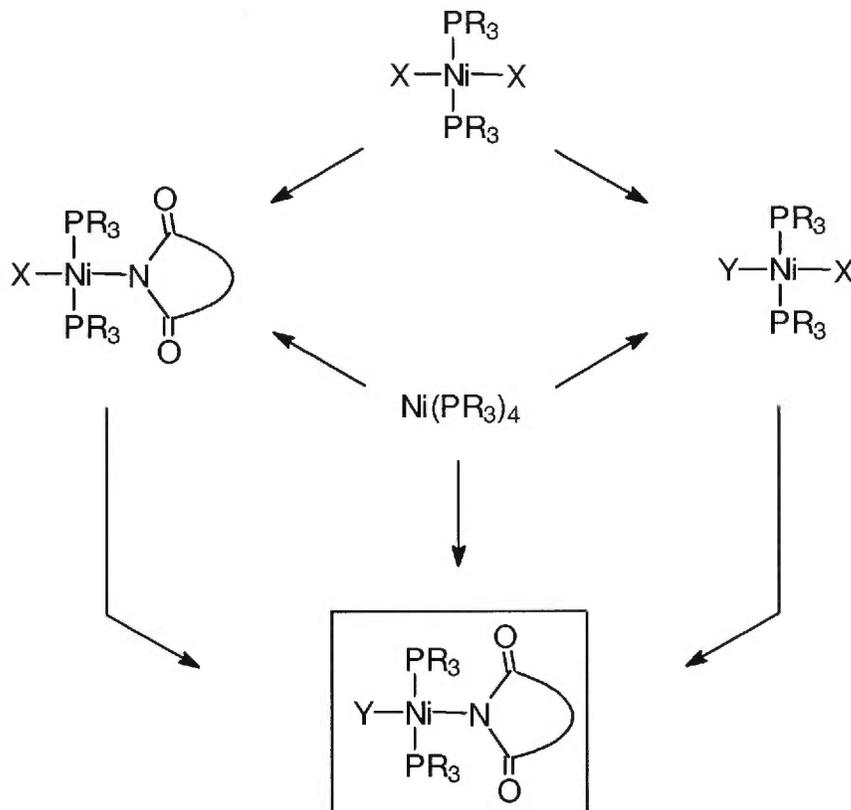
### 2.1 Introduction

Tout d'abord, la présentation des diverses phosphines de travail s'impose. Les phosphines ont des signaux rmn bien à elles. Il serait donc intéressant de savoir quels sont ces signaux caractéristiques. Toutefois, mentionnons que tous les spectres rmn qui seront présentés ont été enregistrés dans du benzène deutéré, à moins d'avis contraire.

Ensuite, seront présentés les complexes précurseurs, qui sont premièrement synthétisés et caractérisés par la spectroscopie rmn du phosphore et du proton, puis les composés nickel-imidato suivront de la même façon. C'est complexes varient quant aux phosphines, mais aussi quant aux ligands Y positionnés de façon trans au ligand imidato.

Les principales voies de synthèse pour parvenir aux complexes nickel-imidato finaux sont résumées à la figure 4. Les composés de départ sont des complexes de Ni(II) ou de Ni(0). Les réactions faites à partir de ces précurseurs sont des imidations, des arylations ou des alkylations. Quelques essais visaient à produire ces deux étapes en une seule.

Dans certains cas, il s'avère que la phosphine en est une chélatante de façon à pouvoir favoriser une géométrie *cis* des complexes. Mais les voies de synthèse employées sont les mêmes, soit des imidations, des arylations ou



**Figure 4.** Voies de synthèse employées

des alkylations à partir de complexes de degré d'oxydation 0 ou II. La production de complexe *cis* avait pour but de mesurer l'impact des géométries sur la liaison nickel-azote, c'est-à-dire de savoir si l'*effet trans* des phosphines a une influence sur la liaison nickel-azote, mais aussi de pouvoir comparer les géométries *cis* et *trans*, de pouvoir tirer des conclusions quant aux différents effets des ligands autres que les phosphines et leurs pouvoirs *trans* et *cis* respectifs. Un autre but était de savoir si les positions *cis* des ligands azoté et organique va faciliter l'élimination réductrice de ceux-ci:



### 2.1.1 La triméthylphosphine

La principale phosphine utilisée est la triméthylphosphine. Il s'agit d'une phosphine plutôt électrodonneuse de faible encombrement stérique. Ses propriétés électroniques priment sur son encombrement stérique. Elle possède un angle de cône de  $118^\circ$  seulement. La phosphine libre a un déplacement chimique en rmn du phosphore qui se situe à  $-63,6$  ppm. L'oxyde de cette phosphine devrait se situer aux environs de  $39$  ppm, bien qu'il n'est pas observé régulièrement dans nos travaux, contrairement à  $\text{OPPh}_3$ . Ceci est probablement dû au fait que la triméthylphosphine est une phosphine beaucoup plus volatile que la triphénylphosphine.

La plupart des complexes synthétisés ont des signaux représentatifs de cette phosphine en spectroscopie rmn du proton sous la forme de triplet. Ces triplets sont occasionnés par des couplages dits virtuels, caractéristiques des complexes bisphosphine.<sup>[18]</sup> Ce sont des couplages occasionnés par les deux phosphines bien qu'elles soient en position *trans* l'une de l'autre et par conséquent, équivalentes. Curieusement, ce phénomène n'est observé que chez les complexes de type  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiL}'\text{L}$  et jamais chez les complexes symétriques de type  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiL}_2$ .

Parmi les solvants de réaction employés, les solvants polaires chlorés sont proscrits parce que les composés avec la triméthylphosphine ont tendance à être très instables dans les solvants chlorés. Il y a décomposition rapide des produits ou marche arrière des synthèses pour un retour à des composés comportant des ligands chlorures.

### **2.1.2 La triphénylphosphine**

Par ordre d'importance, la seconde phosphine la plus employée est la triphénylphosphine. Il s'agit d'une phosphine peu coûteuse que l'on retrouve dans un grand nombre de composés de toutes sortes. Elle possède des propriétés stériques non négligeables avec un cône de Tolman de  $145^\circ$ . La phosphine libre a un signal en rmn du phosphore à  $-4,8$  ppm, alors que l'oxyde de phosphine se trouve à  $25,5$  ppm. Il n'est pas rare de rencontrer ce signal puisque cette phosphine s'oxyde très facilement et est peu volatile, au contraire de la triméthylphosphine. Mais il est assez aisé de s'en débarrasser lors de la purification des composés par des lavages à l'hexane.

Le fait de posséder des cycles aromatiques confère aussi à la triphénylphosphine des propriétés électroniques intéressantes. C'est une phosphine considérée comme étant peu électrodonneuse, mais qui possède un *effet trans* assez grand en plus d'un bon encombrement stérique.

### **2.1.3 La tricyclohexylphosphine**

La troisième phosphine employée au niveau des complexes *trans* est la tricyclohexylphosphine. Il s'agit d'une phosphine des plus encombrantes. Ses propriétés stériques priment de par beaucoup sur son caractère électronique. Elle possède un angle de cône de  $170^\circ$ . L'emploi de cette phosphine avait pour but de bloquer par encombrement stérique des réactions rapides d'attaque du centre métallique.

La phosphine libre a un signal en rmn du phosphore situé à  $10,5$  ppm, alors que l'oxyde de phosphine se situe à  $46,1$  ppm. Cette phosphine joue cependant des tours. La taille de la phosphine peut amener les complexes à

adopter des géométries tordues et ainsi la spectroscopie rmn ne montre aucun signal même si le produit est bel et bien formé. Les complexes deviennent paramagnétiques et sont de cette façon indétectables par la spectroscopie rmn du phosphore.

#### **2.1.4 La 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane**

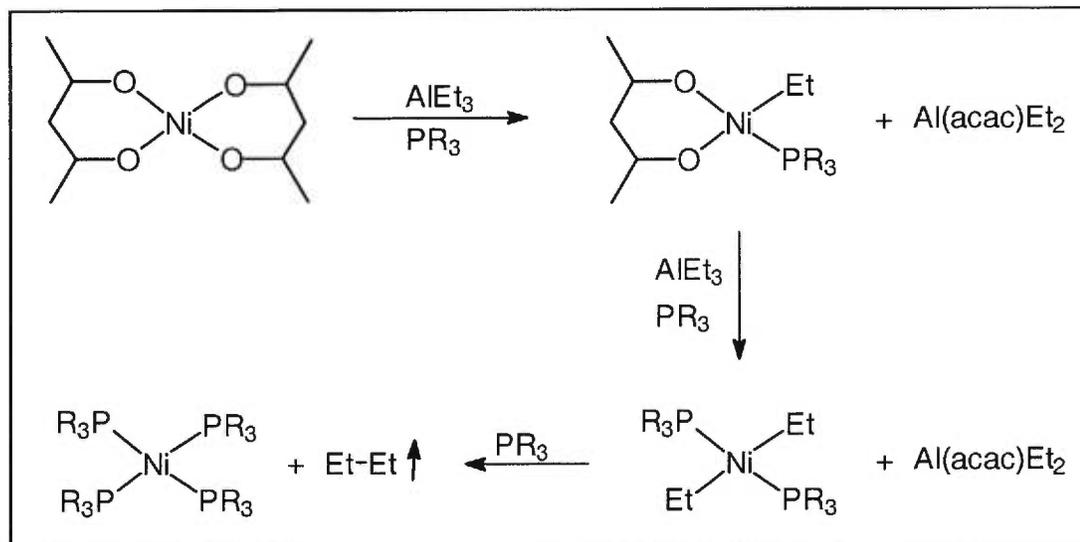
La 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane est une phosphine chélatante qui favorisera la synthèse de complexes *cis*. De par ses substituants, c'est une phosphine plutôt encombrante ressemblant de très près à la triphénylphosphine. La phosphine libre a un signal en rmn du phosphore à -12,34 ppm, tandis que l'oxyde de phosphine en a un situé à 23,0 ppm sous forme de singulets.

### **2.2 Synthèse des composés précurseurs**

Tout d'abord, des composés de départ ne comportant que des phosphines ou des halogènes seront présentés, puis suivront les composés de type  $L_2Ni(Y)X$  et  $L_2Ni(X)N$  qu'on a obtenus ou tenté d'obtenir (où  $L_2$  correspond à 2  $PR_3$  ou dppe).

#### **2.2.1 Synthèse des complexes de Ni(0) et Ni(II) dihalogénés**

La synthèse des complexes de nickel(0) débute avec le bis(acétylacétonate) de nickel(II) auquel est ajouté la phosphine voulue et un agent réducteur, qui est ici le triéthylaluminium. Cette méthode est empruntée pour deux phosphines, soit  $PPh_3$  et  $PMe_3$ .



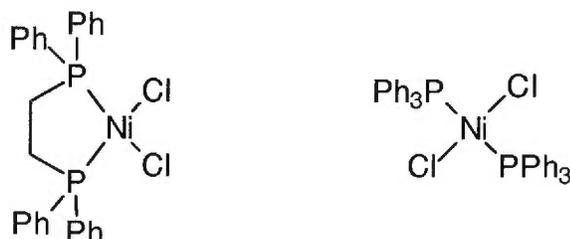
**Schéma 4.** Mécanisme de réaction de la synthèse de  $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$

Le tétrakis(triphénylphosphine)nickel(0) est un complexe de couleur rouille à l'état solide. Il a tout d'un complexe paramagnétique: la couleur foncée, aucun signal en rmn, une géométrie possiblement tétraédrique, mais il possède dix-huit électrons. Tout au long de ces travaux, le nickel adopte généralement la géométrie plane carrée. Toutefois, la présence de quatre phosphines encombrantes confère ici au nickel une coordination plutôt tétraédrique, d'où sa couleur. La taille des phosphines fait en sorte que le composé en solution ne présente que trois phosphines liées à la fois. Il y a échange rapide des phosphines. Des réactions de substitution d'une ou deux phosphines sont donc ainsi favorisées. La synthèse de ce composé se fait selon la réaction (1). Cette réaction présente un mécanisme particulier montré au schéma 4. Il s'agit d'une réaction d'élimination réductrice qui nous semble la plus probable.

Il en va de même pour le composé de triméthylphosphine. Le complexe obtenu est de couleur blanc crème, est très explosif et instable à

l'air. Il a un déplacement chimique en rmn du phosphore sous forme d'un singulet très large situé à -21,30 ppm et en rmn du proton à 1,15 ppm.

La synthèse du troisième produit de nickel(0), un composé avec la phosphine chélatante dppe, se réussit très bien.<sup>[19, 20]</sup> Le complexe Ni(dppe)<sub>2</sub> a un déplacement chimique en rmn du phosphore situé à 44,7 ppm, avec un signal en rmn du proton situé à 2,09 ppm (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) et des signaux aromatiques. Bien que ce produit soit plutôt stable à l'air à l'état solide, il se décompose à une vitesse relativement rapide lorsqu'il est en solution. Les spectres rmn sont pour la plupart enregistrés dans le benzène deutéré pour des questions de stabilité des produits. Un test avec ce composé a été effectué pour s'apercevoir que le produit se transforme lentement vers le composé dihalogéné lorsqu'il est simplement en solution dans des solvants chlorés. Par exemple, lorsqu'il est mis en solution dans le chloroforme deutéré, il prend huit jours avant de s'oxyder complètement et former le complexe de nickel(II) dihalogéné.



En ce qui concerne les complexes de nickel dihalogéné, les produits bien connus sont facilement synthétisés à l'air libre. Il s'agit des complexes de PPh<sub>3</sub> et de dppe chlorés. Le complexe (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> est de couleur vert forêt foncé et est paramagnétique. Il ne donne par conséquent aucun signal en rmn du phosphore. Le complexe (dppe)NiCl<sub>2</sub> est de couleur orangée et a un signal en rmn du phosphore situé à 50,7 ppm. Ces deux complexes ont des solubilités très faibles. Ils sont partiellement solubles dans les solvants polaires, de préférence chlorés, tels le chloroforme et le dichlorométhane, ou encore l'acétonitrile, et fort peu solubles dans les solvants aprotiques couramment employés tels le thf et le toluène. L'éthanol est aussi utilisé avec

ces complexes, mais en ce dernier il subsiste généralement une décomposition plutôt rapide des complexes.

Pour ce qui est des complexes de triméthylphosphine, leur synthèse doit nécessairement être faite sous une atmosphère inerte étant donné leur très grande instabilité à l'air libre. Il s'agit de mettre en solution le complexe de Ni(II) dihalogéné voulu et la phosphine. Le complexe  $(PMe_3)_2NiCl_2$  est de couleur rouge et a des signaux situés à -22,25 ppm en  $^{31}P\{^1H\}$  et à 0,93 ppm en  $^1H$ . Pour l'analogue bromé, il faut d'abord procéder à la synthèse du produit  $(PMe_3)_3NiBr_2$  selon la méthode précédente, le remettre en solution et évaporer le solvant pour finalement obtenir le complexe voulu.<sup>[21]</sup> Ce composé, soit  $(PMe_3)_2NiBr_2$ , est de couleur violette et a des signaux situés à -17,9 ppm en  $^{31}P\{^1H\}$  et à 1,13 ppm en  $^1H$ .



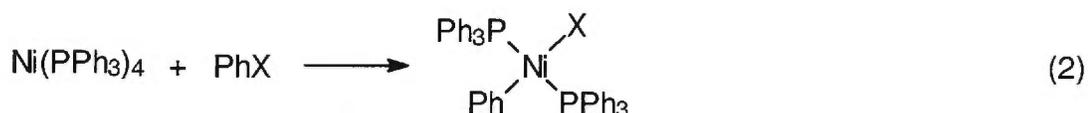
En ce qui concerne les composés de tricyclohexylphosphine, deux composés dihalogénés ont été synthétisés. Le composé chloré a d'abord été synthétisé, puis le composé bromé a été produit pour des raisons de réactivité. Le fait que le brome soit un meilleur groupe partant suggère une plus grande réactivité du complexe. Les complexes  $(PCy_3)_2NiX_2$  n'ont pas de signaux en  $^{31}P$  en RMN du phosphore. La raison est probablement que la géométrie du complexe est davantage tétraédrique que plane carré étant donné la taille des phosphines. Mais la couleur des complexes va à l'encontre de cette suggestion, puisque généralement les couleurs chaudes réfèrent à un plan carré du nickel, alors que des couleurs foncées sont généralement pour des coordinations tétraédriques. Le complexe chloré est de couleur rose alors que le bromé est plutôt brun pâle. La structure suggérée pour ces complexes est un plan carré assez tordu vers le tétraèdre pour produire un déplacement

des orbitales et rendre les électrons pairés. Une autre explication serait qu'il y a un échange rapide en solution des phosphines trop encombrantes et ceci rend les complexes indétectables par la spectroscopie rmn du phosphore. Ces hypothèses sont lancées malgré la couleur des complexes plutôt représentative d'un plan carré. Tels de bons composés dihalogénés, la solubilité de ces complexe est très faible. Ils sont insolubles dans la plupart des solvants employés.

### **2.2.2 Synthèse des composés $L_2Ni(Y)X$**

Y correspond au ligand phényle

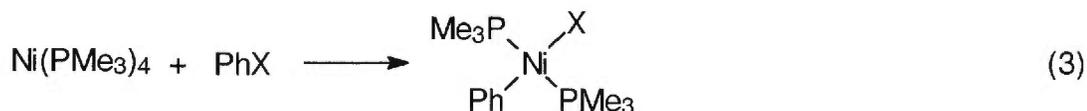
Le composé  $Ni(PPh_3)_4$  est traité avec un aryle halogéné pour obtenir un composé *trans* de type  $(PPh_3)_2Ni(Ph)X$ . Cette réaction d'addition oxydante donne de bons résultats pour deux halogènes, soit le chlore et le brome. Ce sont d'ailleurs les deux dérivés déjà connus dans la littérature.<sup>[22]</sup>



L'isolation des produits avec une bonne pureté a été réussie avec des rendements qui excèdent 60 %. Les composés obtenus sont de géométrie plane carré et de couleur jaune, le produit bromé ayant une teinte légèrement plus foncée que le produit chloré. Dans le cas du chlore, le complexe donne un signal en rmn  $^{31}P\{^1H\}$  situé à 21,9 ppm, alors que le produit bromé en donne un à 23,1 ppm. Ceci est conforme avec le fait que le brome est un halogène ayant un caractère électroattracteur plus faible. Par effet inductif, ceci amène la phosphine à être plus fortement coordonnée au nickel. Il est

donc normal de voir le déplacement chimique de la phosphine situé à plus bas champ que celui du produit chloré. Pour ce qui est du produit  $(PPh_3)_2Ni(Ph)I$ , au contraire des produits précédents, il n'est pas de couleur jaune ou dans les couleurs chaudes tel qu'attendu pour une géométrie plane carré. Il est de couleur bourgogne et est insoluble dans le benzène. Son signal en rmn du phosphore est donc obtenu dans le chloroforme deutéré et se situe à 25,36 ppm.

Boncella utilise des composés de type  $(PMe_3)_2Ni(Ph)X$  pour ensuite les aminer,<sup>[3]</sup> mais il ne donne aucun détail sur la synthèse de ces complexes. Boncella nous réfère aux travaux de Milstein qui, lui, procède à une réaction d'addition oxydante avec l'iodobenzène à partir du complexe de palladium(0)  $Pd(PMe_3)_4$  pour obtenir le complexe  $(PMe_3)_2Pd(Ph)I$ .<sup>[23]</sup>

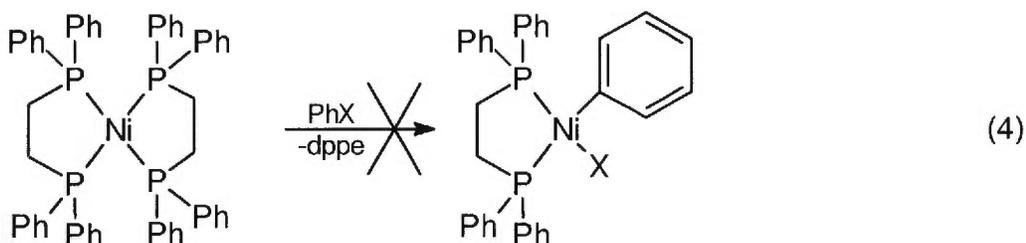


Le même chemin de synthèse a été tenté avec le complexe  $Ni(PMe_3)_4$ . Les réactifs Ph-Br et Ph-Cl n'ont donné aucune réactivité. La réaction tentée avec le réactif iodé selon Milstein n'a pas conduit au composé voulu, bien au contraire de Boncella. Le produit obtenu est un composé de couleur vert foncé qui suggère la formation de  $(PMe_3)_3NiI_2$  tel que le dérivé bromé analogue déjà obtenu.<sup>[24, 25, 26]</sup> Il y a toutefois obtention d'un signal en rmn du phosphore à -14,40 ppm et d'un signal concordant en rmn proton à 0,40 ppm alors qu'il ne devrait pas y en avoir si le composé était de type  $L_3NiX_2$ . Le complexe suggéré par la couleur verte de la solution devrait être paramagnétique et donc ne donner aucun signal en rmn du phosphore. Il y a probablement un mélange de deux produits. Le produit voulu a probablement

été atteint, mais n'a pu être obtenu de façon pure pour être testé avec d'autres réactifs par la suite.

Des auteurs espagnols suggèrent une réaction entre  $(PMe_3)_2NiCl_2$  et le réactif de Grignard  $PhMgCl$ .<sup>[18]</sup> Cette réaction a résulté en un signal représentatif du produit voulu à -14,7 ppm en  $rmn^{31}P\{^1H\}$  et d'un triplet à 0,80 ppm et des signaux à 6,81 (t,  $J = 7,28$  Hz), 6,96 (t,  $J = 7,5$  Hz) et 7,36 (tt,  $J = 1,3$  et 7,9 Hz) ppm en  $rmn^1H$ . Ces signaux pourraient être représentatifs du produit voulu, mais les études n'ont pas été poussées plus loin par manque de temps.

En tentant d'aryler le complexe  $Ni(dppe)_2$  pour ensuite en faire un composé nickel-imidato, nous nous sommes heurté à une barrière de stabilité incroyable. Le composé de nickel(0) a été mis en solution avec les trois halogénures d'aryles utilisés précédemment et aucun n'a pu produire une réaction d'addition oxydante. Les réactifs utilisés avaient pour but de produire des complexes de nickel(II) de type  $(dppe)Ni(Ph)X$  où  $X = Cl, Br, I$ .



Le temps et le nombre d'équivalents ont été les variables explorées. Dans deux cas, il y a obtention d'un singulet en  $rmn$  du phosphore à 29,4 ppm, alors que deux doublets étaient attendus pour chacun des dérivés. Autant pour le réactif chloré que le réactif bromé, il y a probablement formation d'un produit symétrique bis(phényle) puisque dans les deux cas, le même signal est obtenu. Il semble que le contrôle de la réaction nous échappe, c'est-à-

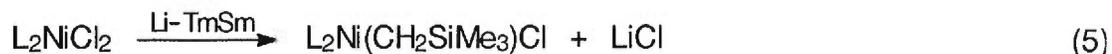
dire que la substitution des halogènes s'effectue de façon très rapide et que l'arrêt de la réaction à une seule substitution est encore problématique. Les questions relatives à la stabilité du complexe et à sa soudaine disubstitution ne sont pas résolues.

Pour ce qui est du réactif iodé, il y a changement de couleur du jaune au bourgogne, mais sans nouveau signal rmn. Seul le produit de départ est observé par la rmn du phosphore. Après ajout d'un excès significatif de réactif, il y a tout simplement disparition du signal correspondant au produit de départ et obtention d'une huile de couleur rouille. Cette huile demande de plus amples purifications avant de donner une quelconque information rmn.

Les complexes de type  $L_2Ni(Ph)X$  n'ont donc pu être obtenus que pour la triphénylphosphine. Les espoirs d'obtenir les produits voulus avec  $PMe_3$  et dppe étant minces, cette direction a été abandonnée.

#### Y correspond au ligand TmSm

Le réactif  $LiCH_2SiMe_3$ , dorénavant dénoté le ligand TmSm, a été mis en solution avec différents complexes de nickel de type  $L_2NiCl_2$  ( $L = PCy_3, PMe_3, \frac{1}{2} dppe$ ). Celui qui a donné les résultats les plus satisfaisants est le produit de départ  $(PMe_3)_2NiCl_2$ . La réaction a résulté en la formation du complexe  $(PMe_3)_2Ni(CH_2SiMe_3)Cl$ .



Le produit obtenu a l'aspect d'une poudre cristalline de couleur jaune aux reflets métalliques. Ce complexe a été caractérisé uniquement par la spectroscopie rmn étant donné l'originalité du spectre proton (voir la page

suivante). Le spectre proton comporte trois signaux distincts. Le plus intéressant est un signal occasionné par le groupement  $\text{CH}_2$  sous la forme d'un triplet dû aux atomes de phosphore adjacents. Ce signal se situe à  $-0,58$  ppm. Un signal proton en haut du champ du signal de  $\text{SiMe}_4$  ne se voit habituellement que lorsque le groupement alkyle est en position  $\alpha$  d'un métal, tel le nickel. Le signal en rmn du phosphore se situe à un déplacement chimique négatif comme tous les composés avec  $\text{PMe}_3$ . Il se trouve à  $-16,5$  ppm.

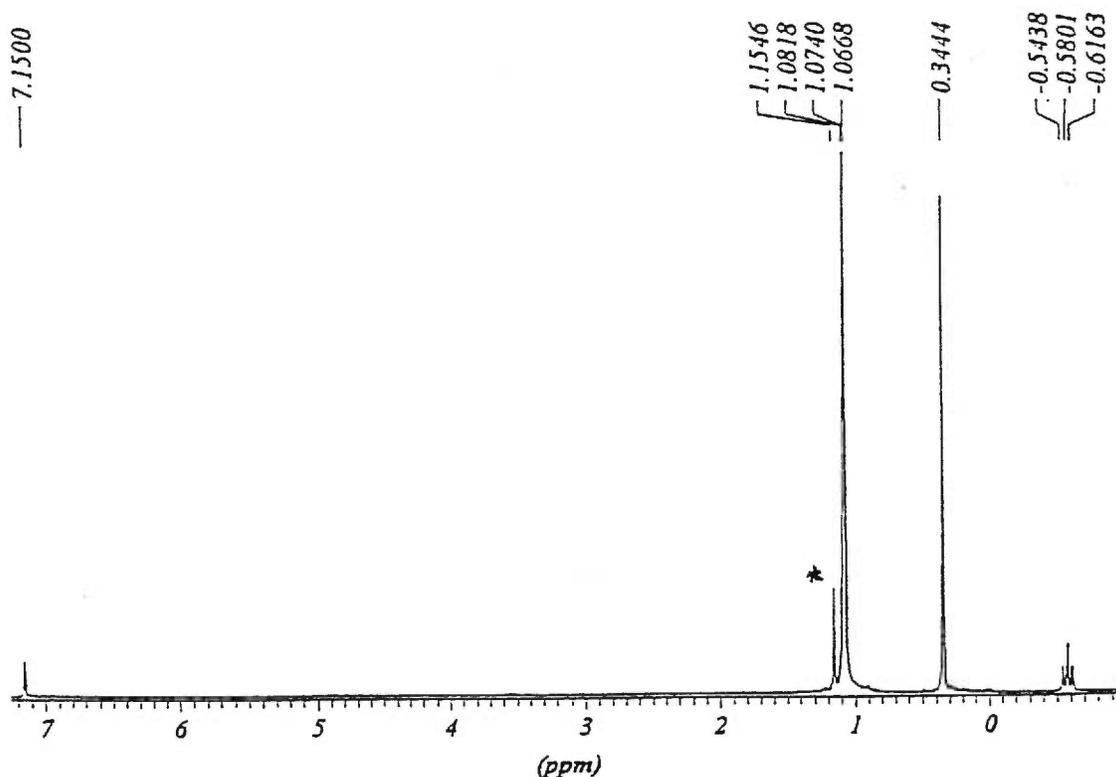


Figure 5. Spectre rmn  $^1\text{H}$  du complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{TmSm})\text{Cl}$

\* signal occasionné par un produit de départ

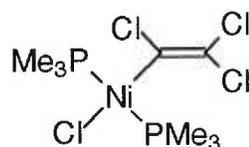
Au complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  en solution dans du  $\text{C}_6\text{D}_6$ , a été ajouté un équivalent de Li-TmSm. La réaction a été suivie par la spectroscopie  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  qui a démontré qu'il y avait formation du complexe  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ . Ainsi, nous avons pu démontrer qu'il s'agissait bel et bien du complexe voulu, soit le  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ , sans poursuivre plus loin la caractérisation.

Une réaction entre  $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$  et le ligand Li-TmSm a aussi été essayée. La réaction a été effectuée à plusieurs reprises avec l'emploi de thf et d'acétonitrile. Cette variante amène des déplacements chimiques différents en  $\text{rmn}$  du phosphore, mais tous deux amènent des signaux  $\text{rmn}$  sous forme de paires de doublets. Dans le cas de la réaction dans le thf, ils sont à 38,6 (d) et à 61,0 (d), alors que dans le cas de l'acétonitrile, ils sont à 48,2 (d) et à 63,2 (d) avec une constante de couplage de 31,4 Hz. Le produit  $(\text{dppe})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  semble avoir été obtenu.

En ce qui concerne le composé  $(\text{PCy}_3)_2\text{NiCl}_2$ , aucune réactivité n'a strictement été observée avec le ligand TmSm par la spectroscopie  $\text{rmn}$ . En résumé, un seul produit précurseur de type  $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  a pu être obtenu de façon certaine avec la triméthylphosphine.

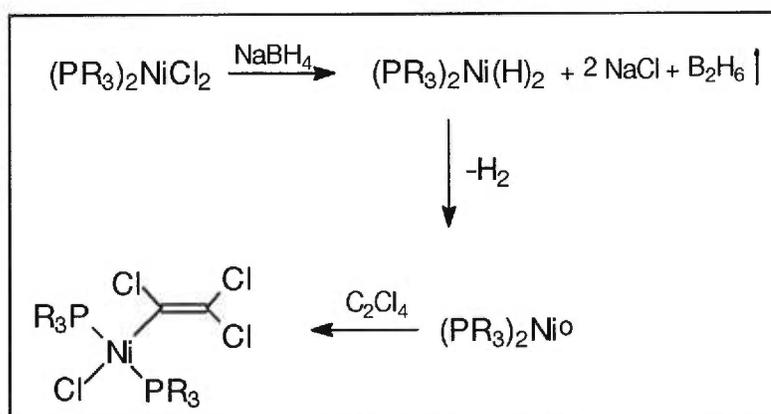
### Y correspond à des ligands vinyliques

Afin d'introduire un ligand insaturé, des synthèses avec le ligand trichlorovinyle ont été essayées. La synthèse du complexe *trans*  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$  s'effectue allègrement selon la procédure de Wada et Sameshima.<sup>[27]</sup> Le produit poudreux est de couleur jaune alors que le produit cristallin est plutôt de couleur orange foncé. Le complexe est facilement obtenu à l'état pur dans un rendement de 61 %.



**Figure 6.** Complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$

Le complexe a un signal en rmn du phosphore qui se situe à -11,34 ppm alors qu'en rmn du proton, il y a observation d'un triplet à 0,98 ppm. Il a été caractérisé par un spectre de masse fab concordant, par une analyse élémentaire juste et par la diffraction des rayons X. Le facteur d'accord de l'analyse cristallographique est de 0,0531. La structure du composé est belle et bien un plan carré tel qu'attendu, mais elle révèle un désordre au niveau de la coordination du ligand trichloroéthylène. Ce désordre sera abordé plus amplement au chapitre traitant de la cristallographie.



**Schéma 5.** Mécanisme de réaction de la synthèse des complexes de type  $(\text{PR}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$

Des tentatives de synthétiser le même complexe vinyle mais avec la triphénylphosphine ont aussi été faites. La synthèse du complexe *trans*

(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)Cl de Wada et Sameshima<sup>[27]</sup> s'est faite, mais non sans difficultés cette fois. La voie de synthèse originale est la suivante:



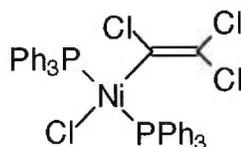
La première synthèse de ce complexe a donné des cristaux orangés propices à une analyse cristallographique, mais sans un très grand rendement. Toutes les tentatives de synthèses subséquentes étaient dans le but d'approfondir les analyses du complexe et d'évaluer sa réactivité. La reproduction de la synthèse telle quelle s'est avérée plutôt ardue. L'oxydation de la phosphine dans ce complexe est facile et donc la décomposition du produit aussi. Plusieurs tentatives de reproduction de la synthèse ont lamentablement échoué.

La réaction est effectuée dans l'éthanol et désactivée par l'ajout d'eau. La partie organique est récupérée et séchée sur MgSO<sub>4</sub>, puis filtrée et recristallisée. Il faut travailler sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation des composés et toutes ces étapes demandent du temps. La solution après la réaction est de couleur assez foncée et pâlit au fur et à mesure que les étapes de purification s'effectuent. En bout de ligne, les rendements bruts sont de l'ordre de 10 %. Le temps est probablement responsable de la dégradation lente du produit. La meilleure façon trouvée pour synthétiser ce complexe est de faire la réaction dans l'éther et non dans l'éthanol et de n'ajouter que le minimum d'éthanol requis pour activer le borohydure de sodium. Cette méthode a donné en bout de ligne un rendement de 51 %.

Une voie alternative a été essayée. Il s'agit d'une réaction d'addition oxydante à partir du complexe Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> auquel est directement ajouté le tétrachloroéthylène. La réaction est effectuée dans du thf ou du toluène auquel est ajouté de l'hexane pour faire précipiter le composé. Cette

méthode donne de très faibles rendements avec l'emploi de thf (16 %) alors que l'emploi de toluène donne de meilleurs résultats (rendement final du produit isolé: 50 %). La synthèse demeure à optimiser, mais il y a déjà un pas de fait dans l'amélioration des rendements.

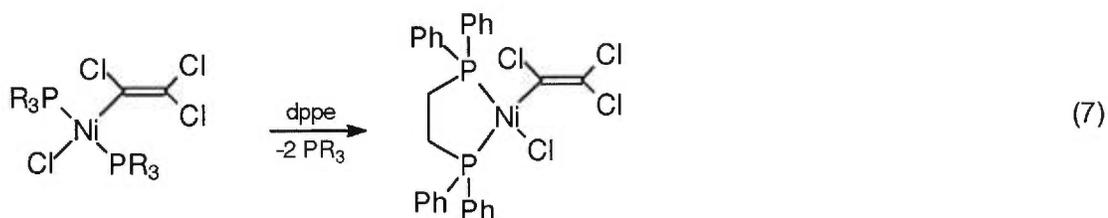
Le composé est de couleur orangée et a un signal en rmn du phosphore situé à 22,0 ppm. Le produit a été caractérisé par une analyse élémentaire concordante. L'analyse cristallographique a été faite et est telle qu'attendue avec un facteur d'accord de 0,0509 %. Le nickel adopte effectivement une coordination plane carrée. Cette analyse révèle toutefois un certain désordre dans la molécule au niveau de la coordination du ligand trichlorovinyle au nickel. Ce sujet sera abordé avec plus de détails au chapitre 3.



**Figure 7.** Complexe  $(PPh_3)_2Ni(C_2Cl_3)Cl$

Cette même réaction, soit la formation d'un complexe vinylique à partir du complexe dihalogéné, mais avec la phosphine chélatante dppe, a aussi été tentée. Il n'y a cependant pas obtention du produit désiré, mais plutôt du complexe de Ni(0). Une autre méthode a été tentée, il s'agit d'une réaction d'isomérisation entre le complexe *trans*  $(PMe_3)_2NiC_2Cl_3$  et la dppe pour parvenir au complexe *cis*. Il y a effectivement isomérisation mais il reste à établir s'il n'y a que substitution des phosphines et changement de géométrie ou s'il y a en plus couplage des ligands en position *trans* après conversion de géométrie. Le complexe de départ a un signal en rmn  $^{31}P\{^1H\}$  à -11,3 ppm alors qu'après isomérisation, il y a observation de deux doublets à 43,0 et

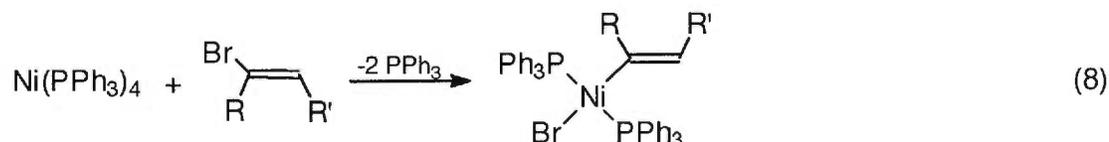
58,2 ppm avec des constantes de couplage P-P d'environ 45 Hz chacune. Une étude de réactivité plus poussée demeure à venir, mais il y a bon espoir pour l'obtention d'un complexe précurseur *cis* et ensuite pour la formation de nouvelles liaisons carbone-azote.



La réaction entre le complexe  $(PPh_3)_2Ni(C_2Cl_3)Cl$  et dppe donne aussi une isomérisation. Le complexe de départ a un signal  $^{31}P\{^1H\}$  à 22,0 ppm, alors qu'après isomérisation, il y a observation de deux doublets à 43,0 et 58,2 ppm séparés d'environ 15 ppm, avec des constantes de couplage P-P d'environ 45 Hz aussi. Il y aurait donc formation du même produit que lors de la réaction d'isomérisation avec  $(PMe_3)_2Ni(C_2Cl_3)Cl$ . Cela est tout à fait concordant avec un produit  $(dppe)Ni(C_2Cl_3)Cl$  et concluant.

Il y a donc obtention de deux complexes vinyliques sûrs avec des phosphines monodentates et possiblement un troisième avec une phosphine chélatante. Ces composés  $(PR_3)_2Ni(C_2Cl_3)Cl$  présentent des propriétés intéressantes. Ils comportent un ligand vinyle plutôt électroattracteur. Dans le cas des phosphines, ces propriétés amènent les liaisons nickel-phosphore à être renforcées. Dans le cas du vinyle, la liaison nickel-carbone se trouve probablement plus forte étant donné sa plus grande densité électronique due aux atomes de chlore. S'il y a rétrodonation de la part du nickel en plus, la liaison en position *trans* de la liaison Ni-C, soit la Ni-Cl, se trouve probablement plus faible et donc, plus labile, ce qui veut aussi dire plus propice à diverses réactions de substitution ou autres.

Des réactions avec d'autres ligands insaturés ont aussi été essayées avec le bromure de styrène et le *trans*-bromo-but-2-ène. L'utilisation de ces réactifs avait pour but de procéder à des réactions d'additions oxydantes du tétrakis(triphénylphosphine)nickel(0) vers un complexe  $(PPh_3)_2Ni(Y)Br$  de nickel (II).



Lorsque les réactions sont effectuées dans le thf, les spectres rmn offrent une multitude de signaux difficiles à attribuer, alors que dans le toluène les réactions semblent mieux fonctionner. Il y a toutefois un phénomène étrange, autant avec le styrène qu'avec le butène. La réaction avec le styrène donne un signal en rmn du phosphore à 22,6 ppm qui pourrait bien représenter le produit *trans* voulu, mais il y a aussi présence de deux doublets, l'un à 17,8 ppm et l'autre à 27,7 ppm. Ces doublets sont séparés d'environ 10 ppm et ont tous deux des constantes de couplage de 7,5 Hz. Ils donnent l'impression qu'il y a présence d'un composé de géométrie *cis*. Est-ce que le complexe *cis* serait vu en même temps que le *trans*? La différence des déplacements chimiques des doublets des composés avec dppe que nous avons obtenu varie entre 5 et 15 ppm et les constantes de couplage varient de 8 à 69 Hz. Est-ce que l'hypothèse du complexe *cis* dont la phosphine n'est pas chélatante est plausible? En ce qui concerne les complexes de nickel qui nous intéressent, rares sont les références en littérature. Par contre, pour des complexes de palladium avec la triméthylphosphine, on trouve des complexes de géométries *cis* avec une différence de  $\delta$  de 8,5 ppm et des constantes de couplages  $J_{PP}$  de 42 Hz.<sup>[26]</sup> Dans les complexes de palladium toujours, mais avec la phosphine chélatante dppf, on retrouve des différences

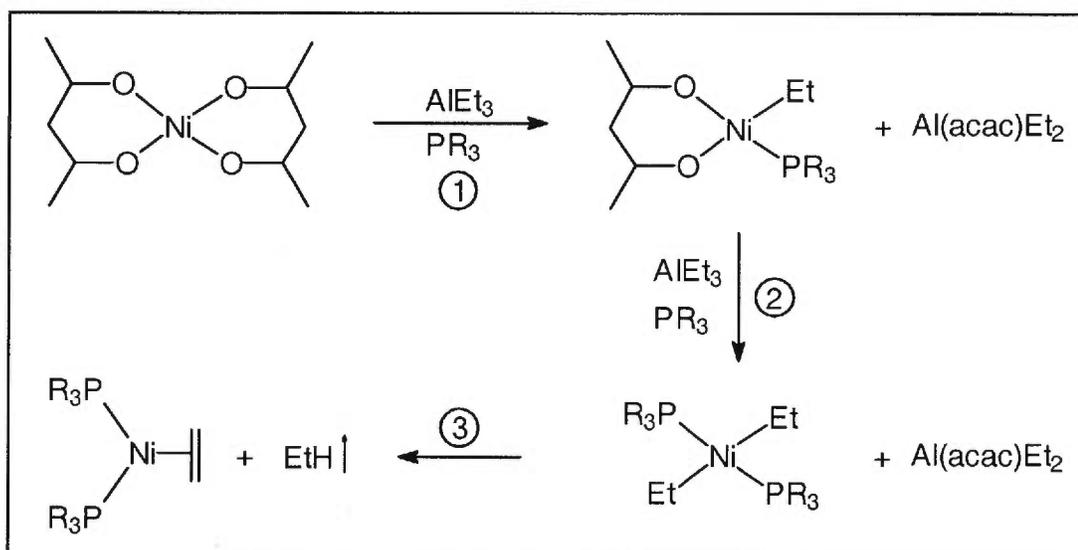
de déplacements chimiques de 8,3 à 13,7 ppm et des constantes de couplages de 22,0 à 30,5 Hz.<sup>[7, 9]</sup>

Exactement le même phénomène que celui avec le bromure de styrène est observé lors de la réaction entre  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  et le bromure de butène. Il y a observation d'un singulet à 23,2 ppm en même temps que deux doublets, l'un à 23,9 ppm et l'autre à 29,7 ppm avec des constantes de couplage de l'ordre de 4,4 Hz. Il a été vu précédemment que le produit bromé  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Ph})\text{Br}$  avait un déplacement chimique situé à 23,1 ppm. Des signaux à 22,6 ppm pour le dérivé styrène et à 23,2 ppm pour le dérivé butène sont donc plausibles pour ces complexes bromés. Mais qu'en est-il des autres signaux? Sont-ils vraiment représentatifs des complexes *cis*? Tout porte cependant à croire que oui puisque les signaux ne sont pas farfelus et sont même plutôt semblables d'un complexe à l'autre et ils se comparent bien aux données de littérature mentionnées.

#### Tentatives de préparation de composés comportant un ligand très labile

On a aussi été tenté de synthétiser un produit comportant un ligand très labile. Il s'agit d'un précurseur de nickel avec un éthylène lié par sa double liaison,<sup>[28]</sup> on demeure ainsi en présence d'un nickel(0). L'alcène est un ligand neutre donneur  $\sigma$  qui permet une rétrodonation du métal dépendant des substituants qu'il comporte. Plus les substituants sont encombrants ou électro-négatifs, plus il y aura présence de rétrodonation. Dans ce cas-ci, il s'agit d'un éthylène simple. La rétrodonation de la part du nickel est donc possible. Par sa grande labilité, ce ligand offre des perspectives de réactivités importantes.

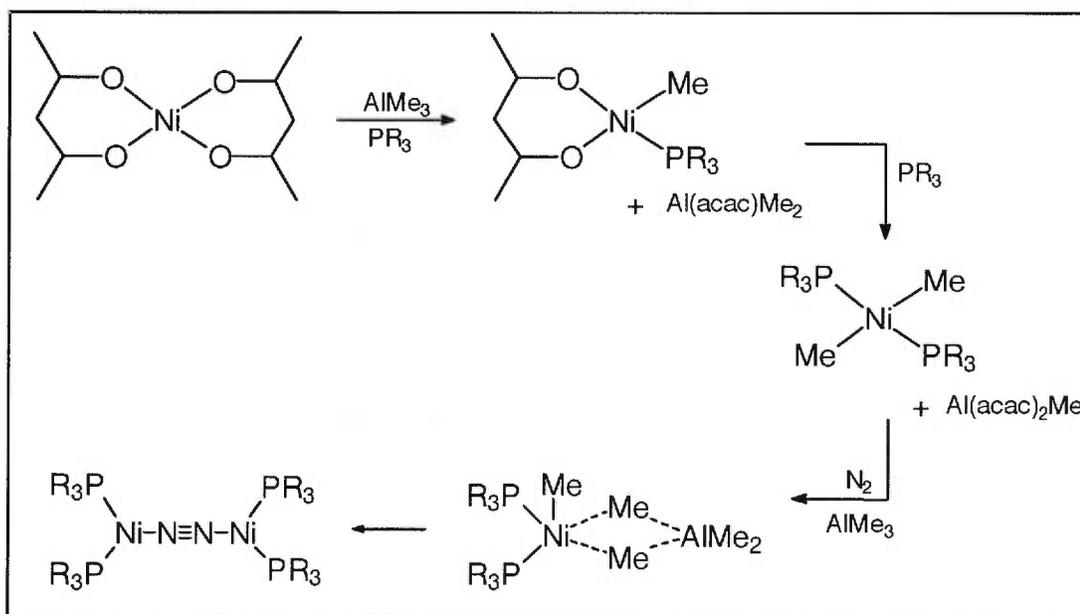
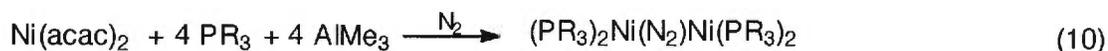
La réaction tentée présente un mécanisme fort intéressant, tout à fait semblable à la synthèse du tétrakis(triphénylphosphine)nickel(0). La référence originale traite de cette synthèse avec la tricyclohexylphosphine.<sup>[28, 29]</sup> Cette réaction a été essayée avec deux phosphines différentes, soit la tricyclohexylphosphine et la triphénylphosphine.



**Schéma 6.** Mécanisme de réaction de la synthèse de  $(\text{PR}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$

Malgré cet aspect mécanistique et les très grandes possibilités d'un tel complexe, l'obtention du produit à l'état pur n'a jamais été possible. En fait, il y a une étape dont il faut tenir compte. Certains auteurs ont synthétisé le produit en faisant buller de l'éthylène dans la solution à l'étape 3,<sup>[29]</sup> alors que d'autres auraient réussi la synthèse selon l'équation indiquée telle quelle.<sup>[28]</sup> Étant donné les conditions expérimentales disponibles, nous avons tenté de reproduire la réaction sans gaz autre que celui trouvé en solution. L'échec est probablement relié au manque d'éthylène présent en solution.

Une autre réaction qui aurait résulté en un produit des plus intéressants est la production d'un complexe binucléaire relié par un ligand  $N_2$  représenté à la réaction (10) et au schéma 7. Cette réaction a aussi été tentée avec les deux mêmes phosphines que précédemment, soit  $PPh_3$  et  $PCy_3$ .

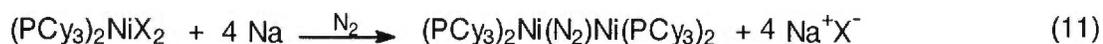


**Schéma 7.** Mécanisme de la synthèse du complexe binucléaire  $[(PR_3)_2Ni]_2N_2$

Ce produit présente aussi des propriétés de labilité très grande et donc des perspectives de réactivité importante. Il est très probable que sa synthèse ait été effectuée avec succès, mais sa trop grande instabilité en fait une obtention impossible. Nous pensons que le composé est présent en solution, mais son temps de vie est relativement court étant donné son instabilité. Pour pouvoir profiter de la réactivité potentielle de ce composé, des réactions *in situ* seraient à favoriser. La présence de triméthylaluminium est nécessaire pour procéder à la formation du produit final lors de la dernière étape.<sup>[30]</sup> La raison en est encore à l'état hypothétique, mais semble être valable. Il s'agit

de l'intermédiaire binucléaire nickel-aluminium relié par des groupements méthyles pontants. Une question relevant du nombre d'équivalents de triméthylaluminium requis est probablement responsable du fait que ce produit n'ait pu être isolé. La bonne quantité n'a pas encore été déterminée. L'alkyle d'aluminium est un produit hautement réactif et la question du nombre de méthyles en jeu lors de cette réaction demeure: un, deux ou trois? Il y a deux équivalents de nickel à réduire et deux équivalents d'aluminium sont nécessaires pour parvenir à compléter la réaction. Au minimum, quatre équivalents de réactif sont nécessaires, mais peut-être davantage, et cette question demeure encore sans réponse.

Deux réactions différentes sont possibles pour synthétiser ce complexe binucléaire avec la tricyclohexylphosphine. Tout d'abord, une première réaction est celle déjà présentée pour la triphénylphosphine. Cette méthode est tirée d'un article de Jolly et coauteurs.<sup>[30]</sup> La deuxième méthode utilisée est représentée à la réaction (11). Il s'agit d'une réaction impliquant un complexe de nickel dihalogéné et du sable de sodium, où X = Cl et Br.<sup>[31]</sup>



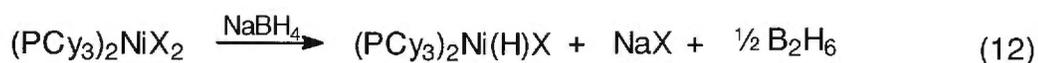
Le sodium suffit à réduire le nickel et le fait d'être sous une atmosphère d'azote permet d'obtenir le complexe binucléaire. La réaction telle que décrite a été essayée à plusieurs reprises, mais sans succès. Jamais le produit voulu n'a pu être obtenu. La présence d'une atmosphère d'azote ou la présence du gaz en solution n'ont donné aucun résultat positif. Dans la synthèse de référence, un complexe de nickel bromé a été utilisé. La réaction était faite sur une période de temps indéterminée. Elle était poursuivie jusqu'à ce que la solution soit de couleur rouge foncé et révèle un test de brome négatif.<sup>[31]</sup> L'emploi du dérivé chloré ne permet pas de suivre

un test semblable. La réaction devra donc être reprise avec le dérivé bromé maintenant synthétisé. Peut-être que l'emploi de lithium métallique plutôt que de sodium favoriserait la réaction du dérivé chloré.

Les études sur tous ces produits sont ici à poursuivre. La série des complexes d'éthylène et binucléaire et leurs ouvertures avec des imidato demeurent à explorer. De très grandes perspectives pour ces complexes apparaissent des plus probables. Les efforts dans cette direction ne seront sûrement pas vains.

#### Composés où Y est un hydruure

La synthèse des composés hydruures  $(PCy_3)_2Ni(H)X$  se fait par le simple ajout de borohydruure de sodium.



Pour le produit obtenu avec le dérivé chloré, il y a obtention d'un signal en rmn du phosphore à 34,9 ppm. En rmn du proton, ce produit est confirmé par la présence d'un triplet occasionné par une géométrie *trans* et caractéristique des complexes hydruures dans les basses fréquences à -24,4 ppm. Ce signal a une constante de couplage H-P de 73,7 Hz. Le produit obtenu est jaune cristallin et la réaction a un rendement de 65%. En ce qui concerne le dérivé bromé, le rendement est excellent avec une valeur de 90 %. Les signaux rmn  $^{31}P\{^1H\}$  se situent à 35,35 (d,  $J_{HP} = 55,3Hz$ ) ppm et en rmn  $^1H$  le signal de l'hydruure se situe à -22,8 (t,  $J_{HP} = 72,8 Hz$ ) ppm. Il est à mentionner que le doublet observé en rmn du phosphore est probablement occasionné par un

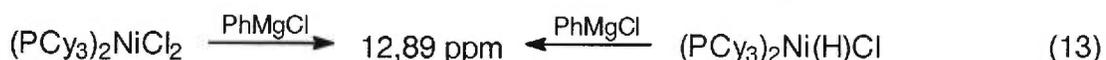
découplage incomplet de l'appareil, ce qui peut occasionner des valeurs de constantes de couplage différentes pour un même couplage.

Ces mêmes réactions ont été reprises avec les complexes  $(PPh_3)_2NiCl_2$  et  $(dppe)NiCl_2$ . Elles ont mené vers des produits potentiels. Dans le premier cas, il y a eu un changement de couleur de la solution, d'une suspension verte à une solution jaune. Le spectre rmn de la réaction montre en rmn  $^{31}P\{^1H\}$  un signal à 21,4 ppm et en rmn  $^1H$  un signal hydrure à -22,4 ppm. Le produit n'a toutefois pu être isolé étant donné une trop grande instabilité. Le fait que le composé de départ est insoluble dans la plupart des solvants ne contribue pas à une bonne réaction. Dans le cas du complexe de dppe, il y a aussi changement de couleur de la solution en passant d'une suspension orange à une solution brun rouille. Les spectres rmn obtenus ne montrent aucune évidence d'un complexe hydrure. Il y a obtention d'un singulet à 29,6 ppm en rmn du phosphore et aucun signal hydrure en proton. Il y a bel et bien réaction étant donné le changement de couleur, mais il n'y a aucune évidence pour un composé hydrure. La mauvaise solubilité des réactifs pourrait aussi être responsable de cette réaction.

Il a été stipulé<sup>[32]</sup> que pour préparer des complexes d'hydrure, l'emploi de phosphines encombrantes telles  $PCy_3$  et  $P^iPr_3$  est nécessaire. La taille des phosphines est traduite par leur cône de Tolman.  $PCy_3$  et  $P^iPr_3$  ont des angles de cône de  $170^\circ$  et  $160^\circ$  respectivement alors que  $PPh_3$  en a un de  $145^\circ$  seulement.<sup>[15, 33]</sup> Ceci explique probablement l'échec dans la tentative de synthétiser un hydrure de nickel avec  $PPh_3$ . Une autre possibilité d'échec est probablement due aux propriétés électroniques des phosphines. Il semble que les seules phosphines formant des complexes métalliques hydrures sont des phosphines plutôt basiques.

Donc un seul composé hydrure a été obtenu, soit le complexe  $(PCy_3)_2Ni(H)Cl$ .

Une réaction d'arylation avec le Grignard PhMgCl a été essayée avec le complexe  $(\text{PCy}_3)_2\text{NiCl}_2$ . Il y a eu obtention d'un précipité de couleur orangée qui a un signal en rmn du phosphore à 12,89 ppm. Il s'agit du même déplacement chimique que lors de la réaction analogue mais avec le complexe hydruure  $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{H})\text{Cl}$ . Les précipités obtenus dans chacun des cas sont de couleur semblable et ont un signal en rmn du phosphore identique à 12,89 ppm.

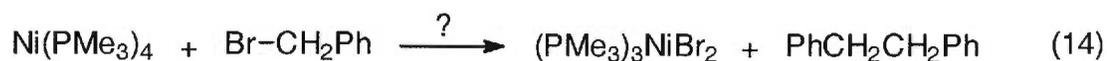


Alors, comment une réaction ne visant nullement à produire un complexe hydruure arrive-t-elle à le faire et à ensuite conduire au même produit puisque c'est le même réactif qui a été utilisé? Il s'agit soit d'un complexe bis(phényle) dans les deux cas ou d'un même produit de décomposition. Il n'y a pas obtention d'un composé  $(\text{PR}_3)_2\text{Ni}(\text{Ph})\text{X}$  dans ce cas.

### Expérience avec le bromure de benzyle

Une tentative d'alkylation utilisant le bromure de benzyle a été essayée avec le  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ . Il s'agit d'une réaction rapide. Avec un excès de bromure de benzyle, la réaction est effectivement instantanée, alors qu'à équivalents égaux, la réaction prend environ 10 minutes avant d'être complète et qu'avec un excès de nickel (4:1), elle demeure incomplète après 3 jours. Cette réaction a produit de fins cristaux de couleur marine qui se décomposent à l'air en quelques minutes. Ce composé ne donne aucun signal en rmn du phosphore. Une analyse cristallographique a permis de déterminer la maille du composé et une analyse élémentaire a révélé la composition exacte du

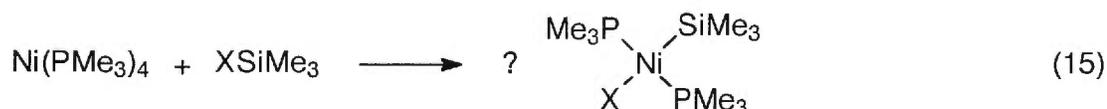
composé. Ceci a permis d'établir qu'il s'agissait d'un complexe pentacoordiné bien connu, soit le  $(\text{PMe}_3)_3\text{NiBr}_2$  où les bromes se trouvent en position équatoriale dans un complexe bipyramidal à base triangulaire.<sup>[24]</sup>



Il est toutefois possible d'identifier par la rmn du proton un produit de couplage qui pourrait être un homocouplage entre deux groupements benzyles. Les preuves ne sont toutefois pas irréfutables à ce sujet puisque ce couplage devrait s'approcher de 2,89 ppm selon la littérature, alors que celui observé se situe à 3,98 ppm. L'autre produit possible résulterait d'un hétérocouplage entre la phosphine libre et le groupement benzyle. Ce produit de couplage n'a encore jamais été observé. Le déplacement chimique obtenu est davantage compatible avec cette hypothèse et concorde assez bien avec l'électronégativité des atomes, d'autant plus que le réactif de départ, le bromure de benzyle, a un déplacement chimique de 4,34 ppm pour le groupement  $\text{CH}_2$ . La réaction a été effectuée avec divers ratios, mais tous ont mené vers la formation du même complexe métallique, soit le  $(\text{PMe}_3)_3\text{NiBr}_2$ . Les produits obtenus sont tous solubles dans le toluène et l'éthanol, et précipitent avec l'ajout d'hexane. Ainsi, l'obtention du produit métallique d'une part et du produit « organique » d'autre part n'a pas encore été possible. La tentative de former un composé nickel-alkyle a encore une fois échoué avec cette phosphine.

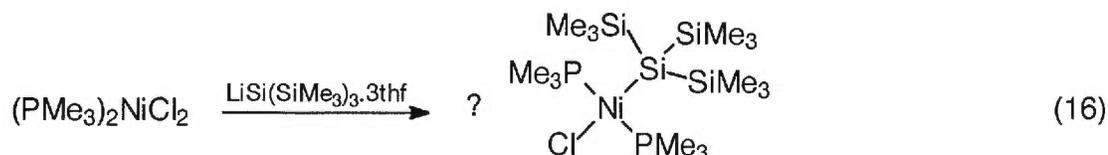
Suite à ces échecs, des ligands à base de silicium ont fait leur entrée. Tout d'abord, le  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  n'a conduit à aucun succès. Il a cependant été mentionné par Tanaka<sup>[34]</sup> que le chlorure de triméthylsilyle était particulièrement stable dans ce type de réaction, soit une réaction d'addition oxydante entre un complexe de  $\text{Ni}(0)$  et le réactif, c'est-à-dire que la liaison

Cl-Si était très forte et difficile à briser. Le produit iodé était, par rapport aux produits chloré et bromé, le dérivé de loin le plus réactif, du fait que c'est le meilleur nucléophile parmi les trois halogènes.<sup>[34]</sup>



La triméthylphosphine étant électrodonneuse, elle augmente la force des liaisons phosphore-nickel. La même réaction, mais avec le dérivé iodé a eu plus de succès. La solution passe du jaune beige au brun orangé. La réduction du volume de la solution par évaporation sous vide a cependant mené à la formation du complexe  $(\text{PMe}_3)_3\text{NiI}_2$  de coloration vert foncé déjà connu.<sup>[25, 26]</sup> Le produit d'oxydation n'a donc pu être récupéré et caractérisé pleinement.

Une autre réaction de transmétallation avec un ligand de silicium a mené encore une fois vers un échec bien que ce soit un ligand réputé pour être très réactif. Il s'agit d'une réaction entre  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  et  $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3\text{thf}$ . Cette réaction aurait résulté en la coordination d'un ligand très encombrant sur le nickel, mais il n'y a eu strictement aucune réactivité observée.



Des tentatives avec des réactifs de silicium ont été faites avec des complexes de nickel(0) et (II) de dppe. Une réaction entre  $\text{Ni}(\text{dppe})_2$  et  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  a résulté en un changement de couleur subit de la solution, du jaune à l'orangé, puis l'obtention d'un précipité jaune qui correspond au produit de

départ selon la spectroscopie rmn du phosphore. L'ajout du réactif de silicium aurait-il occasionné un changement de couleur et fait reprécipiter le complexe de nickel(0)? Il y aurait une réaction « d'équilibre » qui favorise le produit de départ. La réaction a été produite dans le thf. Il a déjà été mentionné que le réactif était très stable, mais dans ce cas-ci, il a un pouvoir plutôt surprenant. Étant donné les échecs précédents avec les autres phosphines, la réaction n'a pas été poursuivie.

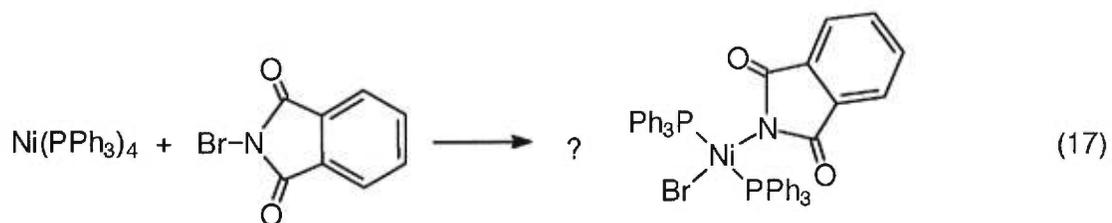
Il y a donc plusieurs composés précurseurs qui sont maintenant établis et avec lesquels, des études de réactivité vers des complexes imidato vont être menées. Il s'agit des complexes suivants:  $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$ , où  $\text{R} = \text{Me}$  et  $\text{Ph}$ , et  $\text{Ni}(\text{dppe})_2$  pour les complexes de  $\text{Ni}(0)$ ,  $(\text{PR}_3)_2\text{NiX}_2$ , où  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  et  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Cy}$ , et où  $\text{X} = \text{Cl}$  et  $\text{R} = \text{Ph}$ , et  $(\text{dppe})\text{NiCl}_2$  pour les complexes dihalogénés,  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Ph})\text{X}$ , où  $\text{X} = \text{Cl}$  et  $\text{Br}$ ,  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ ,  $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{H})\text{Cl}$ , et finalement,  $(\text{PR}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$ , où  $\text{R} = \text{Ph}$  et  $\text{Me}$ , qui ont été caractérisés par la diffraction des rayons x, pour les complexes comportant un ligand Y. En tout, quinze complexes vont être utilisés dans la poursuite du travail.

### 2.3 Réactivité des composés précurseurs avec divers imides

Il est à noter que les sels de phtalimide de potassium et lithium employés ne sont solubles dans aucun des solvants propices aux types de synthèses employées, soit des solvants aprotiques très peu polaires autres que des solvants chlorés (thf et toluène). Un autre solvant employé est l'éthanol, mais en ce dernier, il subsiste généralement une décomposition plutôt rapide des complexes de nickel dihalogéné tels le complexe  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$  et celui de bis(diphénylphosphino)éthane. La solubilité des sels étant critique, elle ne contribue pas énormément au bon fonctionnement des réactions.

Des essais d'imidation avec le complexe  $(PPh_3)_2NiCl_2$  ont été faits et se sont heurtés à la barrière de solubilité du composé. Le produit de départ de cette voie de synthèse est un composé de nickel(II) qui n'est soluble dans aucun des solvants d'utilisation courante et y est complètement instable. Toute tentative de réaction entre les sels de phtalimide de potassium et le complexe de nickel(II) s'est révélée négative malgré les trois solvants ou mélange de solvants employés. Il en a résulté une décomposition du complexe de nickel vers la phosphine libre et l'oxyde de phosphine.

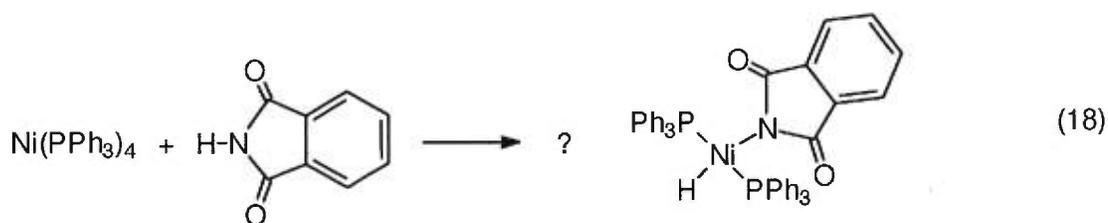
Dans le but de créer une liaison imidato-nickel d'abord et d'aryler le complexe par la suite, différents réactifs dont le NBS et le bromure de phtalimide ont été utilisés. Une étude impliquant le composé de départ  $Ni(PPh_3)_4$  et le bromure de phtalimide a été faite. Il s'agit d'une réaction d'addition oxydante étudiée de façon stœchiométrique, c'est-à-dire avec toutes les combinaisons de nombres d'équivalents raisonnables.



Cette étude révèle qu'en allant des ratios de 1:0,85 à 1:2 en passant par 2:1 tout en variant le solvant et les conditions réactionnelles, peu importe les combinaisons employées, le résultat est toujours le même, soit un précipité vert foncé plutôt gommant qui ne donne aucun signal en rmn du phosphore. L'isolation d'un produit pur n'a donc pas été possible. La couleur du produit et le manque de signaux distincts en rmn nous amènent à l'hypothèse d'un nickel(II) octaédrique ou pentacoordiné tel qu'il a déjà été vu avec la triméthylphosphine.

Dans le but d'introduire un autre imidato, des essais ont été faits avec le *N*-bromo-succinimide (NBS). Il s'agit encore d'une simple réaction d'addition oxydante du complexe  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  vers un complexe de nickel(II). Dans des proportions équivalentes, il y a obtention de cristaux orangés qui ne donnent aucun signal en  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , alors qu'avec l'utilisation de 2 équivalents de NBS pour 1 équivalent de nickel, il y a obtention du même composé vert forêt qu'avec le bromure de phtalimide qui ne donne toujours pas de signal en  $\text{rmn}$  du phosphore.

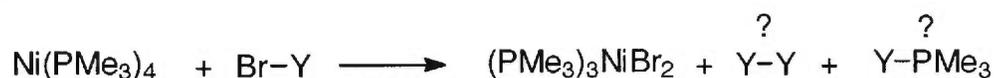
Des essais d'oxydation de  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  à partir du ligand phtalimide même, sans autre réactif, dans le but de former le complexe hydrure n'ont aussi rien donné d'intéressant. Il faut probablement l'utilisation d'une base forte pour d'abord briser la liaison N-H et pouvoir oxyder le complexe par la suite.



Le même chemin d'addition oxydante du complexe  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  avec le bromure de phtalimide a été essayé. Cette réaction a toujours donné le même résultat. Qu'il y ait utilisation des produits en proportions stœchiométriques 1:1 ou 1:2, il y a toujours eu obtention d'une solution de couleur marine représentative du complexe paramagnétique  $(\text{PMe}_3)_3\text{NiBr}_2$ . Il a été tenté d'isoler le complexe métallique afin de récupérer les produits secondaires ou non-métalliques. Ceci aurait permis de déterminer le mécanisme de cette réaction ou, à tout le moins, d'essayer de comprendre ce qui s'y passe, mais sans succès en raison de l'instabilité des produits hors

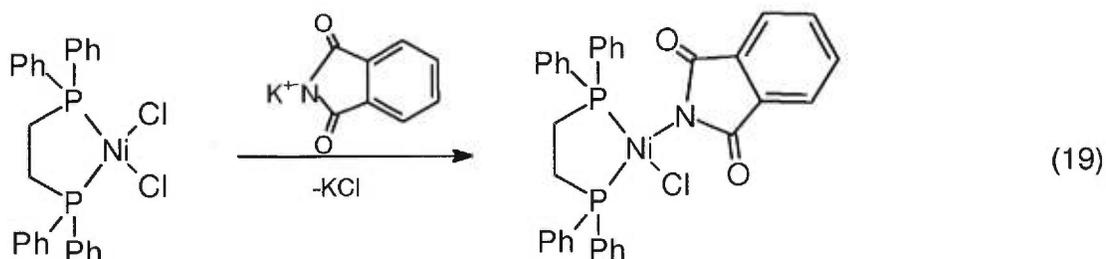
d'une atmosphère inerte, exactement comme pour la réaction tentée avec le bromure de benzyle.

L'addition oxydante de  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  avec NBS a aussi été essayée. Cette réaction a aussi résulté en une solution marine de  $(\text{PMe}_3)_3\text{NiBr}_2$  et il en a été de même que précédemment pour l'isolation des produits de couplages hypothétiques, soit homocouplage de deux groupements succinimide, soit un produit d'hétérocouplage phosphine-imide. Cela n'a pas jusqu'ici été possible.



En regard de tous ces essais infructueux, il semblerait que l'emploi de dérivés bromés avec  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ , peu importe le réactif, résultera aussi en la formation de  $(\text{PMe}_3)_3\text{NiBr}_2$ . Une réaction semblable se produit toujours avec les composés de triphénylphosphine et des dérivés bromés à la différence que le résultat est un précipité de couleur vert forêt encore non identifié, ne donnant aucun signal en rmn du phosphore.

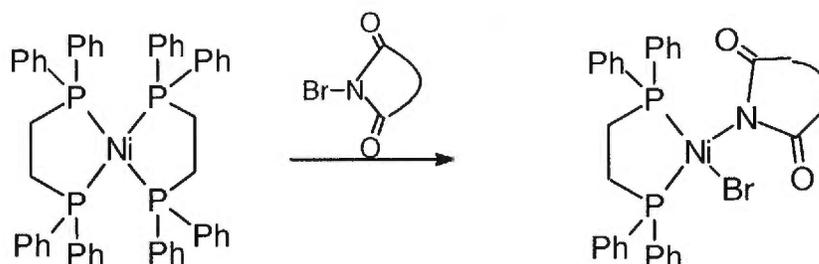
Il a été tenté de produire des nickel-imidato à partir du complexe de dppe dihalogéné. Tout d'abord, une réaction entre le composé de départ et le sel de phthalimide de potassium indique qu'il y a bel et bien réaction.



Cette transformation ne se voit pas à l'oeil nu, il n'y a aucun changement perceptible de couleur de la solution. La rmn du phosphore indique que le composé de départ n'est plus le même, mais il n'est pas possible de savoir vers quel produit le changement s'est dirigé. Le spectre rmn du phosphore révèle la présence de deux doublets et de deux singulets. Les singulets obtenus se trouvent à 50,7 et à 30,4 ppm. Pour les doublets, ils ont été obtenus à 60,2 et à 48,2 ppm. Ils ont tous deux des constantes de couplage de 69,2 Hz. Le premier singulet est représentatif du produit de départ et il a été suggéré que le second devait être dû à un produit de décomposition. Il y a un gros problème de solubilité du complexe et du sel. La meilleure réaction est survenue avec l'emploi d'acétonitrile. Ce solvant offre un degré de polarité non négligeable tout en évitant l'emploi de solvant chloré. Les variables de temps et de température en plus des solvants ont été exploitées. La purification du produit n'a jusqu'à maintenant pas été possible. Les solvants employés ont tous mené vers une décomposition du produit ou ont été inefficace pour la purification. Il a donc été impossible jusqu'à maintenant de confirmer qu'il s'agissait d'un composé nickel-imidato de géométrie *cis*.

Lors de la réaction entre le complexe de nickel(0) et le bromure de phtalimide, il y a formation de cristaux rouges ne donnant aucun signal en rmn du phosphore. Il s'agit probablement d'un composé paramagnétique du même type que celui obtenu avec  $\text{PMe}_3$ . L'hypothèse la plus plausible est la suivante:  $(\text{dppe})_2\text{NiBr}_2$ . Ce produit confère au nickel une géométrie octaédrique avec un degré d'oxydation de deux et une configuration  $d^8$ . Ceci rend le complexe non visible par la spectroscopie rmn étant donné qu'il s'agit d'un complexe à 20 électrons paramagnétique. Un autre composé hypothétique serait la formation du produit  $(\text{dppe})\text{Ni}(\text{phtal})_2\text{Br}_2$ . Ce produit confère au nickel un degré d'oxydation de quatre pour une configuration  $d^6$ . Les composés de nickel(IV) sont très peu courant et plutôt instables. Une

étude cristallographique est menée et le composé semble être  $(dppe)NiBr_2 \cdot thf$ . Cette étude est toutefois encore en cours.



Pour ce qui est de la réaction analogue avec le NBS, le même phénomène se retrouve. Il y a obtention de cristaux rouges qui ne donnent aucun signal en rmn du phosphore. Ce qui laisse supposer encore la même idée d'un produit paramagnétique de type  $(dppe)_2NiBr_2$ . Mais comme pour la triméthylphosphine, ceci suggère des produits de couplage potentiels, soit un homocouplage de deux groupements succinimide ou phtalimide pour la réaction précédente. On peut faire le même raisonnement que précédemment avec la triméthylphosphine, soit que l'emploi d'un réactif bromé joue des tours.

Le complexe de nickel  $(PCy_3)_2NiCl_2$  a été mis en solution avec chacun des sels de phtalimide, mais aucun n'a su substituer un ligand chlorure. Une raison possible de cet échec est le fait que le phtalimide est un ligand probablement trop gros pour rejoindre le centre métallique avec la présence de deux phosphines très encombrantes et donner une réaction complète. Une autre raison possible serait l'insolubilité des deux produits employés.

La synthèse du *N*-phénylphtalimide a été faite afin de comparer les signaux rmn et ir dans une éventuelle réaction de couplage visant à former une nouvelle liaison carbone-azote et de sauter une étape dans la synthèse

des complexes nickel-imidato-aryle. Cette synthèse est des plus simples à effectuer et le produit de couplage entre la phénylamine et l'anhydride phtalique donne une conversion de 78% pour un rendement final de 65%. Le produit a été caractérisé par la spectroscopie infrarouge.

La réaction d'addition oxydante entre  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  et Ph-phtal pour obtenir le complexe voulu n'a pas été un succès.



L'isolation d'un produit pur n'a pas été possible et de cette réaction a résulté un produit de couleur vert forêt qui ne donne aucun signal en rmn du phosphore. Serait-ce un produit paramagnétique contenant un Ni(II) octaédrique ou simplement un tétraèdre? Ce qui est certain, c'est qu'il n'y a pas formation du complexe nickel-imidato voulu à 20,7 ppm. La réaction tentée a formé un produit, mais n'a pas fonctionné tel que prévu avec cette phosphine, probablement à cause de la trop grande force des liaisons Ni-P et C-N comparativement aux halogénures d'aryles et aux sels d'amines. C'est du moins ce que suggère une réaction d'addition oxydante réussie avec un aryle halogéné et un échec avec un aryle-azoté. En outre, la liaison carbone-azote est probablement plus difficile à briser que la liaison carbone-halogène étant donné la donation du doublet de l'azote vers le phényle.

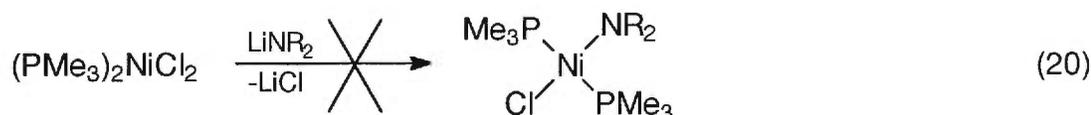
Cette même réaction n'a donné aucun résultat positif avec le complexe  $\text{Ni}(\text{dppe})_2$  et ce, malgré la température de réaction plutôt élevée (55°C) et l'ajout de réactif en excès. Absolument aucune réactivité n'a été perçue par la spectroscopie rmn.

Une réaction de transmétallation entre le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  et le sel de maléimide de lithium a été essayée. Tout indique qu'il y aurait formation d'un complexe nickel-imidato avec un déplacement chimique en rmn du phosphore situé à -18,8 ppm. Mais cette réaction a été essayée sur une très faible échelle, à l'état de test, pour savoir s'il y avait des ouvertures de ce côté. La réponse étant favorable, avec plus de temps, il y a une autre sphère de composés imidato à explorer avec le maléimide.

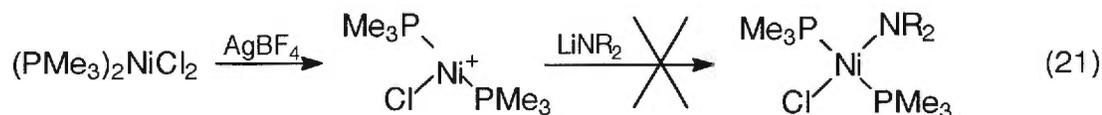
## 2.4 Réactivité des composés précurseurs avec divers amides

Différents réactifs autres que des ligands imidato ont aussi été essayés avec divers produits de départ, dont  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$ ,  $(\text{dppe})\text{NiCl}_2$ , et  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$ . Il s'agit d'une tentative de produire des composés amido à partir de réactifs de lithium de type  $\text{LiNR}_2$ . Les réactifs  $\text{LiNMe}_2$  et  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  ont été employés parce qu'ils sont disponibles et qu'il s'agit de sels de lithium. Ces types de sels ont démontré qu'ils sont plus réactifs que les sels de potassium. Leur réactivité dépend aussi et surtout des substituants sur l'azote.

Les réactifs ont été mis en solution avec les composés de nickel, mais n'ont donné aucune réaction.

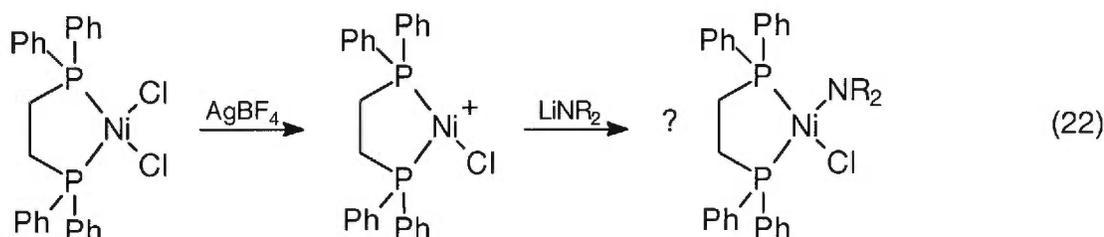


Les réactions ont été reprises avec l'emploi de tétrafluoroborate d'argent dans le cas du  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  et du  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$  afin de favoriser cette réaction.



Mais cela n'a rien changé puisqu'il n'y a eu aucune amélioration. Ce réactif d'argent avait pour but de rendre le nickel cationique et ainsi favoriser la substitution, mais rien n'y a fait.

Avec le complexe  $(\text{dppe})\text{NiCl}_2$ , il y a toujours le problème de solubilité du complexe de départ qui revient. Le thf et l'acétonitrile ont été utilisés en tant que solvant réactionnel et le temps et la température ont été variées. Seul le diméthylamide de lithium semble donner un changement. Il y a un changement de couleur du orange vers le rouge bourgogne et obtention d'un précipité rouge-orangé. Avec l'ajout de tétrafluoroborate d'argent, il y a une obtention d'un produit de couleur orange foncé toujours et une amélioration dans la définition des signaux rmn.



La rmn du phosphore donne un signal unique à 63,5 ppm. Le produit attendu devrait donner un signal sous la forme de deux doublets. Ce singulet signifie que le produit obtenu est plutôt symétrique et n'est pas représentatif du produit voulu. Il pourrait s'agir du composé  $(\text{dppe})\text{Ni}(\text{NR}_2)_2$ , bien que le signal obtenu se trouve à très bas champ pour de tels complexes. La réaction n'a cependant pas été poursuivie à plus grande échelle jusqu'à maintenant.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  et le  $\text{LiNMe}_2$  ont été mis en solution dans du  $\text{C}_6\text{D}_6$ . La réaction a été suivie par la spectroscopie  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  et a montré un signal en phosphore situé à  $-13,06$  ppm. Les études n'ont pas été poussées plus loin mais offre bon espoir de réussite.

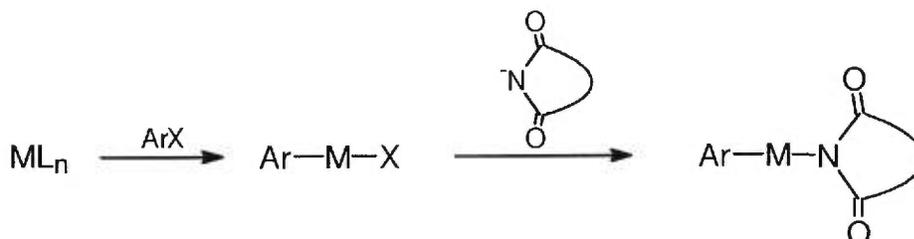
La question à se poser ici est: pourquoi est-ce qu'il y a substitution lorsque le réactif est un sel de potassium et que même avec un agent tel le  $\text{AgBF}_4$ , la substitution avec un sel de lithium est impossible? Le groupement azoté doit-il être une amine comportant une liaison N-H à briser comme dans les expériences de Boncella, Buchwald et Hartwig pour parvenir à la réaction plutôt que d'être un sel d'imide? Il semblerait bien que oui. La liaison N-H est probablement plus facile à substituer, ou peut-être que la présence d'une base affaiblit aussi la liaison nickel-halogène et favorise la réaction. Une réaction de déprotonation *in situ* est-elle préférable? La solubilité des réactifs n'est pas ici une cause d'échec. Ces groupements azotés ne sont pas propices à une liaison au nickel avec un ligand comportant un *effet trans* probablement non-négligeable. Le doublet de l'azote est probablement trop présent, peu délocalisé au contraire du phtalimide, pour pouvoir se lier au nickel.

Il serait intéressant de noter que l'ajout de  $\text{AgBF}_4$  semble avoir aidé aux réactions qui avaient déjà une certaine réactivité. Les signaux  $\text{rmn}$  étaient mieux définis et plus importants. Probablement que l'emploi de ce réactif permettrait la substitution d'un ou deux ligands chlorures beaucoup plus facilement. Les complexes nickel-amido de ce type ne semblent toutefois pas faciles à obtenir. Cette voie de synthèse pour mener à ces composés a donc été abandonnée.

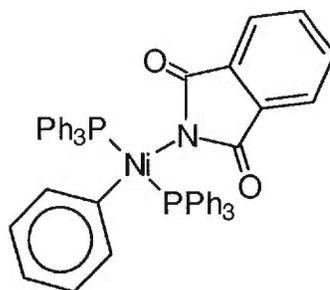
## 2.5 Nouveaux complexes *trans* phtalimidato-nickel

### 2.5.1 Synthèse du complexe $(PPh_3)_2Ni(Ph)(phtal)$ **1**

La synthèse du complexe **1** s'effectue par une arylation du complexe  $Ni(PPh_3)_4$  suivie d'une imidation. Le chemin alternatif consistant en une imidation avant arylation est préférable pour les complexes de nickel avec la triméthylphosphine.



La synthèse du premier produit nickel-phthalimidato se fait avec le précurseur chloré  $(PPh_3)_2Ni(Ph)Cl$  auquel est ajouté le sel de phthalimide de potassium. Il s'agit d'une réaction de transmétallation aussi appelée métathèse. Le produit *trans* obtenu est de couleur brune tirant sur le jaune avec un signal  ${}^{31}P\{^1H\}$  à 20,7 ppm.



**Figure 8.** Complexe  $(PPh_3)_2Ni(Ph)(phtal)$  **1**

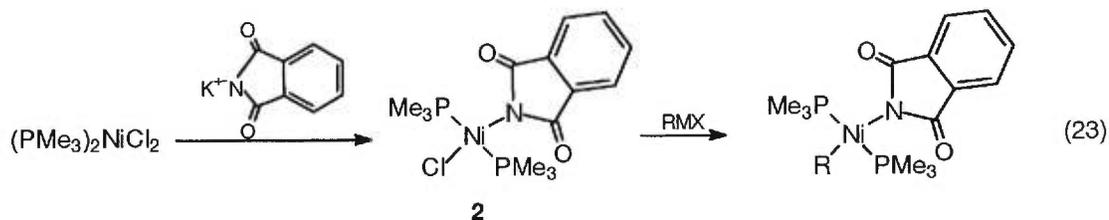
Il a été caractérisé par une analyse élémentaire concordante. Sa caractérisation par diffraction des rayons X n'a toutefois pu être obtenue

jusqu'à ce jour, certains cristaux ont été obtenus sans pour autant être propices à la cristallographie.

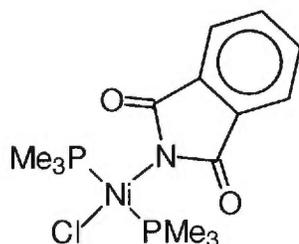
L'optimisation de la synthèse a cependant été accomplie. La meilleure méthode pour synthétiser le complexe **1** est sans contredit l'emploi du thf comme solvant réactionnel sur une durée d'une heure à la température de la pièce avec un équivalent d'imidato en excès. Des lavages au toluène sont préférables à l'éther pour minimiser la formation d'oxyde de phosphine. Le composé est de couleur brun rouille et tend de plus en plus vers le jaune avec l'augmentation de la quantité de  $\text{OPPh}_3$  contenue dans le produit. La synthèse du complexe **1** à partir du précurseur bromé n'a pas donné les résultats escomptés, c'est-à-dire qu'il n'y a eu observation d'aucune réactivité bien que le produit bromé aurait dû être davantage réactif, étant donné que c'est un meilleur groupe partant.

### 2.5.2 Synthèses des complexes 2 et 3, $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{X}$

Tel que spécifié, le chemin alternatif consistant en une imidation avant arylation est préférable pour les complexes de nickel avec la triméthylphosphine.

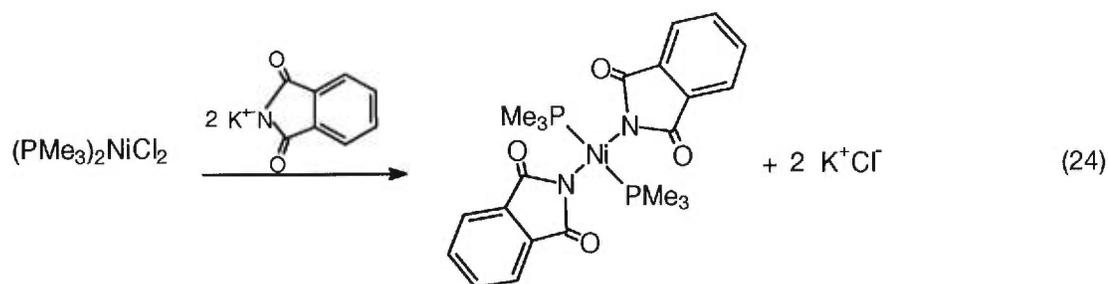


Il a donc été choisi de lier un ligand imidato au nickel d'abord et d'aryler le complexe par la suite à partir du complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$ . C'est de cette façon qu'a été produit le complexe *trans* phtalimidato-chloro.



**Figure 9.** Complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  2

Ce composé se trouve à l'état solide sous la forme de fines aiguilles orangées. Son déplacement chimique en rmn du phosphore se trouve à -17,0 ppm et il est aussi caractérisé par spectroscopie rmn  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  et dept, par des analyses élémentaire et fab-ms qui sont toutes deux des plus concordantes. L'analyse cristallographique de ce complexe a été faite et elle conduit à un facteur d'accord de 0,0855%. La structure de ce composé est telle qu'attendue. La longueur de la liaison nickel-azote est de 1,875(6) Å. Le facteur d'accord élevé de la structure est dû au fait que les cristaux obtenus sont sous la forme de très fines aiguilles. Il y a donc peu de matière à analyser et ce, malgré le fait que l'analyse a été produite avec un appareil de diffraction à détecteur CCD. Le composé à l'état solide est assez stable à l'air, mais très instable à l'air lorsqu'il est en solution. Il est soluble dans la plupart des solvants, qu'ils soient légèrement polaires ou aprotiques, mais il est très instable dans les alcools. Lors de la synthèse, il est courant de voir un autre signal en rmn du phosphore qui se trouve à -14,4 ppm. Ce signal est produit par un composé de nickel comportant deux ligands phtalimidato.

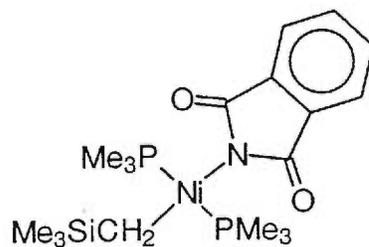


L'évidence mise à jour relève du fait que le ligand a été ajouté à une solution du complexe **2** et qu'un signal en rmn du phosphore est apparue à -14,4 ppm en formant le complexe bis(phtalimidato).

Pour pouvoir comparer l'impact de l'utilisation de deux halogènes sur les liaisons de l'azote avec le nickel, le  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiBr}_2$  a été synthétisé pour ensuite obtenir le  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Br}$  **3** de la même façon qu'a été produit le dérivé chloré. Ce deuxième complexe présente un signal en rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  qui se situe à -14,4 ppm. Cette tendance vers de plus bas champs est cohérente avec le caractère électroattracteur des halogènes et va dans le même sens que les résultats obtenus pour les complexes de type  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Ph})\text{X}$ . Plus un halogène est électroattracteur, plus son signal en rmn du phosphore se trouve à des hauts champs. Ce produit a toutefois un signal plutôt près du produit nickel-bis(phtalimidato), mais il a été démontré qu'il s'agissait de deux signaux distincts. Le composé **3** a aussi été confirmé par un spectre proton différent de celui du produit bis(phtalimide). Le signal obtenu pour le complexe **3** est à 0,81 ppm sous la forme d'un triplet, comparativement à un singulet situé à 0,72 ppm pour le composé bis(phtalimide).

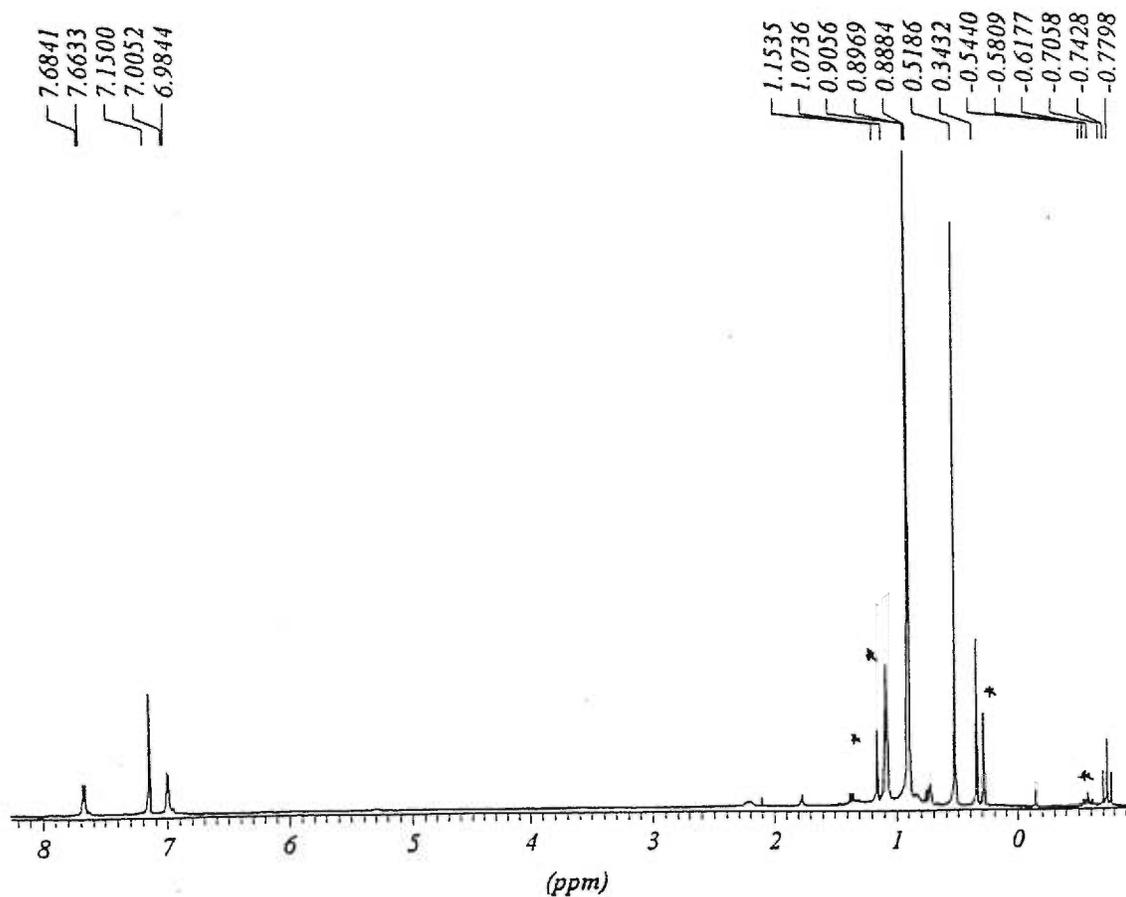
### **2.5.3 Synthèse du complexe $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{phtal})$ **4****

Le composé  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  a simplement été mis en solution avec le sel de phtalimide de potassium et la réaction de substitution a résulté en un quatrième complexe nickel-imidato. Le complexe obtenu est aussi de couleur jaune, mais moins sombre que celle de son précurseur. Il cristallise sous la forme de fines aiguilles tel le complexe **2**, mais de couleur orangée. Son déplacement chimique en rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se situe à -14,2 ppm et son spectre proton est tout aussi original que celui de son précurseur (voir figure 5 et 11).



**Figure 10.** Complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{phtal})$  **4**

Il comprend aussi un triplet situé à  $-0,74$  ppm, attribué au groupement  $\text{CH}_2$  du ligand lié au nickel.



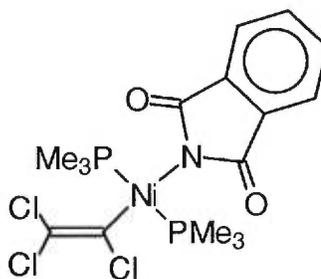
**Figure 11.** Spectre  $\text{rmn } ^1\text{H}$  du complexe **4**

\* Signal correspondant aux produits de départ

Le complexe a aussi été caractérisé par une analyse de diffraction des rayons X. Le produit ne présente pas de particularité spéciale et est réellement de géométrie plane carrée. La structure est telle qu'attendue avec un facteur d'accord de 0,0584. La longueur de la liaison nickel-azote est de 1,961 (5) Å dans cette structure.

#### **2.5.4 Synthèse du complexe (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)(phtal) 5**

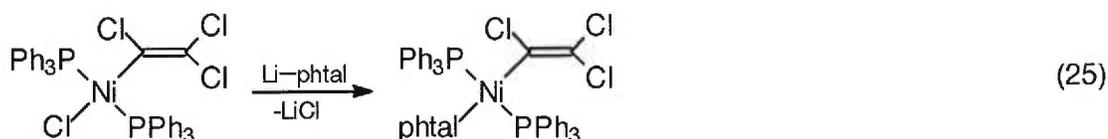
Le complexe (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)Cl a été mis en solution avec différents réactifs dont les sels phtalimide. Un sel de potassium étant moins réactif qu'un sel de lithium dans nos expériences, le phtalimide de potassium n'est pas parvenu à produire le composé désiré. L'emploi du sel de phtalimide de lithium a résulté en la production d'un composé ayant un signal en rmn du phosphore à -9,9 ppm. Il s'agit probablement du composé voulu, soit le (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)(phtal). Malheureusement, des problèmes d'ordre technique incontrôlables amènent une dégradation du réactif par une mauvaise atmosphère inerte de la boîte à gant et donc l'impossibilité de pousser plus loin les recherches sur cet autre complexe nickel-imidato. Une suggestion est qu'il faudrait procéder à la synthèse du sel de lithium et ensuite faire une réaction *in situ* avec le complexe de nickel.



**Figure 12.** Complexe (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)(phtal) 5

Il est cependant pratiquement certain que le produit obtenu est  $(PMe_3)_2Ni(C_2Cl_3)(phtal)$  **5** pour les raisons qui suivent. Le spectre proton confirme la présence du ligand phtalimidato et il y a observation d'un triplet à 0,85 ppm avec une constante de couplage de 4,0 Hz représentatif de la phosphine. Jusqu'à maintenant, tous les produits avec  $PMe_3$  ont vu leurs signaux en rmn du phosphore se diriger vers de plus bas champs avec la venue du ligand phtalimidato par rapport à leur précurseur. Et ce dernier produit ne fait pas exception. Sa synthèse demeure toutefois à poursuivre.

Pour des raisons de comparaisons, une réaction de transmétallation entre  $(PPh_3)_2Ni(C_2Cl_3)Cl$  et le sel phtalimide de lithium a aussi été tentée.

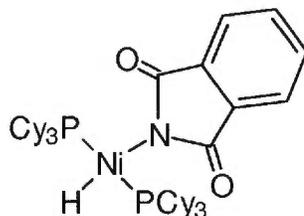


Les signaux obtenus en rmn du phosphore se trouvent à 19,8 et 20,9 ppm. Le signal du complexe de départ se situe à 22,0 ppm. Par analogie, le signal rmn  $^{31}P\{^1H\}$  du complexe  $(PPh_3)_2Ni(Ph)Cl$  se situe à 21,9 ppm alors que  $(PPh_3)_2Ni(Ph)phtal$  se situe à 20,7 ppm. Si ce changement du déplacement chimique est analogue à celui du présent complexe, le signal le plus susceptible d'être dû au complexe  $(PPh_3)_2Ni(C_2Cl_3)(phtal)$  est celui à 20,9 ppm avec une différence de  $\delta$  d'environ 1 ppm. Il s'agit dans les deux cas de la substitution d'un ligand chloro par le ligand phtalimidato. La réaction à plus grande échelle n'a cependant pas encore permis d'isoler un complexe pur afin d'en faire la caractérisation décisive. La synthèse du complexe nickel-phtalimidato demeure donc à poursuivre. Le projet n'a pas encore atteint son but en ce qui concerne ce composé vinyle, mais n'en est pas bien loin.

### 2.5.5 Synthèse du complexe (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(H)(phtal) 6



Cette synthèse débute par la formation du composé hydrure suivie d'une imidation. Le produit hydrure chloré est mis en solution et on y ajoute le sel de phtalimide de potassium. La solution passe du jaune orangé au jaune clair. Le produit ainsi obtenu donne un signal en rmn du phosphore à environ 49 ppm. Ce signal n'est cependant pas très clair et est très large. Lorsque le réactif est changé pour son analogue de lithium, il y a obtention d'un signal bien défini en rmn du phosphore situé à 49,1 ppm et d'un triplet en rmn du proton situé à -22,9 ppm, avec une constante de couplage de 73,7 Hz, représentatif de l'hydrure. Ceci représente donc le sixième composé de nickel-imidato potentiel de géométrie *trans*. Malgré le fait que les signaux en rmn du phosphore indiquent l'obtention des produits voulus, il n'en demeure pas moins que les signaux en rmn proton correspondant aux hydrures sont relativement près l'un de l'autre entre le précurseur (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(H)Cl et le produit final (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(H)phtal (-24,4 ppm (t, *J* = 73,0 Hz) vs -22,9 ppm (t, *J* = 73,7 Hz)). Les valeurs des constantes de couplage sont rassurantes et en faveur d'un produit imidato. On pourrait aussi conclure que l'halogène et l'imidato ont des *effet trans* comparables.



**Figure 13.** Complexe de nickel phtalimidato-hydrure 6

L'étude de la réaction entre le complexe hydrure bromé et le sel de phtalimide de potassium dans du  $C_6D_6$  a été suivie par rmn et n'a démontré aucune réactivité. Il s'agit d'un fait surprenant puisqu'il était attendu que le complexe bromé soit plus réactif que son analogue chloré. Une question de mauvaise solubilité du sel pourrait aussi expliquer cet échec. Le sel de lithium demeure toutefois à essayer.

Une raison possible pour l'échec de la réaction entre  $(PCy_3)_2NiCl_2$  et les sels de phtalimide est le fait que le phtalimidato est un ligand probablement trop gros pour rejoindre le centre métallique avec la présence de deux phosphines très encombrantes et procéder à la réaction. Par contre, lorsque le ligand hydrure est présent, l'halogène amène probablement les phosphines à se replier et celles-ci laissent la place au phtalimide pour venir attaquer le nickel. Une autre possibilité est l'*effet trans* du ligand hydrure. Celui-ci pourrait permettre à la réaction d'avoir lieu de par sa propriété de labilisation de la liaison nickel-chlore, alors que dans le complexe dihalogéné, la liaison est trop forte pour se briser facilement avec les réactifs employés, soit phtalimide-Li et phtalimide-K.

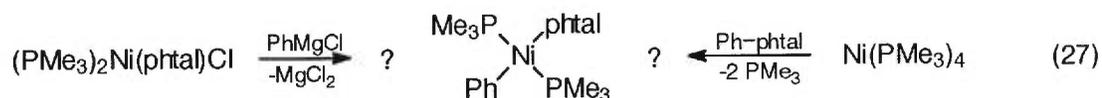
## 2.6 Réactivité des complexes nickel-imidato

La réactivité du complexe **2** a d'abord été étudiée étant donné que le but du projet était de pouvoir faire des comparaisons entre des composés analogues. Il a donc été tenté d'aryler le complexe **2** afin d'obtenir un composé tel le complexe **1** mais qui diffère par la phosphine. Des réactions dans le but d'étudier différents ligands pouvant mener à la variation de la longueur de la liaison Ni-N ont aussi été tentées.

### 2.6.1 Réactivité du complexe 2

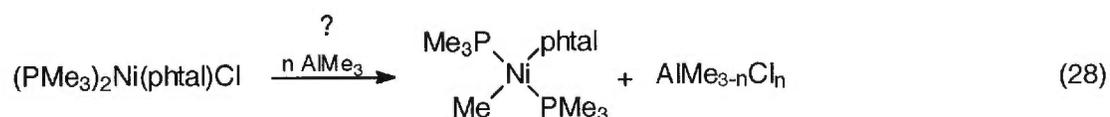
Pour pouvoir observer la réelle différence produite par les deux phosphines sur la liaison nickel-azote, il fallait absolument obtenir le même composé qu'avec la triphénylphosphine. Il restait donc à aryle le complexe **2**. Plusieurs essais d'arylation et d'alkylation ont été effectués, mais sans aucun résultat particulièrement valable. Le complexe **2** a été mis en solution avec différents réactifs organolithiens et organomagnésiens dont le chlorure de phénylmagnésium, le méthyllithium et le phénylacétylure de lithium. Les réactions ont été suivies par la rmn du phosphore.

La réaction d'arylation avec le réactif de Grignard donne des résultats plutôt étranges. Tantôt on obtient un signal rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  inconnu à -10,3 ppm, tantôt on obtient des signaux à -14,4 et -13,8 ppm. Le premier est représentatif du produit  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})_2$ . Toutes les réactions ont été faites dans le thf mais le temps et la température de réaction variaient. Il n'y a cependant aucune relation logique entre les signaux et les conditions expérimentales. L'analogie du complexe **1** avec cette phosphine n'est donc pas encore atteinte. Bien qu'un réactif de Grignard soit la méthode par excellence observée par plusieurs auteurs,<sup>[18, 35]</sup> elle ne semble pas fonctionner dans ce cas-ci.



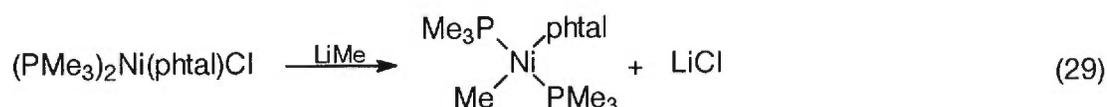
Une réaction d'addition oxydante entre le complexe tétrakis(triméthylphosphine)nickel(0) et *N*-phénylphtalimide a aussi été essayée pour explorer un autre parcours et parvenir en quelque sorte à aryle le complexe **2**. La réaction est effectuée dans le thf et la couleur jaune obtenue est telle qu'espérée. Ce produit donne cependant un seul signal en

rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  à -19,3 ppm. Ce signal diffère grandement de ceux obtenus précédemment à -10,3, -13,8 et -14,4 ppm. Lequel est le bon et auquel peut-on se fier? En tentant de faire précipiter le produit pour poursuivre la caractérisation, la réaction s'est avérée réversible par le simple ajout d'hexane. La purification de ce produit est par conséquent quasi fortuite. Heureusement, si le composé est le produit voulu, le seul produit secondaire obtenu est la triméthylphosphine libre. Cette phosphine étant volatile, il devrait être facile d'obtenir un produit pur. Une fois de plus, il n'est pas certain que l'analogue du complexe **1** soit atteint.



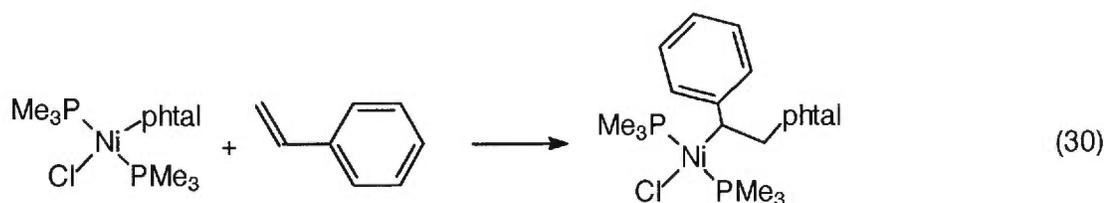
Pour ce qui est des réactions d'alkylation, celle entre le triméthylaluminium et le complexe **2** donne de bons résultats. Il s'agit d'une réaction dans un ratio (3:2) étant donné que la ratio (3:1) ne donnait aucun résultat. Cette réaction a résulté en l'obtention d'un signal à -11,4 ppm en rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et d'un singulet à -0,60 ppm en rmn  $^1\text{H}$  probablement dû à la liaison Me-Ni, de même qu'un singulet à 0,84 ppm probablement pour la phosphine.

Une autre voie de synthèse de ce même composé a été essayée. Il s'agit d'une réaction avec le méthyllithium. À première vue, elle semble avoir fonctionné. Les signaux obtenus en rmn du phosphore sont cependant très confus et le produit nécessite de plus amples purifications pour avoir une caractérisation nette.



Le produit voulu semble être présent et aurait un déplacement chimique à -17,7 ppm en rmn du phosphore. Cette valeur n'est pas très loin de celle du complexe **2**, ce qui devrait être normal si on se fie à la différence d'électronégativité des différents ligands. Il n'y a aucun signal en rmn du proton représentatif du méthyle. Quelle réaction a mené vers quel produit? Dans quelle réaction se trouve la bonne solution? Les études n'ont pas encore été poussées plus loin. Par contre, le signal à -11,4 ppm s'apparente davantage au produit voulu, étant donné qu'il est aussi confirmé par un spectre proton représentatif. Un produit d'alkylation avec la triméthylphosphine semble donc avoir finalement abouti.

La réactivité du complexe **2** avec le styrène a été étudiée. Cette étude a résulté en un signal à 39,8 ppm en rmn du phosphore, suivi d'une décomposition rapide de la solution.

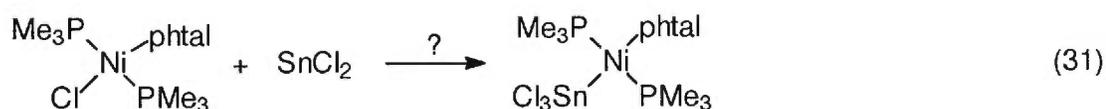


Une autre réaction entre le complexe **2** toujours et le 1-hexène avec  $\text{AgBF}_4$  n'a pas donné davantage de résultats. Cette dernière n'a résulté en aucune réactivité. Ce sont là les deux seuls réactifs alcéniques autres que  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  qui ont été essayés avec des complexes de triméthylphosphine.

Des réactions avec du cyanure de potassium ont aussi été tentées. Il s'agit d'une réaction entre le complexe de départ  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  et le KCN et une réaction entre le complexe **2** et le KCN. Mais aucune de ces deux

réactions n'a montré une réactivité quelconque, évaluée par la spectroscopie rmn.

Un réactif d'étain a aussi été utilisé avec le complexe **2** pour produire une liaison bimétallique Ni-Sn. Il s'agit du chlorure d'étain. La réaction avait pour but de produire une insertion dans la liaison nickel-chlorure et obtenir le composé  $(PMe_3)_2Ni(phtal)(SnCl_3)$ .



Le produit obtenu est de couleur lilas et ne donne aucun signal en rmn du phosphore. Cette dernière observation porte à croire qu'il s'agirait d'un composé paramagnétique. Il s'offre ainsi plusieurs possibilités. L'hypothèse que le complexe ait adopté une géométrie tétraédrique est peu plausible puisqu'aucun des substituants ne pourrait entraîner une telle conséquence par effet stérique. L'hypothèse de premier choix est celle où il s'agirait d'un complexe pentacoordiné. Les recherches n'ont pas été poussées plus loin par manque de temps. Mais il serait intéressant de savoir s'il n'y a pas échange d'électrons entre les métaux s'il s'agit d'un complexe binucléaire tétracoordiné. Ceci rendrait les métaux paramagnétiques. Le produit obtenu est peut-être le bon, mais nous ne le saurons jamais en ne suivant que la rmn du phosphore.

### 2.6.2 Réactivité des autres complexes nickel-imidato

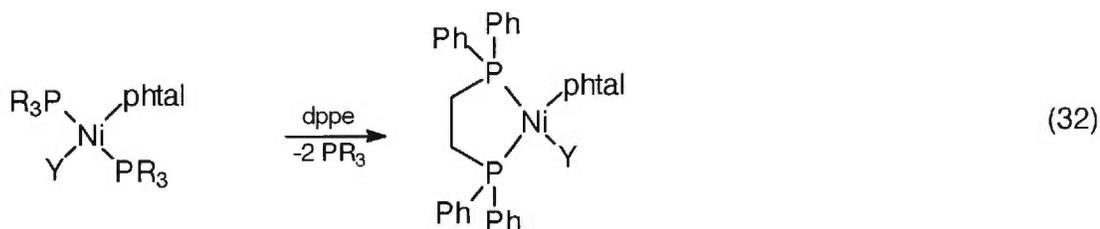
La réactivité du complexe **1** n'a pas été étudiée en profondeur. Seulement deux tests ont été effectués. Il s'agit d'une réaction de substitution



Étant donné que nous n'avons pas réussi à préparer directement les complexes de géométrie *cis* avec la dppe, certaines réactions d'isomérisation ont été entreprises.

L'isomérisation du complexe  $(PPh_3)_2Ni(Ph)(phtal)$  **1** fonctionne. Lorsque le complexe est mis en solution avec le phosphine dppe libre, il y a isomérisation du complexe puisque la spectroscopie rmn du phosphore ne montre plus le signal correspondant au produit de départ mais bien deux doublets. Reste à déterminer exactement quel est le produit obtenu, étant donné que la spectroscopie rmn du proton est très confuse dans la région aromatique.

Il y a obtention d'un produit de couleur jaune clair qui pourrait bien être  $(dppe)Ni(Ph)(phtal)$  et dont le pourcentage de conversion est de 23 %. Les signaux sous forme de doublets sont situés à 45,4 et à 50,0 ppm avec des constantes de couplages de 16,3 Hz. Dans ce spectre, il y a aussi un signal à 29,6 ppm probablement représentatif d'un produit  $(dppe)Ni(Ph)_2$  tel que déjà vu. La différence dans les déplacements chimiques (29,6 vs 29,4 ppm) est due au fait qu'il y a probablement un changement de calibration dans les appareils rmn au cours des mois et que les spectres ne sont pas calibrés par  $H_3PO_4$  à chaque fois, étant donné le peu de temps alloué à la prise des spectres. La spectre proton montre un signal à 1,7 ppm sous la forme d'un doublet ( $J = 16,5$  Hz) représentatif de l'éthane dans la phosphine.



En comparaison, le complexe présenté plus haut comme étant potentiellement  $(dppe)Ni(phtal)Cl$  avait des signaux en  $rmn\ ^{31}P\{^1H\}$  sous la forme de doublets situés à 48,2 et 60,2 ppm. Ils ont tous deux des constantes de couplage de 69,2 Hz. Ils sont séparés de quelque 12 ppm et ont des valeurs de constantes beaucoup plus élevées que le composé  $(dppe)Ni(Ph)(phtal)$ .

Le complexe **4** a aussi donné une réaction d'isomérisation positive. Le produit de départ  $(PMe_3)_2Ni(CH_2SiMe_3)(phtal)$  a un signal en  $rmn\ ^{31}P\{^1H\}$  situé à -14,2 ppm. Les spectres  $rmn\ ^{31}P\{^1H\}$  et  $^1H$  représentent tous deux des forêts de pics difficiles d'interprétation. Les signaux en  $rmn$  phosphore les plus probablement représentatifs du produit souhaité sont des doublets situés à 47,1 et 53,7 ppm avec des constantes de couplage de 8,2 Hz.

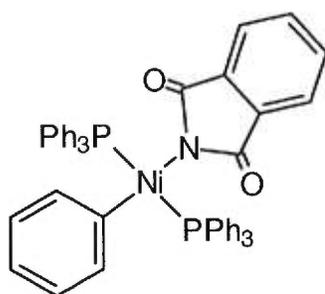
Ces données ont des caractéristiques qui se rapprochent davantage de la précédente réaction d'isomérisation que du produit potentiel  $(dppe)Ni(phtal)Cl$ . Les signaux sont séparés d'environ 6 ppm et ont des valeurs de constantes de couplage en dessous de 20 Hz, ce qui représente des valeurs relativement faibles. Le produit voulu est probablement obtenu.

Après l'ajout d'un équivalent supplémentaire de phosphine, il y a production du composé de nickel(0) situé à 44,7 ppm en  $rmn\ ^{31}P\{^1H\}$  au détriment d'un signal situé à 29,0 ppm. Nous pensons que ce signal est un produit de décomposition.

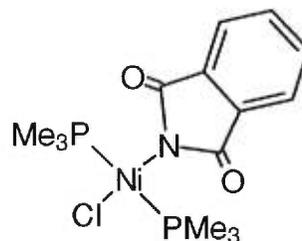
Aucune étude de réactivité n'a jusqu'ici été tentée ni avec le complexe **3** par manque de temps et à cause des efforts consacrés à son homologue chloré d'abord synthétisé, ni avec les complexes **5** et **6**, à cause de leur obtention dans les derniers instants du projet.

### 2.6.3 Résumé

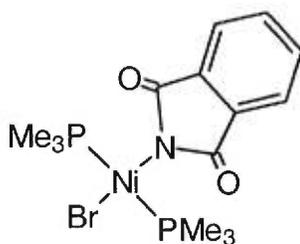
En résumé, il y a six complexes *trans* de type nickel imidato qui ont été synthétisés. Il s'agit d'une première. Certaines structures rayons X ont pu être établies et ainsi les différentes relations entre les divers complexes sont davantage possibles.



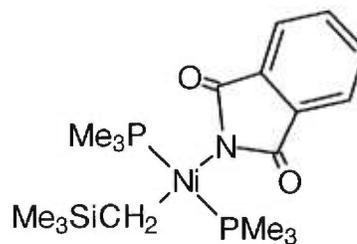
Complexe 1



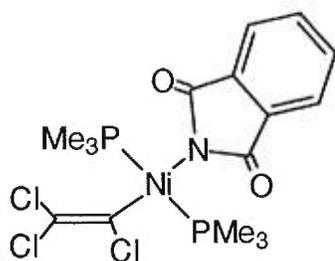
Complexe 2



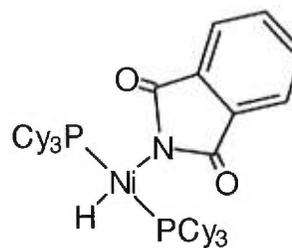
Complexe 3



Complexe 4



Complexe 5



Complexe 6

Des complexes phtalimidato du nickel ont été obtenus avec trois différentes phosphines, soit  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PPh}_3$  et  $\text{PCy}_3$ . Les ligands opposés au phtalimidato par le nickel sont: Cl, Br,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  et  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  pour  $\text{PMe}_3$ , Ph et  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  pour  $\text{PPh}_3$ , et H pour  $\text{PCy}_3$ .

Il y a possiblement trois composés nickel-imidato qui aurait été formés avec des géométrie *cis*, soit le  $(\text{dppe})\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$ , le  $(\text{dppe})\text{Ni}(\text{Ph})(\text{phtal})$  et le  $(\text{dppe})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{phtal})$ . On retrouve en plus des composés précurseurs analogues de vinyle et de TmSm avec la phosphine chélatante.

# Chapitre 3

## Études cristallographiques

### 3.1 Structures des composés vinyles

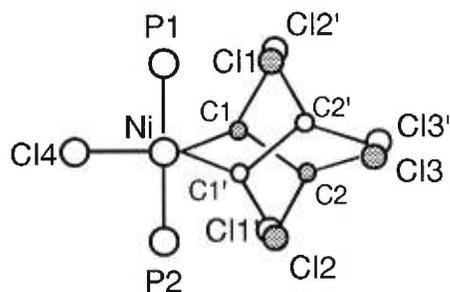
#### 3.1.1 Généralités

Les deux complexes de nickel vinyle de type  $(PR_3)_2Ni(C_2Cl_3)Cl$  ont été recristallisés dans une solution éther/hexane, ce qui a permis de recueillir des cristaux orangés et de déterminer leur structure par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques (coordonnées atomiques, facteurs de températures, distances et angles) se trouvent à l'annexe I et au tableau VI.

Ces structures ont été résolues par SHELXS96<sup>[39]</sup> et NRCVAX.<sup>[40]</sup> Les méthodes directes et les synthèses de Fourier ont permis de trouver tous les atomes, sauf les hydrogènes, dans la portion  $(PR_3)_2NiCl$  de la molécule. La carte de Fourier différence basée sur ce modèle comportait des points en trop grand nombre et trop près les uns des autres pour correspondre à un groupe trichlorovinyle non désordonné. À partir des positions et des intensités, il a été possible de définir deux motifs superposés, représentant le ligand  $C_2Cl_3$  désordonné selon deux orientations de populations à peu près égales. Aucun solvant résiduel n'a été trouvé dans la maille.

Les deux structures présentent le même désordre, qui a déjà été observé auparavant.<sup>[41]</sup> Le ligand trichloroéthylène coordonné au nickel

adopte deux orientations (figure 14). Le ligand trichloroéthylène semble être un ligand bien particulier lorsqu'il est coordonné au nickel. Ce fait est probablement relié à ses substituants électrodonneurs.



**Figure 14.** Représentation du désordre des molécules de  $(PR_3)_2Ni(C_2Cl_3)Cl$   
(les substituants sur les phosphines ont été omis pour plus de clarté)

**Tableau III.** Données cristallographiques pour les complexes de type

|                                 | $(PPh_3)_2Ni(C_2Cl_3)Cl$ | $(PMe_3)_2Ni(C_2Cl_3)Cl$ |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Formule                         | $C_{38}H_{30}Cl_4NiP_2$  | $C_8H_{18}Cl_4NiP_2$     |
| Masse molaire                   | 749,070                  | 376,674                  |
| Groupe spatial                  | $P2_1/n$                 | $P2_12_12_1$             |
| a, Å                            | 16,843(5)                | 10,149(8)                |
| b, Å                            | 11,713(7)                | 10,540(4)                |
| c, Å                            | 19,335(6)                | 15,597(6)                |
| $\beta$ , deg.                  | 114,40(2)                |                          |
| Volume, Å <sup>3</sup>          | 3474(3)                  | 1668(2)                  |
| $D_{calc}$ , g cm <sup>-3</sup> | 1,4323                   | 1,4996                   |
| Z                               | 4                        | 4                        |
| Température, K                  | 293(2)                   | 220(2)                   |
| $\mu$ , mm <sup>-1</sup>        | 4,711                    | 9,161                    |
| Nbr réflexions indépendantes    | 6584                     | 3157                     |
| Nbr réflexions observées        | 4300                     | 2842                     |
| $2\theta$ max, deg.             | 139,70                   | 139,68                   |
| hkl mesurés:                    | -20 à 20                 | -12 à 12                 |
|                                 | -14 à 14                 | -12 à 12                 |
|                                 | -23 à 23                 | -18 à 18                 |
| $R^*$                           | 5,09                     | 5,31                     |
| wR2                             | 12,14                    | 0,1439                   |
| S                               | 0,863                    | 1,054                    |

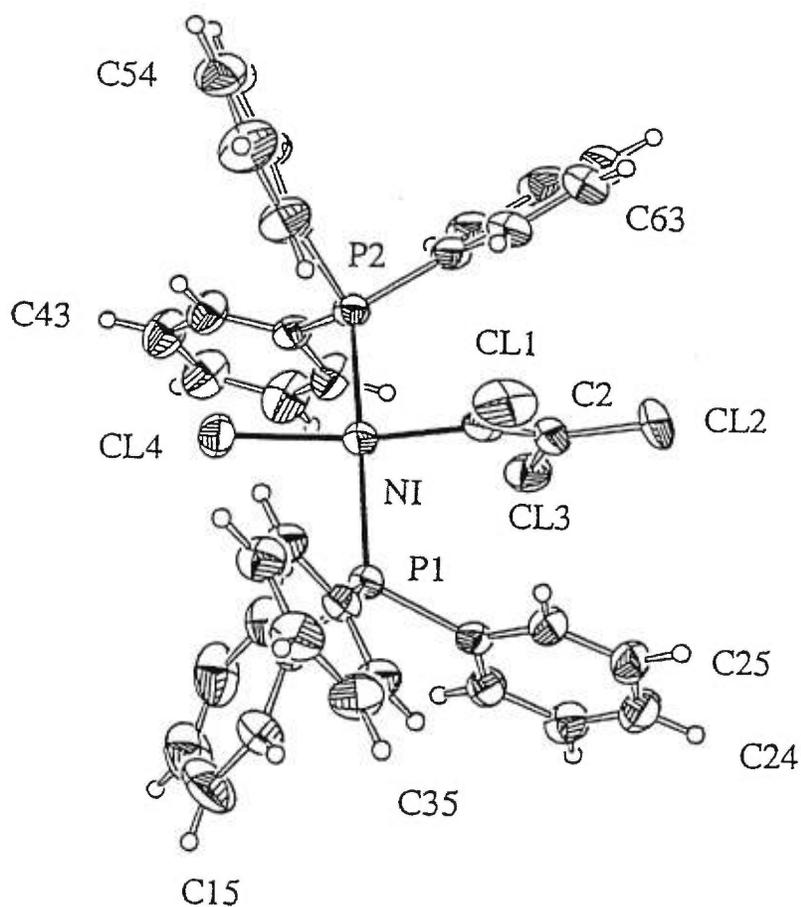
$$* R = \Sigma (|| F_o | - | F_c ||) / \Sigma (| F_o |)$$

$$wR2 = \{ \Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma (F_o^2)^2 \}^{1/2}$$

$$S = \{ \Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2] / (\text{Nbr de réflex.} - \text{Nbr de param.}) \}^{1/2}$$

### 3.1.2 Discussion sur le complexe de triphénylphosphine

La synthèse du complexe de triphénylphosphine donne du fil à retorde et son analyse structurale aussi. Il n'a pas été simple de résoudre le désordre sévissant dans la coordination du ligand trichloroéthylène.



**Figure 15.** Dessin ortep de  $(PPh_3)_2Ni(C_2Cl_3)Cl$

La particularité de la présente structure, outre le désordre du ligand, est que la géométrie autour du nickel est un plan carré quelque peu déformé. Cette déformation est probablement due à la présence des deux phosphines encombrantes, mais aussi au ligand éthylène fortement électronégatif. Cette suggestion ne répond cependant pas au fait que les deux types de molécules n'ont pas le même degré de déformation.

**Tableau IV.** Détails de déformation du plan carré de  $(PPh_3)_2Ni(C_2Cl_3)Cl$

| Plans                      | Déviations moyennes | Angle entre les plans (°) |
|----------------------------|---------------------|---------------------------|
| Ni, P1, P2, C1, Cl4        | 0,239               | 82,70                     |
| C1, C2, Cl1, Cl2, Cl3      | 0,046               |                           |
| Ni, P1, P2, C1', Cl4       | 0,083               | 80,95                     |
| C1', C2', Cl1', Cl2', Cl3' | 0,032               |                           |

Autant la géométrie autour du nickel que le ligand trichloroéthylène devraient être plans, mais tous deux présentent des écarts importants. Un fait à remarquer est que le ligand le moins plan est lié au nickel ayant la géométrie la moins déformée et le ligand le plus plan, au nickel le plus déformé.

En ce qui concerne les longueurs de liaisons, elles sont toutes en accord avec celles d'autres structures semblables obtenues de la littérature. Le tableau qui suit montre nos résultats en comparaison des complexes similaires. Le premier complexe est le nôtre, le second présente un désordre semblable à celui que nous avons obtenu, que le troisième complexe ne présente pas.

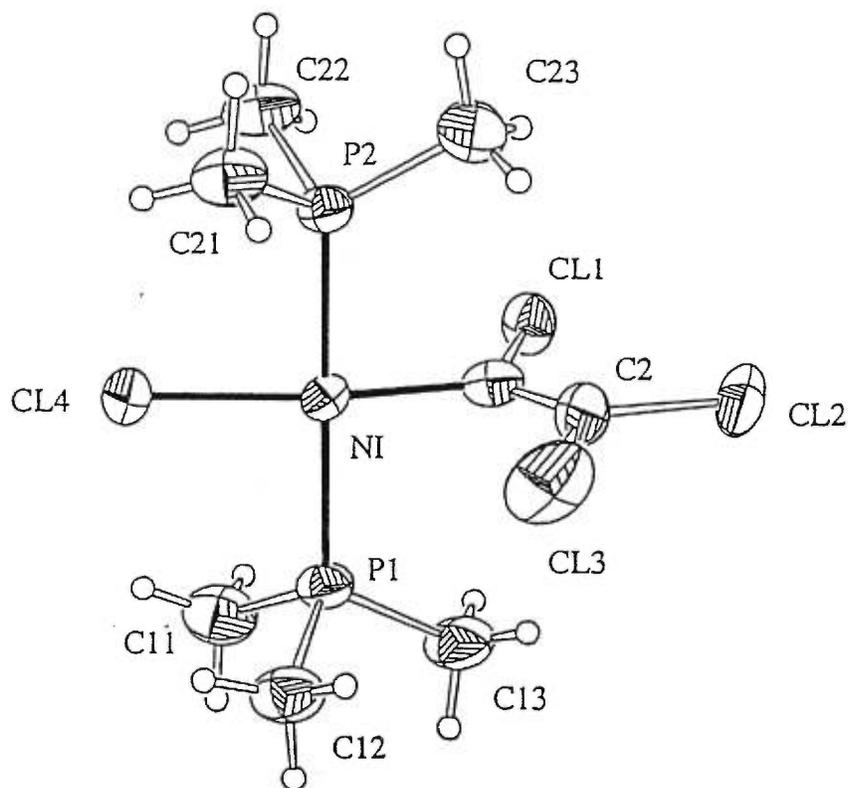
**Tableau V.** Longueurs de liaisons de divers complexes impliquant la liaisonNi-C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Å

|         | (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )Cl | (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> Ni(C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>[41] | (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> Ni(C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )Mes<br>[42] |
|---------|--|---|---|
| Ni-C1   | 1,851 (8)  | 1,91 (1)  | 1,933 (3)   |
| Ni-C1'  | 1,913 (8)  | 1,93 (3)  | --- <sup>b</sup>  |
| Ni-P1   | 2,240 (2)  | 2,201 (1)   | 2,205 (1)   |
| Ni-P2   | 2,227 (2)  | --- <sup>a</sup>  | 2,194 (1)   |
| C1-C2   | 1,306 (11)   | 1,37 (2)  | 1,290 (5)   |
| C1'-C2' | 1,339 (10)   | 1,28 (3)  | --- <sup>b</sup>  |
| C1-Cl   | 1,703 (8) <sup>b</sup>   | 1,850 (8)   | 1,801 (3)   |
| C2-Cl   | 1,809 (9) <sup>b</sup>   | 1,694 (8)   | 1,748 (3)   |

<sup>a</sup>La distance a été moyennisée<sup>b</sup>Le complexe ne comporte pas de désordre.

### 3.1.3 Discussion sur le complexe de triméthylphosphine

Tel le complexe analogue avec la triphénylphosphine, ce complexe comporte un désordre au niveau de la coordination du ligand trichloroéthylène. Il s'agit aussi en quelque sorte de deux molécules inverses l'une de l'autre par rapport à la liaison du ligand trichloroéthylène au nickel. Ces molécules se trouvent dans un ratio de presque 50:50. À titre comparatif, voici les longueurs de liaisons observées pour ce composé et les mêmes complexes analogues que ceux présentés précédemment.



**Tableau VI.** Comparaison des longueurs de liaisons de complexes impliquants la liaison Ni-C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Å

|         | (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )Cl | (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> Ni(C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>[41] | (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> Ni(C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )Mes<br>[42] |
|---------|--|---|---|
| Ni-C1   | 1,88 (1)   | 1,91 (1)  | 1,933 (3)   |
| Ni-C1'  | 1,86 (1)   | 1,93 (3)  | --- <sup>b</sup>  |
| Ni-P1   | 2,205 (1)  | 2,201 (1)   | 2,205 (1)   |
| Ni-P2   | 2,204 (1)  | --- <sup>a</sup>  | 2,194 (1)   |
| C1-C2   | 1,29 (2)   | 1,37 (2)  | 1,290 (5)   |
| C1'-C2' | 1,32 (2)   | 1,28 (3)  | --- <sup>b</sup>  |
| C1-Cl   | 1,845 (2) <sup>a</sup>   | 1,850 (8)   | 1,801 (3)   |
| C2-Cl   | 1,721 (2) <sup>a</sup>   | 1,694 (8)   | 1,748 (3)   |

<sup>a</sup>La distance a été moyennisée

<sup>b</sup>Le complexe ne comporte pas de désordre.

Ce composé ne comporte cependant aucune déformation au niveau de sa géométrie plane carrée, contrairement à son homologue avec la triphénylphosphine. Ceci laisse donc croire qu'il s'agit bel et bien d'un effet stérique de la phosphine.

En résumé, le ligand trichlorovinyle occasionne un désordre dans les molécules. Ce désordre n'est pas dû aux différentes phosphines puisqu'il a été retrouvé avec des phosphines soit encombrantes ( $\text{PPh}_3$ ), soit davantage électrodonneuse ( $\text{PMe}_3$ ), soit encore avec une phosphine mixte ( $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ).

Dans le cas du complexe de triphénylphosphine, il y a une certaine distorsion du plan carré de la molécule occasionnée par l'encombrement stérique des phosphines.

En dehors des deux irrégularités présentées, les longueurs de liaisons et les angles de coordination n'ont rien de surprenant et sont tous très près des données trouvées dans la littérature.

## **3.2 Structures des composés nickel-imidato**

### **3.2.1 Généralités**

La structure du premier complexe nickel-imidato de ce projet a été obtenue à partir d'une recristallisation d'un mélange thf/hexane. Il s'agit du complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  **2**. Il a été obtenu sous la forme de très fines aiguilles orange. Ces aiguilles étaient de taille à peine suffisante pour les appareils disponibles, mais surtout, elles étaient toutes agglomérées. Il s'agissait en fait de cristaux dits maclés. La collection des données cristallographiques a donc été effectuée sur un diffractomètre à détecteur

CCD au Centre National de Recherche Canadien (CNRC) d'Ottawa. Les données ont par la suite été traitées à l'Université de Montréal.

La seconde structure d'un complexe nickel-imidato a aussi été obtenue à partir d'une recristallisation dans un mélange thf/hexane. Le complexe  $(PMe_3)_2Ni(CH_2SiMe_3)(phtal)$  **4** a aussi résulté en de très fines aiguilles. Le problème avec ces cristaux n'était pas un problème de maclage, mais plutôt un problème de stabilité du complexe. Le produit était instable à basse température sous un courant d'azote. Les cristaux ont dû être montés en capillaire sous une atmosphère inerte d'argon à l'intérieur de la boîte à gants afin de les préserver durant tout le temps de la collection des données. L'analyse a pu néanmoins être faite sur place.

Ces structures ont toutes deux été résolues à l'aide de SHELXS96<sup>[39]</sup> et NRCVAX.<sup>[40]</sup> Aucun désordre n'a été trouvé de même qu'aucun solvant résiduel. La résolution pour le composé **2** a été faite par les méthodes directes, alors que celle du composé **4** a été effectuée selon la méthode de Patterson. Les données cristallographiques (coordonnées atomiques, facteurs de température, angles et distances) de ces structures se trouvent à l'annexe II et III, de même qu'au tableau VIII. Les principales longueurs de liaisons se trouvent, elles, regroupées au tableau IX.

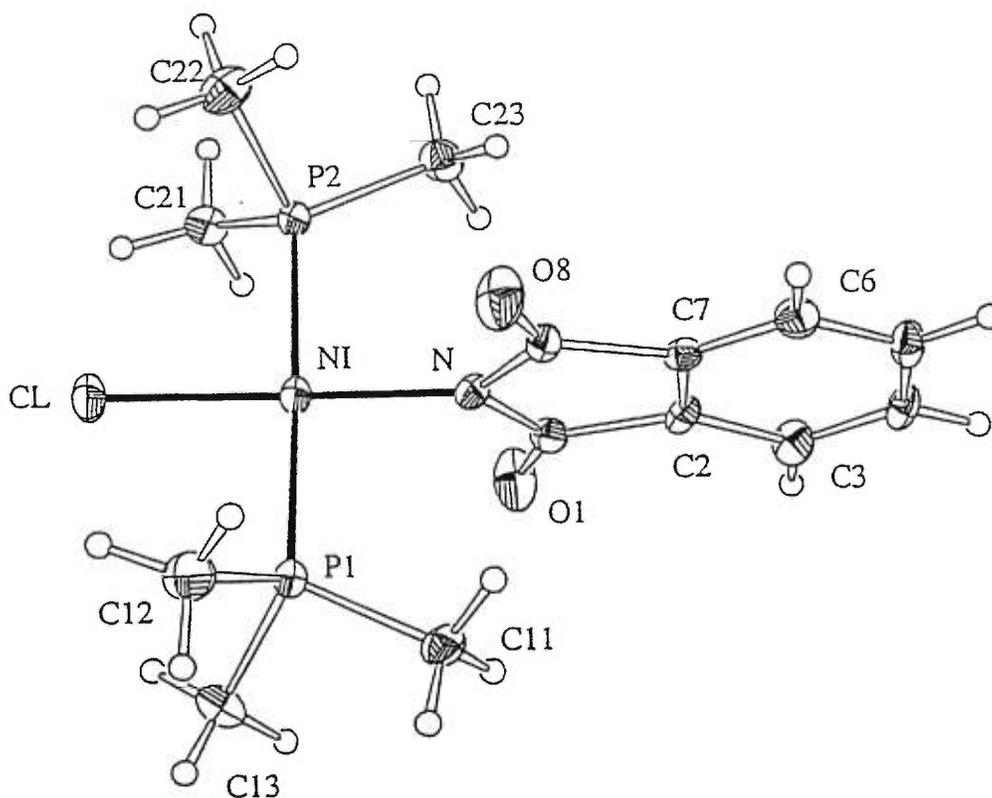
**Tableau VII.** Données cristallographiques pour les complexes Ni-imidato  
(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(phtal)Cl **2** et (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)phtal **4**

|  | <b>2</b>  | <b>4</b>  |
|--|---|---|
| Formule                                | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> Cl N Ni O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> | C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> N Ni O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si |
| Masse molaire                          | 392,426   | 444.194   |
| Groupe spatial                         | P2 <sub>1</sub> /c  | P2 <sub>1</sub> /n  |
| a, Å                                   | 6,1012(8)   | 8,481(3)  |
| b, Å                                   | 12,1597(15)   | 18,631(6)   |
| c, Å                                   | 24,268(3)   | 14,665(4)   |
| β, deg.                                | 93,51   | 99,29(3)  |
| Volume, Å <sup>3</sup>                 | 1797(4)   | 2287(1)   |
| D <sub>calc</sub> , g cm <sup>-3</sup> | 1,4505  | 1,2902  |
| Z                                      | 4   | 4   |
| Température, K                         | 173(2)  | 220(2)  |
| μ, mm <sup>-1</sup>                    | 1,408   | 3,133   |
| Nbr de réflexions<br>indépendantes     | 3710  | 4336  |
| Nbr réflexions observées               | 2309  | 2136  |
| 2θ max, deg.                           | 52,86   | 139,86  |
| hkl mesurés                            | -7 à 7  | -10 à 10  |
|  | -15 à 15  | -22 à 22  |
|  | -30 à 30  | -17 à 17  |
| R*                                     | 8,55  | 5,84  |
| wR2                                    | 18,88   | 16,39   |
| S                                      | 1,174   | 1,110   |

$$* R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma (|F_o|)$$

$$wR2 = \{ \Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma (F_o^2)^2 \}^{1/2}$$

$$S = \{ \Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2] / (\text{Nbr de réflex.} - \text{Nbr de param.}) \}^{1/2}$$

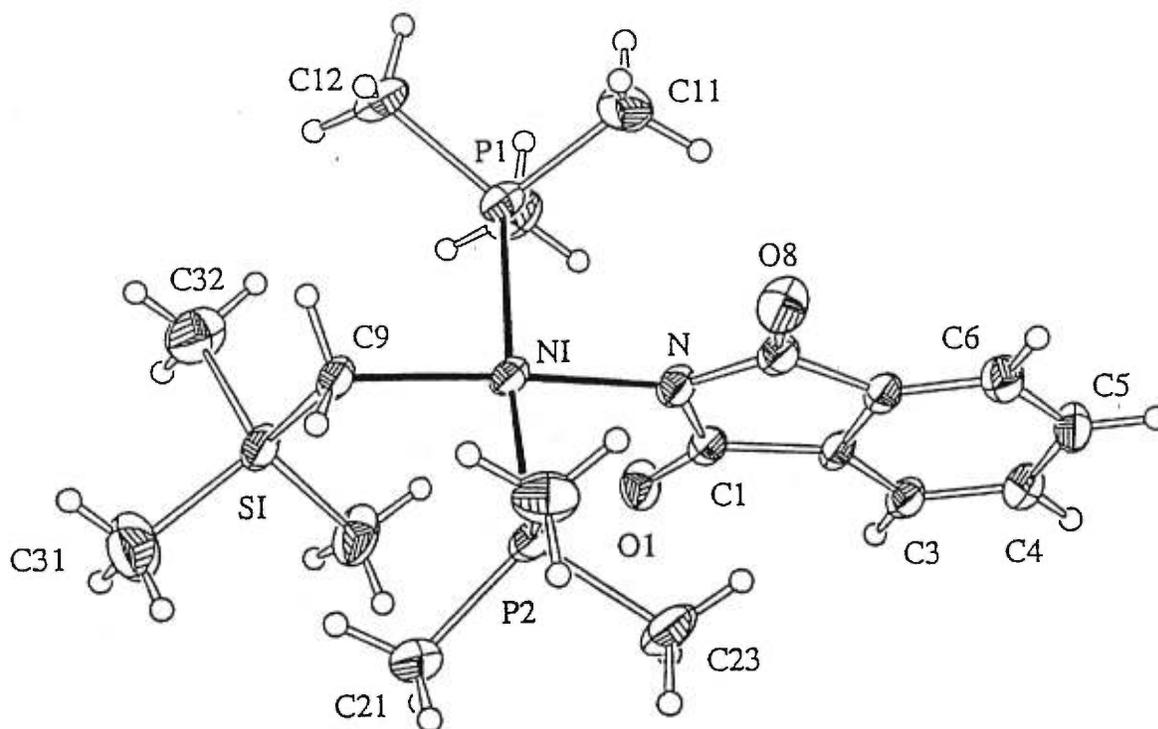


**Figure 17.** Dessin orpep de  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  **2**

**Tableau VIII.** Comparaison des principales longueurs de liaisons de  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  **2** et  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{phtal}$  **4**, Å

|       | <b>2</b>  | <b>4</b> |
|-------|-----------|----------|
| Ni-N  | 1,875(6)  | 1,961(5) |
| Ni-P1 | 2,215(3)  | 2,207(2) |
| Ni-P2 | 2,218(3)  | 2,196(2) |
| Ni-X  | 2,173(2)  | 1,972(5) |
| N-C1  | 1,368(11) | 1,388(7) |
| N-C8  | 1,377(11) | 1,375(7) |
| C1-C2 | 1,511(12) | 1,502(7) |
| C7-C8 | 1,515(11) | 1,516(8) |

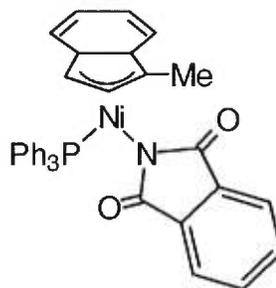
X = Cl pour le complexe **2** et  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  pour le complexe **4**



**Figure 18.** Dessin ortep de  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{phtal})$  4

### 3.2.2 Particularités des structures

Dans le tableau précédent, il faut remarquer la longueur de la liaison partant du carbone des carbonyles vers le carbone du cycle aromatique dans le groupement phtalimide. Ces liaisons varient entre 1,50 et 1,52 Å alors qu'une liaison simple carbone-carbone d'un alcane est généralement de l'ordre de 1,54 Å.<sup>[43]</sup> Une liaison double, telle celle de l'éthylène, est de 1,330 Å.<sup>[43]</sup> Des longueurs de liaisons semblables (1,50 à 1,51 Å) ont été obtenues dans le groupe avec le complexe  $(1\text{-Me-ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{phtal})$ .<sup>[38]</sup>



**Figure 19.** Complexe (1-Me-ind)Ni(PPh<sub>3</sub>)(phtal)

Il semble donc que ce soit une caractéristique du ligand phtalimide. Une fois coordiné au nickel, le doublet de l'azote est délocalisé de son orbitale  $sp^2$  vers le métal plutôt que vers les carbonyles et les groupements carbonyles délocalisent leurs électrons vers le cycle aromatique. Ceci a donc pour effet de réduire la longueur de la liaison vers celle d'une double liaison.

# Chapitre 4

## Partie expérimentale

### **4.1 Procédures générales**

#### **4.1.1 Réactifs et solvants**

La majorité des produits employés proviennent de la compagnie Aldrich. Le sel de phtalimide de potassium provient de Eastman Organic et le cyanure de potassium provient de Strem Chemicals. Les réactifs ont été utilisés tel que reçu.

La majorité des synthèses sont effectuées sous atmosphère inerte d'azote ultra pur en utilisant les techniques standards de Schlenk et sous atmosphère inerte d'argon prépurifié dans une boîte à gants. C'est dans cette boîte que sont entreposés tous les produits sensibles synthétisés. Toutes les synthèses ont été effectuées dans ces conditions, à moins d'avis contraire.

Les solvants tels l'éther, le thf, le toluène et l'hexane, ont été séchés sur un mélange sodium/benzophénone. Ces solvants sont ensuite distillés sous vide et maintenus sous azote statique. Les alcools sont simplement séchés sur des tamis moléculaires et maintenus sous azote, étant donné qu'ils sont généralement employés pour des synthèses de produits moins sensibles à toute forme d'oxydation. Tous les solvants deutérés ont été gelés et dégazés, puis séchés sur des tamis moléculaires et entreposés dans la boîte à gants sous une atmosphère d'argon.

### **4.1.2 Spectroscopies**

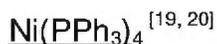
Tous les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker ARX-400 (400 MHz pour  $^1\text{H}$ , 162,1 MHz pour  $^{31}\text{P}$  et 100,6 MHz pour  $^{13}\text{C}$ ). Tous les échantillons ont été préparés sous argon et les tubes ont tous été bouchés avec un septum. Le signal résiduel des solvants deutérés a servi de référence interne: le  $\text{C}_6\text{D}_6$ , à 7,15 ppm ( $^1\text{H}$ ) et 128 ppm ( $^{13}\text{C}$ ), et le  $\text{CDCl}_3$ , à 7,24 ppm ( $^1\text{H}$ ). L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a été utilisé comme référence externe pour les spectres  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Tous les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés avec du benzène deutéré pour une plus grande stabilité des complexes et afin de limiter l'emploi de solvants chlorés, ceci en tout temps à moins d'avis contraire. Les déplacements chimiques mentionnés sont en ppm et les constantes de couplage sont en Hz.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées au moyen d'un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Les détails relatifs à l'enregistrement des données d'intensité sont présentés au chapitre 6. À l'exception du complexe **2** dont les mesures ont été faites au CNRC à Ottawa sur un appareil de diffraction à détecteur CCD de type Siemens SMART/P4.

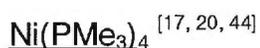
Les microanalyses ont été effectuées au Laboratoire d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal. Les analyses de spectrométrie de masse ont été effectuées au Laboratoire régionale de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal.

## 4.2 Synthèses des complexes

### 4.2.1 Synthèses de complexe de nickel(0)



Préparer une solution contenant 1,0 éq (2,85 mg, 9,75 mmol) de Ni(acac)<sub>2</sub> au préalablement déshydraté et 5,0 éq (12,80 mg, 48,75 mmol) de triphénylphosphine dans de l'éther. Agiter et refroidir à 0 °C dans un bain méthanol/glacé, puis ajouter goutte à goutte 3,0 éq (29 ml, 29,25 mmol) de AlEt<sub>3</sub> (réaction exothermique). Tout en poursuivant l'agitation, retirer du bain et laisser revenir à température pièce pendant 1 heure. Laisser reposer 24 heures, refroidir, filtrer et laver avec de l'éther. Recristalliser chacun des précipités dans du toluène contenant 1,0 éq (3,98 mg, 15,17 mmol) de PPh<sub>3</sub>. Chauffer et filtrer. Ajouter de l'hexane et laisser reposer une nuit pour précipiter, refroidir, filtrer et laver avec de l'éther. Évaporer le filtrat pour obtenir une plus grande quantité de produit, si désiré. Rendement variable ~60 %. Complexe poudreux de couleur rouille ou sous forme de cristaux brun foncé paramagnétiques.



Préparer une solution contenant 1,0 éq (510 mg, 1,755 mmol) de Ni(acac)<sub>2</sub> et 5,0 éq (0,9 ml, 8,776 mmol) de triméthylphosphine dans de l'éther. Agiter et refroidir à 0 °C dans un bain méthanol/glacé, puis ajouter goutte à goutte 3,0 éq (5,0 mg, 5,265 mmol) de AlEt<sub>3</sub> (réaction exothermique). Retirer du bain et agiter 24 heures. Évaporer complètement le solvant puis laver avec acétonitrile jusqu'à ce que le solide soit plus blanc que beige. Sécher sous vide 2-3 heures. Rendement 80 %. Composé de couleur beige pâle. RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: -21,3 (s); RMN <sup>1</sup>H: 1,15 (s).

Ni(dppe)<sub>2</sub> <sup>[19, 20]</sup>

Préparer une solution contenant 1,0 éq (130 mg, 0,44 mmol) de Ni(acac)<sub>2</sub> et 2,5 éq (440 mg, 1,108 mmol) de bis(diphénylphosphino)éthane dans l'éther. Agiter et refroidir à 0 °C dans un bain méthanol/glacé, puis ajouter goutte à goutte 3,0 éq (0,7 mg, 1,330 mmol) de AlEt<sub>3</sub> (réaction exothermique). Retirer du bain et agiter 3 heures. Laisser reposer 24 heures, refroidir, filtrer et laver avec de l'éther. Sécher sous vide et récupérer. Évaporer le filtrat pour obtenir une plus grande quantité de produit, si désiré. Complexe obtenu: poudre jaune clair, rendement ~70 %. RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 44,6 (s); RMN <sup>1</sup>H: 2,09 (s), 6,94 (m), 7,47 (m)

**4.2.2 Synthèses de complexes de nickel(II) dihalogéné**(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>

Cette synthèse est effectuée à l'air libre. Faire une solution-suspension de 2,4 g (10,10 mmol) de chlorure de nickel (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) dans 40 ml de *n*-butanol chaud. Dissoudre d'autre part 5,2 g (18,82 mmol) de triphénylphosphine dans un minimum de *n*-butanol chaud. Mélanger les solutions chaudes et il se forme un précipité vert forêt foncé. Chauffer le tout pour 15 minutes, laisser refroidir et reposer pour quelques heures. Filtrer, laver avec quelques ml de *n*-butanol froid et sécher sous vide 1 heure. Pour être certain qu'il n'y a plus de butanol, on peut laver avec de l'éther froid. Rendement d'environ 70 %. Composé paramagnétique de couleur vert forêt.

(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>

Mettre du chlorure de nickel (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) (1,0 g, 4,21 mmol) en solution dans de l'éthanol anhydre, puis ajouter 2,0 éq (0,9 ml, 8,41 mmol) de triméthylphosphine (attention, odeur très forte). La réaction est instantanée lors de l'addition et peut être complète avant la fin de l'ajout de la quantité totale. Néanmoins, poursuivre l'addition jusqu'à la fin. Évaporer le solvant et sécher sous vide 4-5 heures ou jusqu'à ce que le complexe soit rouge vif. Si le complexe est mauve, c'est qu'il y a 3 phosphines de liées en plus des deux chlores et que c'est un complexe bipyramidal à base triangulaire. Il s'agit de sécher plus longtemps ou de laver avec de l'éthanol, étant donné la volatilité de cette phosphine. Il est aussi possible d'utiliser du chlorure de nickel anhydre, mais ce dernier donne de moins bons rendements. Complexe attendu: couleur rouge brique, plan carré. Rendement: 80-90 %. RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: -22,7 (s, large); RMN <sup>1</sup>H: 0,93 (s).

(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> <sup>[21]</sup>

Mettre en solution 1,0 éq (4,20 g, 19,21 mmol) de NiBr<sub>2</sub> (anhydre ou non) dans l'éthanol. Agiter et ajouter 3,0 éq (5,96 mg, 57,64 mmol) de PMe<sub>3</sub>, chauffer 15 minutes dans un bain d'huile ou de façon à obtenir le composé marine (PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NiBr<sub>2</sub>. Évaporer et sécher sous vide 2 heures. Dissoudre dans du benzène et évaporer le solvant par distillation au point d'ébullition. Obtention d'une poudre rouge qu'il est possible de recristalliser dans l'hexane. Rendement: 92%. RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: -17,9 (s, large); RMN <sup>1</sup>H: 1,13 (s).

(dppe)NiCl<sub>2</sub>

Cette synthèse est effectuée à l'air libre. Préparer une solution de 2,0 g (5,02 mmol) de dppe dans un minimum de *n*-butanol chaud et l'ajouter à la suspension de 1,15 g (4,84 mmol) de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dans 20 ml de *n*-butanol chaud. Chauffer pendant 15-30 minutes, laisser refroidir et reposer pendant 2 heures. Filtrer le solide, laver avec quelques ml de *n*-butanol froid et sécher sous vide quelques heures. Complexe attendu: cristaux orange. Rendement: 80-90 %. RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 57,5 (s) (CDCl<sub>3</sub>); RMN <sup>1</sup>H: 2,14 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17,8); 7,5 (m); 8,0(m) (CDCl<sub>3</sub>).

(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiX<sub>2</sub> (X = Cl, Br)

Cette synthèse est effectuée sous atmosphère inerte, mais le complexe obtenu est stable à l'air dans le cas du chlorure. Mettre en solution 1,0 éq (493 mg; 3,81 mmol pour X = Cl, 970 mg; 4,44 mmol pour X = Br) de NiX<sub>2</sub> anhydre avec 2,0 éq (2,16 g; 7,71 mmol pour X = Cl, 2,49 g; 8,88 mmol pour X = Br) de PCy<sub>3</sub> dans l'éthanol. Agiter et chauffer à 75 °C 24 heures. Laisser revenir à température pièce, puis laisser reposer quelques minutes. Filtrer, laver avec de l'éther et sécher sous vide 2-3 heures. Obtention d'un composé chloré rose paramagnétique, rendement: 75 %, et d'un composé bromé brun pâle paramagnétique aussi, rendement: 87 %.

**4.2.3 Synthèses de complexes *trans* avec PPh<sub>3</sub>**(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(Ph)X (X = Cl, Br) <sup>[22]</sup>

Dissoudre 1,0 éq (2,0 g, 1,80 mmol) de Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> dans ~30 ml de toluène. Ajouter 8,0 éq (1,5 ml, 14,44 mmol) d'halogénobenzène et agiter 1 heure. Évaporer la moitié du solvant, ramener au volume initial avec de

l'hexane et laisser reposer 1 nuit. Refroidir et filtrer, laver avec de l'hexane et sécher sous vide. Cela donne un précipité jaune avec un rendement d'environ 60 %. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 21,9 (s, X = Cl); 23,1 (s, X = Br). RMN  $^1\text{H}$ : 7,0(d), 7,45 (d), 7,75 (t) (X = Cl); 6,41 (s, large); 6,99 (m); 7,42 (s, large); 7,79 (t) (X = Br)

### $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Ph})(\text{phtal})$ <sup>[3]</sup>

Mettre 1,0 éq (450 mg, 0,621 mmol) de  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Ph})\text{Cl}$  en solution dans du thf, réaction plus rapide et plus efficace que dans le toluène. En parallèle, mettre 3,0 éq (350 mg, 1,865 mmol) de sel de phtalimide de potassium en solution dans du thf, bien que très peu soluble dans ce solvant. Canuler la solution de nickel vers cette dernière et agiter 1 heure maximum, après quoi il y a retour du produit final vers les produits de départ ou transformation en  $\text{OPPh}_3$ . Évaporer tout le solvant et extraire avec du toluène. Évaporer et sécher sous vide. L'extraction à l'éther est déconseillée parce qu'elle génère beaucoup de  $\text{OPPh}_3$ . Cela donne un précipité brun-orangé allant davantage vers le jaune selon qu'il contient plus ou moins de  $\text{OPPh}_3$ , et ceci avec un rendement de 82 %. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 20,7 (s). RMN  $^1\text{H}$ : 6,87-6,92 (m); 7,25-7,82 (m). Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{50}\text{H}_{39}\text{NNiO}_2\text{P}_2$ : C 74,46%, H 4,87%, N 1,74%; expérimentale, C 74,63%, H 4,78%, N 1,80%.

### $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$

À une solution de 1,0 éq (250 mg, 0,226 mmol) de  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  dans du thf, ajouter 10,0 éq (0,23 ml, 2,26 mmol) de  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ . Agiter 15 minutes, ajouter de l'hexane selon un ratio thf/hexane de 20:80, filtrer la solution et réfrigérer. Obtention de fins cristaux jaune-orangé avec un rendement de 16 %, RMN

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 22,0 (s). RMN  $^1\text{H}$ : 7,08 (m), 8,06(m). Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{NiP}_2$ : C 60,93%, H 4,04%; expérimentale, C 60,27%, H 4,32%. une diffraction des rayons X a été faite.

#### **4.2.4 Synthèses de complexes *trans* avec $\text{PMe}_3$**

$(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{X}$  (X = Cl, Br) <sup>[3]</sup>

Préparer une solution de 1,0 éq (120 mg, 0,43 mmol) de  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  dans du thf. Préparer une suspension de 2,0 éq (0,16 mg, 0,87 mmol) de sel de phtalimide de potassium et y ajouter la première solution. Agiter 2 heures et laisser reposer 30 minutes, puis refroidir pour permettre au produit de précipiter. Filtrer et laver avec du thf. Évaporer le filtrat pour obtenir davantage de composé si désiré. Cela donne une poudre jaune. Une recristallisation dans un mélange thf/hexane donne de fines aiguilles orange. Rendement de 90 %. Caractérisation pour X = Cl: RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : -17,0 (s). RMN  $^1\text{H}$ : 0,81 (t,  $^2J_{\text{HP}} = 4,0$ ;  $\text{PCH}_3$ ), 6,94-6,96 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 3,0$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5,36$ ;  $\text{H}_3$ ), 7,63-7,65 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 3,0$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5,36$ ;  $\text{H}_4$ ). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 12,4 ( $\text{PCH}_3$ ), 121,2 ( $\text{C}_{3-4}$ ), 132,1 ( $\text{C}_{3-4}$ ), 138,2 ( $\text{C}_2$ ), 179,2 ( $\text{C}_1$ ). Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{ClNiNiO}_2\text{P}_2$ : C 42,85%, H 5,65%, N 3,57%; expérimentale, C 42,88%, H 5,75%, N 3,60% et une diffraction des rayons X a été faite. Caractérisation pour X = Br: RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : -14,4 (s). RMN  $^1\text{H}$ : 0,72 (t,  $^2J_{\text{HP}} = 4,1$ ;  $\text{PCH}_3$ ).

$(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$

À une solution de 1,0 éq (800 mg, 2,83 mmol) de  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  dans du thf à  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , ajouter 1,0 éq (2,8 ml, 2,83 mmol) de  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ . Agiter 1 heure, filtrer le précipité blanc. Évaporer le filtrat et sécher. Il est possible de recristalliser dans l'hexane. Rendement de 94 %. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : -16,5 (s).

RMN  $^1\text{H}$ : -0,58 (t,  $^2J_{HP} = 5,9$ ;  $\text{CH}_2$ ), 0,34 (s;  $\text{SiCH}_3$ ), 1,07 (s;  $\text{PCH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : -11,44 (tt); 3,98 (s); 14,13 (t); 25,44 (t).

$(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{phtal})$

Ajouter une solution de toluène contenant 1,0 éq (54 mg, 0,162 mmol) de  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  à une solution de toluène contenant 2,0 éq (31 mg, 0,164 mmol) de sel de phtalimide de potassium, agiter et chauffer à 60 °C pour une durée de 24 heures. Évaporer et sécher sous vide. Dissoudre dans du thf et ajouter de l'hexane. Filtrer le précipité gris ainsi obtenu. Refroidir et récupérer les cristaux jaunes. Rendement de 52 %. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : -14,2 (s). RMN  $^1\text{H}$ : -0,74 (t,  $^2J_{HP} = 14,5$ ,  $\text{CH}_2$ ), 0,52 (s;  $\text{SiCH}_3$ ), 0,89 (s;  $\text{PCH}_3$ ), 6,99 (dd,  $^4J_{HH} = 3,0$ ;  $^3J_{HH} = 5,44$ ;  $\text{H}_3$ ), 7,67 (dd,  $^4J_{HH} = 2,4$ ;  $^3J_{HH} = 5,14$ ;  $\text{H}_4$ ). Une diffraction des rayons x a été faite.

$(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$  <sup>[27]</sup>

À une solution de 1,0 éq (402 mg, 1,426 mmol) de  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  avec 20,0 éq (2,91 mg, 28,52 mmol) d'un mélange  $\text{C}_2\text{Cl}_4/\text{EtOH}$  (1:1), ajouter goutte à goutte une solution de 2,0 éq (108 mg, 2,852 mmol) de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) dans l'éthanol. Évaporer le solvant en chauffant, dissoudre le précipité dans de l'éther et extraire avec de l'eau désoxygénée. Récupérer la partie organique et la sécher sur  $\text{MgSO}_4$ . Réduire le volume de la solution à ~10 ml, ajouter de l'hexane et réfrigérer pour précipiter. Cela donne des cristaux orangés ou une poudre cristalline jaune avec un rendement de 61 %. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : -11,4 (s). RMN  $^1\text{H}$ : 0,99 (t,  $^2J_{HP} = 3,8$ ;  $\text{PCH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 13,2 (t,  $^1J_{CP} = 14,5$ ;  $\text{PCH}_3$ ), 83,2 (t,  $^2J_{CP} = 2,4$ ;  $\text{C}_1$ ), 106,3 (t,  $^3J_{CP} = 9,0$ ;  $\text{C}_2$ ). Une analyse cristallographique a été faite.

(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)(phtal)

Mettre en solution 1,0 éq (54 mg, 0,145 mmol) de (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)Cl avec 1,5 éq (27 mg, 0,178 mmol) de sel de phtalimide de lithium dans du toluène. Agiter et chauffer à 65 °C environ 10 heures. Réduire un peu le volume, ajouter de l'hexane, filtrer et réfrigérer. RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: -9,9 (s). RMN <sup>1</sup>H: 0,85 (t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 4,0; PCH<sub>3</sub>), 6,96-6,98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,36; <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3,0; H<sub>3</sub>), 7,65 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,3; <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3,1; H<sub>4</sub>).

**4.2.5 Synthèse de complexes *trans* avec PCy<sub>3</sub>**(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(H)X (X = Cl, Br) <sup>[32, 45, 46]</sup>

Mettre 1,0 éq de (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiX<sub>2</sub> (323 mg, 0,468 mmol pour X = Cl, 1,539 g, 1,97 mmol pour X = Br) en solution dans un mélange de solvants thf:EtOH (4:1) et ajouter 1,25 éq de NaBH<sub>4</sub> (27 mg, 0,724 mmol pour X = Cl; 93,6 mg, 2,47 mmol pour X = Br). Agiter 2 heures, laisser reposer et filtrer. Évaporer le filtrat, sécher sous vide et dissoudre dans du toluène. Laver avec 3 portions d'eau désoxygénée. Récupérer la phase organique, sécher sur MgSO<sub>4</sub> et filtrer. Évaporer et sécher. Recristalliser dans l'hexane. Cristaux jaunes, rendement: 65 %. RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 34,9 (s). RMN <sup>1</sup>H: -24,4 (t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 73,0) pour X = Cl; R = 90 %, RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 35,2-35,5 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 55,3). RMN <sup>1</sup>H: -22,8 (t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 72,8) ppm pour X = Br.

(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(H)(phtal)

Mettre 1,0 éq de (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(H)Cl (232 mg, 0,689 mmol) en solution dans du thf et ajouter 2,0 éq de sel de phtalimide de potassium (13 mg, 0,035

mmol). Ajouter de l'hexane et filtrer. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 49,1 (s). RMN  $^1\text{H}$ : -22,9 (t,  $^2J_{\text{HP}} = 73,7$ ).

#### **4.2.6 Synthèse de complexes cis avec dppe**

##### (dppe)Ni(phtal)Cl

Mettre 1,0 éq de Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> (50 mg, 0,095 mmol) et 1,5 éq de sel de phtalimide de potassium (28 mg, 0,154 mmol) en solution dans du dichlorométhane. Agiter à la température de la pièce pour une durée de 24 heures. Filtrer, ajouter de l'hexane et laisser reposer. Filtrer et évaporer le filtrat. Obtention d'un précipité jaune. Rendement: 43 %. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 29,9 (s), 48,2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 69,2$ ), 50,7 (s), 60,2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 69,2$ ). RMN  $^1\text{H}$ : 1,56 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 16,32$ ), 6,80-7,05 (m), 7,30-7,35 (m), 7,88 (m), 8,10 (m).

### **4.3 Synthèses de différents réactifs**

#### N-phénylphtalimide <sup>[47]</sup>

Mettre dans un ballon 1,9 g (20,4 mmol) de N-phénylamine et 3,0 g (20,25 mmol) d'anhydride phtalique, amener un bain d'huile à 130°C. Chauffer le mélange dans ce bain 15 minutes. Agiter quelques fois les premières 10 minutes et laisser chauffer au repos 15 autres minutes. Laisser refroidir, filtrer et laver avec de l'hexane. Recristalliser le solide blanc dans un minimum de chloroforme et ajouter de l'hexane pour faire précipiter. Laver avec de l'hexane. R = 65%. IR: 3089  $\nu(\text{CH})$ , 1570  $\nu(\text{CO})$ , 1398  $\nu(\text{CN})$  cm<sup>-1</sup>.

### Phtalimide de lithium

Synthèse effectuée à l'air libre. Mettre en solution 1,30 g (8,82 mmol) de phtalimide dans du thf. Refroidir la solution dans un bain méthanol-glace et ajouter du butyllithium (3,21 ml, 8,02 mmol) goutte à goutte. Agiter 1h30 à basse température, puis 20 heures à température de la pièce. Laisser reposer, filtrer, sécher sous vide le précipité blanc obtenu. Rendement: 79 %.

### Maléimide de lithium

Mettre 2,0 g (20,63 mmol) de maléimide en solution dans un mélange éther éthylique/hexane (1:7) et refroidir la solution à  $-78^{\circ}\text{C}$ . Ajouter du butyllithium (8,25 ml, 20,63 mmol) goutte à goutte. Agiter tout en laissant revenir à la température de la pièce sur une période de 2h30. Laisser reposer, filtrer et sécher sous vide le précipité rose obtenu. Rendement: 67 %.

### Succinimide de lithium

Mettre 2,02 g (20,41 mmol) de succinimide en solution dans un mélange éther éthylique/hexane (1:8) et refroidir la solution à  $-20^{\circ}\text{C}$  dans un bain méthanol-glace. Ajouter du butyllithium (8,16ml, 20,41 mmol) goutte à goutte. Agiter tout en laissant revenir à la température de la pièce sur une période de 2h30. Laisser reposer et filtrer. Récupérer le précipité blanc très léger obtenu. Rendement: 77 %.

Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> <sup>[48]</sup>

Mettre en solution du SiCl<sub>4</sub> (5,0 ml, 44 mmol) dans du thf. Ajouter cette solution goutte à goutte à une solution de lithium métallique ( 2,98 g, 429 mmol) aussi dans du thf, mais à -10°C. Agiter jusqu'à l'obtention d'une solution suspension grise, puis ajouter une solution de chlorure de triméthylsilyle (25 ml, 197 mmol) dans du thf sur une très longue période (1 heure). Maintenir la solution dans un bain froid pendant tout le temps de l'addition. La solution devient brune. Laisser agiter 24 heures à la température de la pièce, filtrer et détruire l'excès de Li par la suite. Ajouter de la glace et neutraliser avec du HCl afin d'arrêter la réaction, puis procéder à l'extraction. Récupérer la phase organique, sécher sur MgSO<sub>4</sub>, filtrer et évaporer le solvant sous vide. Dissoudre dans l'acétone chaud pour recristalliser et refroidir. Filtrer et laver avec de l'acétone froid pour récupérer le solide blanc. Rendement: 50 %.

LiSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.3thf <sup>[49]</sup>

Mettre en solution 0,75 g (2,33 mmol) de Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> dans du thf. Refroidir la solution dans un bain de glace 3,86 ml (2,57 mmol) de méthyllithium goutte à goutte. Sortir du bain et poursuivre l'agitation. Évaporer complètement le solvant et sécher sous vide. Ajouter environ 30 ml d'hexane et agiter 15 heures. Filtrer, réduire le solvant de moitié et réfrigérer. Filtrer et récupérer le précipité blanc. Rendement: 27%. RMN <sup>1</sup>H: 0,07 (s), 1,41(t); 3,56(t).

## 4.4 Étude de réactivité de différents complexes

### 4.4.1 Réactivité des complexes de triphénylphosphine

#### Réaction d'arylation

Le complexe  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  (198 mg, 0,179 mmol) a été mis en solution dans du thf avec l'iodure de phényle (0,53 ml, 1,431 mmol). La solution est passée de la couleur rouille à rouge vin. Il en a résulté un précipité bourgogne insoluble dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Le spectre rmn du phosphore révèle un signal à 25,4 ppm dans le  $\text{CDCl}_3$ .

#### Réaction entre le complexe $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ et le *N*-phénylphtalimide

Une solution de  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  (129 mg, 0,117 mmol) dans du thf avec le réactif *N*-phénylphtalimide (26 mg, 0,117 mmol) a résulté en un produit gommant vert forêt ne donnant aucun signal en rmn du phosphore.

#### Réaction avec des ligands imides

Le complexe dihalogéné  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$  (126 mg, 0,193 mmol) a été mis en solution dans du thf avec le sel de phtalimide de potassium (77 mg, 0,416 mmol). Les produits étant très insolubles, il en a résulté une réaction de décomposition des produits.

Résultats similaires pour des réactions effectuées dans l'éther diéthylique puis dans l'éthanol avec des conditions expérimentales identiques. Le complexe dihalogéné  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$  (219 mg, 0,335 mmol) a été mis en solution dans ces solvants avec le sel de phtalimide de potassium (62

mg, 0,335 mmol) et il en a résulté une réaction de décomposition des produits.

Le complexe  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  (100 mg, 0,090 mmol; 100 mg, 0,090 mmol, 108 mg, 0,097 mmol) a été mis en solution dans divers ratios stœchiométriques, soit dans du thf, soit dans du toluène, avec le bromure de phtalimide (23 mg, 0,102 mmol, 45 mg, 0,200 mmol; 18,9 mg, 0,084 mmol). À chaque fois, il en a résulté un précipité vert forêt ne donnant aucun signal en rmn du phosphore.

Scénario semblable pour des réactions avec le *N*-bromo-succinimide. Le complexe  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  (96 mg, 0,087 mmol; 72 mg, 0,065 mmol) a été mis en solution dans du thf et du toluène avec le NBS. Dans des ratios stœchiométriques équivalents, il y a eu obtention de cristaux orangés (ne donnant aucun signal en rmn du phosphore), alors qu'avec un excès de 1 équivalent de NBS, il y a eu obtention d'un produit vert forêt ne donnant aucun signal en rmn du phosphore, tel que vu précédemment.

En dernier lieu, il y a eu un essai entre le complexe  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  (97 mg, 0,088 mmol) et le phtalimide (13 mg, 0,088 mmol). La réaction a été effectuée dans du toluène, mais la spectroscopie rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  montre qu'il n'en a résulté aucune réactivité.

Dans une tentative de produire le complexe **1**, le composé  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Ph})\text{Br}$  a été mis en solution avec le sel de phtalimide de potassium. La réaction n'a donné aucun signal correspondant au produit voulu. Il n'y a pas eu de quelconque mouvement des ligands observé par la spectroscopie rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$ .

Le complexe  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Ph})(\text{phtal})$  (83 mg; 0,103 mmol) a été mis en solution avec le réactif MeI (64  $\mu\text{l}$ ; 1,029 mmol) dans du thf. La solution

orange devient jaune de façon instantanée. Le spectre  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  révèle un nouveau signal à 31,9 ppm. Au bout de 2 heures de réaction, la solution est devenue rouge et le spectre  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ne montre pas de nouveau signal autre que celui à 31,9 ppm. L'ajout d'hexane fait précipiter une poudre de couleur saumon ne donnant aucun signal en  $\text{rmn}$  du phosphore.

#### Réaction avec des réactifs d'étain et de silicium

Le complexe  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  a été mis en solution à deux reprises avec le réactif  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  dans du toluène (98 mg, 0,088 mmol; 39,8 mg, 0,087 mmol respectivement). Le chauffage et le temps de réaction ont été variés. Mais de ces réactions n'a résulté aucune réactivité.

Même chose en ce qui concerne une réaction avec le réactif  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . Elle a été suivie dans les mêmes conditions et il n'en a résulté aucune réactivité.

Le complexe  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  (717 mg; 0,65 mmol) et le réactif  $\text{Me}_3\text{SiI}$  (0,09 ml; 0,65 mmol) ont été mis en solution dans du benzène et chauffés à 50°C pendant 11 jours. La spectroscopie  $\text{rmn}$  n'a révélé aucune réactivité.

#### Réaction avec le borohydrure de sodium

Le complexe  $(\text{PPh}_3)\text{NiCl}_2$  (243 mg, 0,371 mmol) a été mis en solution dans un mélange éther/éthanol avec du  $\text{NaBH}_4$  (17,7 mg, 0,464 mmol) afin de former un complexe hydrure. Les spectres  $\text{rmn } ^1\text{H}$  et  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  n'ont montré aucune réactivité.

### Réaction avec des oléfines

Le complexe  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  (142 mg, 0,128 mmol) a été mis en solution dans du thf avec le bromo-styrène (0,12 ml, 0,171 mmol), mais il n'en a résulté aucune réactivité. Par contre, la même réaction, mais dans le toluène (410 mg, 0,370 mmol; 0,38 mg, 2,96 mmol respectivement) a résulté en l'obtention de signaux en rmn du phosphore sous forme de deux doublets et d'un singulet. Tous ces signaux pourraient être significatifs, c'est-à-dire qu'il pourrait s'agir des complexes *trans* et *cis* désirés qui seraient observés en même temps. La solution est passée du brun rouille au orange foncé. La spectroscopie rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  montre un singulet à 22,6 et 2 doublets à 17,8 (d,  $^2J_{PP} = 7,5$ ) et 27,7 (d,  $^2J_{PP} = 7,5$ ).

Le complexe  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  a été mis en solution dans du thf avec le 2-bromo-but-2-ène, mais il n'en a résulté aucune réactivité de par le spectre rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Alors que la réaction de  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  (400 mg, 0,361 mmol) avec le bromo-butène (0,27 ml, 2,89 mmol) dans le toluène a démontré une certaine réactivité. Le spectre rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  montre des signaux tels que ceux de la réaction précédente, pouvant représenter les complexes *cis* et *trans* à la fois. La solution est passée du brun rouille au brun orangé. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 23,2 (s); 23,9 (d,  $^2J_{PP} = 5,0$  Hz); 29,7 (d,  $^2J_{PP} = 3,8$ ).

Une réaction entre  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (151 mg, 0,518 mmol), la triphénylphosphine (277 mg, 1,04 mmol) et le triéthylaluminium (1,42 ml, 1,42 mmol) dans du benzène a été essayée afin de produire le complexe  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ , mais sans résultats positifs.

### Réaction avec N<sub>2</sub>(g)

Une réaction entre Ni(acac)<sub>2</sub> (30 mg, 0,102 mmol), la triphénylphosphine (55 mg, 0,210 mmol) et le triméthylaluminium (52 µl, 0,102 mmol) dans du toluène, sous atmosphère d'azote, a été essayée afin de produire le complexe (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(N<sub>2</sub>)Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, mais sans résultats positifs de par la spectroscopie rmn du phosphore.

### Réactivité du complexe (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)Cl

Le complexe a été mis en solution avec du méthyllithium dans du C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Il y a eu un changement de couleur en 30 minutes. La solution est passée du jaune au brun et le spectre rmn <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} révèle un signal à 53,1 ppm.

Le complexe a été mis en solution avec le réactif de Grignard PhMgCl dans du C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. La solution est passée du jaune au jaune-brun de façon instantanée et le spectre rmn <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} révèle un signal à 35,9 ppm.

Le complexe (333 mg; 0,444 mmol) a été mis en solution avec le réactif de Grignard ClMgCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> ( 1,0 ml, 1,00 mmol) dans du thf. La solution est passée du jaune au brun-orangé et le spectre rmn <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} révèle un signal à 37,1 ppm, alors que le spectre <sup>1</sup>H donne des signaux à 0,85, 1,47, 3,89 et 4,59 ppm.

Le complexe (107 mg; 0,143 mmol) a été mis en solution avec le réactif amido LiNMe<sub>2</sub> ( 7,6 mg, 0,150 mmol) dans du thf. La solution est passée de jaune à brun rouille. Le spectre rmn <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} révèle une forêt de pic dont un pic substantiel à 32,8 ppm.

Le complexe (4 mg; 0,006 mmol) a été mis en solution avec le sel de phtalimide de lithium (2 mg; 0,013 mmol) dans du toluène. Le spectre  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  révèle deux pic potentiellement représentatifs à 19,8 et 20,9 ppm.

#### **4.4.2 Réactivité des complexes de triméthylphosphine**

##### Réaction entre le complexe $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ et le *N*-phénylphtalimide

Une réaction entre le complexe  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  (95,8 mg, 0,264 mmol) et le réactif de *N*-phénylphtalimide (116 mg, 0,522 mmol) en solution dans le thf a résulté en un signal en  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  à -19,3 ppm probablement représentatif du produit désiré. La solution passe du jaune-beige au jaune vif. La recristallisation du produit par l'ajout d'hexane mène toutefois à la réaction inverse, soit le retour au produit de départ et perte du signal à -19,3 ppm. Des tentatives de purifications n'ont pas abouti à des résultats positifs. La réaction a été abandonnée.

##### Réaction avec des ligands imides

Une réaction entre le complexe  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  et le bromure de phtalimide a résulté en un complexe de couleur marine ne donnant aucun signal en  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . La réaction a été effectuée dans le toluène avec des ratio de 1:1 (56,6 mg, 0,156 mmol et 36,8 mg, 0,163 mmol respectivement) et de 1:2 (250 mg, 0,692 mmol et 313 mg, 1,385 mmol respectivement) et elle a donné le même résultat à chaque fois.

Il y a eu le même type de résultat lors d'une réaction avec le *N*-bromo-succinimide, c'est-à-dire qu'il y a eu obtention d'un composé marine sans signal  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  (84 mg, 0,297 mmol) a été mis en solution dans thf avec le sel de maléimide de lithium (77,5 mg, 0,752 mmol). Cette réaction a résulté en la formation d'un complexe potentiel ayant un signal en  $\text{rmn}$  du phosphore à -18,8 ppm.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{Ph})\text{Cl}$  a été mis en solution dans du  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec le sel de phtalimide de potassium. Cette réaction n'a résulté en aucune réactivité.

#### Réactions avec des ligands amides

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  (84 mg, 0,297 mmol) a été mis en solution dans thf à  $-78^\circ\text{C}$  avec le sel de diméthylamide lithium (15 mg, 0,299 mmol). Les spectres  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  ont démontré qu'il n'y avait aucune réactivité.

Même chose lors de la réaction analogue, mais où il y a en plus ajout du tétrafluoroborate d'argent dans le milieu réactionnel. Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  (90 mg, 0,320 mmol) a été mis en solution dans thf avec le  $\text{AgBF}_4$  (68 mg, 0,349 mmol), suivi du sel de diméthylamide lithium (16 mg, 0,321 mmol). Les spectres  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  ont montré qu'il n'y avait aucune réactivité.

Un scénario identique, mais avec le ligand  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ , se répète. Qu'il y ait ou non l'emploi de  $\text{AgBF}_4$ , il n'y a aucune réactivité.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  et le  $\text{LiNMe}_2$  ont été mis en solution dans du  $\text{C}_6\text{D}_6$ . La réaction a été suivie par la spectroscopie  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  et a montré un signal en  $\text{rmn}$  du phosphore situé à  $-13,06$  ppm. Cependant, les études n'ont pas été poussées plus loin.

### Réaction visant l'arylation des complexes

Le complexe  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  a été mis en solution dans le toluène avec différents aryles halogénés, soit le Ph-Cl et le Ph-Br, dans des rapports stœchiométriques de 1:8. La spectroscopie  $\text{rmn}$  du phosphore n'a montré aucune réactivité dans le cas de ces dérivés. La réaction entre le complexe de nickel (93 mg, 0,257 mmol) et le dérivé iodé (0,23 ml, 2,060 mmol) dans du thf a résulté en une solution verte représentative du complexe  $(\text{PMe}_3)_3\text{NiI}_2$ .<sup>[24, 26]</sup> Cependant, le spectre  $\text{rmn}$  du phosphore donne un signal situé à  $-14,40$  (s) ppm et le spectre proton confirme le produit avec un signal situé à  $0,40$  ppm et  $6,79$ (t),  $6,95$ (t) et  $7,25$ (d) ppm.

Une réaction entre le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  (503 mg, 1,78 mmol) et le Grignard PhMgCl (0,90 ml, 1,78 mmol) mis en solution dans du thf.  $\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $-14,7$  (s).  $\text{RMN } ^1\text{H}$ :  $0,80$  (s) (Me de  $\text{PMe}_3$ );  $6,81$ (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,28$ ),  $6,96$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ ) et  $7,36$  (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 1,3$  et  $7,9$ ).

Une réaction à partir du complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  (52 mg, 0,133 mmol) et le même réactif de Grignard (73  $\mu\text{l}$ , 0,146 mmol) dans le thf a été effectuée à  $-78^\circ\text{C}$  et une autre à la température de la pièce (503 mg, 1,784 mmol; 0,90 ml, 1,784 mmol). Le second essai a résulté en un signal en  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  à  $-10,3$  ppm, alors que la première réaction a résulté en un signal à  $-13,8$  ppm sans aucune trace du signal précédent à  $-10,3$  ppm.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  a été mis en solution dans du  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec le réactif de Grignard  $\text{PhMgCl}$ . La réaction a été suivie par la spectroscopie  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  qui a montré un signal potentiellement représentatif d'un produit désiré situé à  $-10,2$  ppm.

#### Réaction visant l'alkylation des complexes

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  (59 mg, 0,151 mmol) a été mis en solution avec le sel de méthyllithium dans le thf. Il en a résulté un signal en  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  situé à  $-17,7$  ppm.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  (7 mg, 0,018 mmol) a été mis en solution avec le sel de phénylacétylure de lithium (3 mg, 0,030 mmol) dans le thf. Il en a résulté un signal en  $\text{rmn}$  du phosphore représentant une forêt de pics. La réaction n'a pas été poursuivie.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  (40 mg; 0,102 mmol) a été mis en solution avec le triméthylaluminium ( $45 \mu\text{l}$ ; 0,09 mmol) dans le thf. Il en a résulté des signaux en  $\text{rmn}$  du phosphore à  $-11,4$  ppm et en  $\text{rmn}$  du proton à  $-0,60$  et  $0,84$  ppm.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  (19 mg; 0,05 mmol) a été mis en solution avec du cyanure de potassium (8,0 mg; 0,123 mmol) dans le thf. Les spectroscopies  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  n'ont démontré aucune réactivité.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  (345 mg; 1,225 mmol) a été mis en solution avec du cyanure de potassium (82,0 mg; 1,267 mmol) dans le thf. Les spectroscopies  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  n'ont démontré aucune réactivité.

Le complexe  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  a été mis en solution avec le bromure de benzyle dans le toluène. Les rapports stœchiométriques étudiés sont les suivants: 2:1 (97 mg, 0,268 mmol; 16  $\mu\text{l}$ , 0,134 mmol respectivement), 1:1 (94 mg, 0,258 mmol; 30  $\mu\text{l}$ , 0,258 mmol respectivement) et 1:4 (75 mg, 0,206 mmol; 0,10 ml, 0,823 mmol respectivement). Il en a résulté à chaque fois un composé de couleur marine ne présentant aucun signal en rmn du phosphore. Le produit a été obtenu sous forme de cristaux propices à la diffraction des rayons X. Il a été possible d'établir avec certitude qu'il s'agissait du composé  $(\text{PMe}_3)_3\text{NiBr}_2$  paramagnétique. Les produits secondaires de la réaction sont encore incertains à cause des difficultés de purification. Les hypothèses sont qu'ils peut s'agir de produits d'homocouplage benzyle-benzyle ou d'hétérocouplage phosphine-benzyle.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  et le  $\text{LiAlH}_4$  ont été mis en solution dans du  $\text{C}_6\text{D}_6$ . La réaction a été suivie par la spectroscopie rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  et n'a démontré aucune réactivité, malgré l'ajout d'un grand excès de réactif.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  et le  $\text{LiNMe}_2$  ont été mis en solution dans du  $\text{C}_6\text{D}_6$ . La réaction a été suivie par la spectroscopie rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  et a démontré un signal en phosphore situé à -13,06 ppm.

### Réaction avec des ligands vinyles

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  (51 mg, 0,129 mmol) a été mis en solution dans thf avec du tétrafluoroborate d'argent (28 mg, 0,143 mmol) et le ligand styrène (8,7  $\mu\text{l}$ , 0,129 mmol). Les spectres rmn  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  ont démontré qu'il y avait décomposition.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  (0,97 mg, 0,293 mmol) a été mis en solution dans thf avec du tétrafluoroborate d'argent (57 mg, 0,293 mmol) et le ligand 1-hexène (0,30 ml, 2,317 mmol). Les spectres  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  ont démontré qu'il n'y avait aucune réactivité.

#### Réaction avec des réactifs d'étain et de silicium

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  (50 mg, 0,126 mmol) a été mis en solution avec le chlorure d'étain (32 mg, 0,142 mmol) dans l'éthanol désoxygéné. Il en a résulté un précipité de couleur lilas qui ne donne aucun signal en  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

Le complexe  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  (117 mg, 0,322 mmol) a été mis en solution avec le réactif  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (83  $\mu\text{l}$ , 0,654 mmol) dans le thf. La spectroscopie  $\text{rmn}$  montre qu'il n'en a résulté aucune réactivité.

Ce même complexe de  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  (728 mg; 2,01 mmol) a été mis en solution avec le réactif  $\text{Me}_3\text{SiI}$  (0,28 ml; 2,01 mmol) dans le benzène. Il s'agit d'une réaction rapide où la solution passe du beige au jaune foncé. La récupération du produit n'a pas été possible étant donné que la réduction du volume de la solution a résulté en la formation du complexe  $(\text{PMe}_3)_3\text{NiI}_2$ .<sup>[24, 26]</sup>

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  et le  $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3\text{thf}$  ont été mis en solution dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ , mais cette réaction n'a démontré aucune réactivité de par la spectroscopie  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$ .

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  et le  $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3\text{thf}$  ont été mis en solution dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ , mais cette réaction n'a démontré aucune réactivité de par la spectroscopie  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$ .

Au complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  en solution dans du  $\text{C}_6\text{D}_6$  a été ajouté 1 équivalent de Li-TmSm. La réaction a été suivie par la spectroscopie  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  et a démontré qu'il y avait formation du complexe  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ .

Afin de vérifier la faisabilité de la voie de synthèse inverse du complexe **4**, le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  (103 mg, 0,261 mmol) et le  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (0,26 ml, 0,261 mmol) ont été mis en solution dans le thf, mais il n'y a eu aucune réactivité montrée par les spectroscopies  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$ .

#### Réactivité du complexe $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$  a été mis en solution dans du  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec du  $\text{LiAlH}_4$  afin de former un complexe hydrure. Les spectres  $\text{rmn } ^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  n'ont démontré aucune réactivité.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$  a été mis en solution dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec le ligand TmSm ( $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ ). Le spectre  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  démontre une certaine réactivité quoique faible. Il y a obtention d'un signal à -15,1 ppm suggérant la formation du produit désiré, mais seulement avec une conversion partielle.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$  a été mis en solution dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec du tétrafluoroborate d'argent afin de former un complexe cationique. Il y a réaction en moins de 15 minutes à la température de la pièce. Le spectre  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  possède un signal à -14,1 ppm alors que le spectre proton donne un triplet à 0,64 ppm avec une constantes de couplage de 8,5 Hz.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$  a été mis en solution dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec le réactif de Grignard  $\text{PhMgCl}$ . La solution passe du jaune au jaune-brun et le

spectre  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  donne un signal situé à -10,4 ppm. Le spectre proton donne un signal probablement représentatif du produit désiré à 0,76 ppm sous la forme d'un triplet avec une constante de couplage de 3,8 Hz.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$  a été mis en solution dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec le réactif triéthylaluminium. Les spectres  $\text{rmn}$  démontrent qu'il y a réaction, mais obtention de plusieurs produits. Un signal à -13,7 ppm est probablement représentatif du produit voulu, mais il y a aussi un signal à -18,1 ppm qui pourrait être occasionné par la substitution d'un chlore sur le ligand vinyle en plus de celui lié au nickel.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$  a été mis en solution dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec le diméthylamide de lithium. Les spectres  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  n'ont montré aucune réactivité, seulement le signal du produit de départ était visible.

Le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$  a été mis en solution dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec le réactif bis(triméthylsilyl)amide de lithium. Les spectres  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  n'ont montré aucune réactivité, seulement le signal du produit de départ était visible.

#### **4.4.3 Réactivité des complexes de 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane**

##### Réaction visant l'arylation des complexes

Le complexe  $\text{Ni}(\text{dppe})_2$  a été mis en solution dans du  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec différents aryles halogénés, soit Ph-Cl, Ph-Br et Ph-I, dans des rapports stœchiométriques de 1:8. La spectroscopie  $\text{rmn}$  du phosphore n'a démontré aucune réactivité dans le cas du dérivé iodé, alors que dans les deux autres

cas il y a obtention d'un signal situé à 29,4 ppm. Ce signal étant obtenu avec deux dérivés différents, il est suggéré qu'il s'agit du produit (dppe)Ni(Ph)<sub>2</sub>.

### Réaction avec des ligands imides

Le complexe Ni(dppe)<sub>2</sub> (19 mg, 0,022 mmol) a été mis en solution dans du thf avec du NBS (5 mg, 0,028 mmol). Cette réaction a résulté en l'obtention d'un produit rouge ne donnant aucun signal en rmn du phosphore.

Résultat analogue lors de la réaction du complexe Ni(dppe)<sub>2</sub> (40 mg, 0,047 mmol) en solution dans du thf avec le bromure de phtalimide (13 mg, 0,058 mmol). Cette réaction a résulté en l'obtention d'un précipité rouge ne donnant aucun signal en rmn du phosphore.

Le complexe Ni(dppe)<sub>2</sub> (94 mg, 0,110 mmol) a été mis en solution dans du thf avec le *N*-phénylphtalimide (25 mg, 0,110 mmol). Cette réaction a été chauffée à 55°C et la spectroscopie rmn n'a démontré aucune réactivité.

Le complexe (dppe)NiCl<sub>2</sub> a été mis en solution dans le thf avec le sel de phtalimide de potassium. Un problème de très grande insolubilité a mené à changer de solvant. L'emploi de dichlorométhane a favorisé la réaction. Les réactifs ont été employés à raison de 50 mg; 0,095 mmol pour le complexe de nickel et 19 mg, 0,103 mmol pour le sel. RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 30,4 (s); 48,2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 69,2), 50,7 (s), 60,2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 69,2).

### Réaction avec des ligands amides

Le complexe (dppe)NiCl<sub>2</sub> (141 mg, 0,268 mmol) a été mis en solution dans l'acétonitrile avec le sel diméthylamide de lithium (14 mg, 0,274 mmol). Les spectres  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  ont démontré qu'il n'y avait aucune réactivité. La même réaction, mais dans le thf, n'en démontrait pas davantage.

Le complexe (dppe)NiCl<sub>2</sub> (108 mg, 0,204 mmol) a été mis en solution dans l'acétonitrile avec le AgBF<sub>4</sub> (40 mg, 0,206 mmol) suivi du sel de diméthylamide lithium (11 mg, 0,221 mmol). La solution est passée du orange clair au orange foncé. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 63,5 (s).

Un scénario identique, mais avec le ligand LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, avec le complexe (dppe)NiCl<sub>2</sub> ne donne pas de résultats positifs. Qu'il y ait ou non emploi de AgBF<sub>4</sub>, il n'y a aucune réactivité.

Le complexe (dppe)NiCl<sub>2</sub> (231 mg, 0,437 mmol) a été mis en solution dans l'éther avec le borohydrure de sodium (22 mg, 0,547 mmol). Il n'y avait aucune réaction jusqu'à l'ajout d'un peu d'éthanol, ce qui active le NaBH<sub>4</sub>. La solution suspension orange est devenue une solution brun rouille. Les spectres  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  montrent cependant un signal à 29,5 ppm et un autre à 44,6 ppm représentatif du produit Ni(dppe)<sub>2</sub>.

Le complexe (dppe)NiCl<sub>2</sub> (409 mg, 0,775 mmol) a été mis en solution dans l'éthanol avec le réactif tétrachloroéthylène (1,6 ml, 15,50 mmol) et du NaBH<sub>4</sub> (59 mg, 1,565 mmol). Les spectres  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  montrent les mêmes produits que précédemment, soit un signal à 29,5 ppm et un autre à 44,6 ppm représentatif du produit Ni(dppe)<sub>2</sub>.

### Réaction avec des ligands de silicium

Le complexe  $\text{Ni}(\text{dppe})_2$  (21 mg, 0,024 mmol) a été mis en solution dans le thf à  $-78^\circ\text{C}$  avec le chlorure de triméthylsilyle (3  $\mu\text{l}$ , 0,024 mmol). Les spectres  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et  $^1\text{H}$  n'ont révélé aucune réactivité.

Le complexe  $(\text{dppe})\text{NiCl}_2$  (126 mg, 0,239 mmol) a été mis en solution dans le thf avec le ligand TmSm ( $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ ) (0,24 ml, 0,239 mmol). Le spectre  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a révélé quatre signaux: 44,6(s) ( $\text{Ni}^0$ ), 50,7 (s), 61,0 (d), 38,6 (d). La réaction a été reprise dans l'acétonitrile à  $-10^\circ\text{C}$  et n'a pas donné de meilleurs résultats. Le spectre  $\text{rmn } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  donne des signaux à 44,6(s), 48,2 (d) et 63,2 (d) avec des constantes de couplage PP de 31,4 Hz. Il s'agit de trouver la température de réaction idéale pour éviter la formation de  $\text{Ni}(0)$ .

#### **4.4.4 Réactivité des complexes de tricyclohexylphosphine**

##### Réaction avec des ligands imides

Le complexe  $(\text{PCy}_3)_2\text{NiCl}_2$  (114 mg, 0,165 mmol) a été mis en solution dans le toluène avec le sel de phtalimide de potassium (31 mg, 0,168 mmol). La spectroscopie  $\text{rmn}$  n'a démontré aucune réactivité.

La réaction analogue entre le complexe  $(\text{PCy}_3)_2\text{NiCl}_2$  (172 mg, 0,249 mmol) en solution dans le toluène avec le sel de phtalimide de lithium (38 mg, 0,249 mmol). La spectroscopie  $\text{rmn}$  n'a pas démontré davantage de réactivité.

Le complexe  $(PCy_3)_2Ni(H)Br$  a été mis en solution dans du  $C_6D_6$  avec le sel de phtalimide de potassium. La spectroscopie rmn n'a démontré aucune réactivité même après 4 jours.

Le complexe  $(PCy_3)_2Ni(H)Br$  a été mis en solution dans du  $C_6D_6$  avec le sel de maléimide lithium. La spectroscopie rmn n'a démontré aucune réactivité en premier lieu. Le tube rmn a été mis dans un bain à ultrason pour une période de 5 heures afin d'aider à la solubilisation du sel et il n'en a résulté toujours aucune réactivité. La réaction a résulté 24 heures plus tard en une décomposition du produit.

#### Réaction visant l'arylation des complexes

Le complexe  $(PCy_3)_2NiCl_2$  (157 mg, 0,228 mmol) a été mis en solution dans le thf avec le réactif de Grignard  $PhMgCl$  (0,12 ml, 0,240 mmol). La spectroscopie rmn du phosphore donne des signaux à 12,89 et 34,8 ppm.

Le complexe  $(PCy_3)_2Ni(H)Cl$  (49 mg, 0,074 mmol) a été mis en solution dans le thf avec le même réactif de Grignard ( $PhMgCl$ ) (0,040 ml, 0,074 mmol). La spectroscopie rmn  $^{31}P$  a révélé une forêt de pic dont un signal plus approprié pour le composé voulu situé à 39,0 ppm. Il s'y trouve aussi un signal à 12,89 ppm.

#### Réaction avec le ligand TmSm

Le complexe  $(PCy_3)_2NiCl_2$  (132 mg, 0,191 mmol) a été mis en solution dans du thf avec le ligand  $LiCH_2SiMe_3$  (0,20 ml, 0,191 mmol). Les spectroscopies rmn  $^{31}P\{^1H\}$  et  $^1H$  n'ont démontré aucune réactivité.

Le complexe  $(PCy_3)_2Ni(H)Cl$  (24 mg, 0,036 mmol) a été mis en solution dans du thf avec le ligand TmSm (36  $\mu$ l, 0,036 mmol) et la spectroscopie rmn du phosphore a révélé un signal situé à 50,2 ppm.

#### Réaction visant un composé d'éthylène

Une réaction entre  $Ni(acac)_2$  (152 mg, 0,59 mmol), tricyclohexylphosphine (293 mg, 1,045 mmol) et le triéthylaluminium (1,43 ml, 1,43 mmol) dans du benzène a été essayée afin de produire le complexe  $(PCy_3)_2Ni(C_2H_4)$ , mais sans résultats positifs.

#### Réaction avec $N_2(g)$

Une réaction entre  $Ni(acac)_2$  (205 mg, 0,702 mmol), tricyclohexylphosphine (394 mg, 1,405 mmol) et le triméthylaluminium (0,70 ml, 1,400 mmol) dans du toluène, sous atmosphère d'azote a été essayée afin de produire le complexe  $(PCy_3)_2Ni(N_2)Ni(PCy_3)_2$ , mais sans résultats positifs de par la spectroscopie rmn du phosphore.

Le complexe  $(PCy_3)_2NiCl_2$  (574 mg, 0,831 mmol) a été mis en solution dans du toluène avec du sodium métallique (38 mg, 1,662 mmol) sous atmosphère d'azote. La spectroscopie rmn n'a montré aucune réactivité. En faisant buller de l'azote dans la solution même, les spectroscopies rmn  $^{31}P\{^1H\}$  et  $^1H$  n'a pas montré de réactivité accrue.

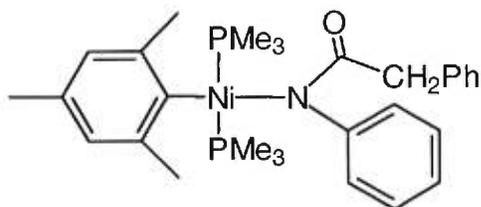
# Chapitre 5

## Conclusion

### 5.1 Discussion

Le but du projet était de mettre en évidence les relations qui permettent de faire varier la liaison nickel-azote. Il faut se rappeler que les ligands  $\text{NR}_2^-$  sont des donneurs  $\pi$  représentant des bases dures. En présence de ligands électrodonneurs, l'implication du doublet de l'azote par donation  $\pi$  se trouve diminuée. Plus un ligand est un fort accepteur  $\pi$  et/ou un fort donneur  $\sigma$ , plus les *effet* et *influence trans* seront forts. Les amines sont de faibles donneurs  $\sigma$  et ne sont pas du tout des accepteurs  $\pi$ , bien au contraire, ce qui leur confère un très faible *effet trans*. Rappelons aussi que l'*effet trans* d'un groupement donné se situe au niveau de la cinétique d'un complexe, alors que l'*influence trans* est plutôt au niveau de la thermodynamique d'un complexe.

Les complexes de triméthylphosphine de Boncella, tels celui illustré à la figure 20, impliquent un phényle avec une forte *influence trans* et généralement un seul groupement très électroattracteur sur l'azote. Ces substituants délocalisent le doublet de l'azote et affaiblissent la liaison Ni-N.



**Figure 20.** Complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{Mes})(\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{O})\text{CHPh}_2)$  de Boncella<sup>[3]</sup>

Dans le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{Mes})[\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{O})\text{CHPh}_2]$  (figure 20), la liaison nickel-azote est de 1,974(3) Å, alors que dans les complexes que nous avons obtenus, elle est de 1,875(6) Å pour le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$  **2** et de 1,961(5) Å pour le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{phtal})$  **4**. Cette liaison est donc affectée par des groupements électroattracteurs qui sont directement sur l'azote. Dans le complexe  $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{phtal})$  (figure 19 en rappel), la longueur de la liaison Ni-N est de 1,895(4) Å. Il faut toutefois considérer dans ce dernier composé l'*influence cis* du ligand phosphine étant donné que le complexe n'est pas symétrique. Mais, nous sommes en présence de valeurs des plus variables en ce qui concerne la liaison nickel-azote.



**Figure 19.** Complexe  $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{phtal})$

**Tableau IX.** Longueurs de la liaison Ni-N à travers divers complexes

| Complexes   | Liaison Ni-N (Å) | Réf. |
|---|------------------|------|
| (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(phtal)Cl <b>2</b>                                   | 1,875(6)         | *    |
| (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> )(phtal) <b>4</b> | 1,961(5)         | *    |
| (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(Mes)[N(Ph)C(O)CHPh <sub>2</sub> ]                   | 1,974(3)         | 3    |
| (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(Mes)(N(H)Ph]  | 1,932(3)         | 36   |
| (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(Mes)[N(Ph)C(O)N(H)CMe <sub>3</sub> ]                | 1,978(6)         | 37   |
| (1-Me-Ind)Ni(PPh <sub>3</sub> )(phtal)  | 1,895(4)         | 38   |

\* Le présent travail

Ces données nous permettent de déterminer certaines tendances au sujet de l'*influence trans*, seulement le côté thermodynamique des complexes est présenté. Il semblerait que le ligand TmSm ait une *influence trans* plus poussée que le ligand chlorure. Ceci suggère la classification suivante au niveau de l'aspect *influence trans* des ligands dans les composés, sans considération des substituants sur les groupements azotés:



Il faut cependant ajouter que les substituants sur l'azote jouent un rôle important. Par exemple, la longueur de la liaison Ni-N croît dans l'ordre suivant: H < C(O)CHPh<sub>2</sub> < C(O)NH<sup>t</sup>Bu.<sup>[3, 36, 37]</sup> Cette tendance nous est difficile à justifier, mais l'observation est bel et bien présente. Cela veut dire que si le ligand phtalimidato était remplacé par NHPH dans nos composés et que la tendance se maintient, on s'attendrait à une liaison Ni-N plus courte étant donné une plus grande donation  $\pi$  de la part du nickel.

Les études de réactivité ont démontré que le chlorure dans le complexe **2** se substituait assez facilement face à des groupements alkyles. Pour ce qui est du complexe **4** aucune réelle étude de réactivité n'a été entreprise. Les études ont davantage été poussées vers le composé précurseur, soit le  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ . Ce composé semble bien réagir avec différents groupements alkyles, mais aussi avec le phényle et le  $\text{AgBF}_4$ . Il n'y a eu aucune réaction avec des groupements très encombrants et très électronégatifs tel l'anion  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3^-$ . Ces études nous permettent de conclure au sujet des *effets trans* des ligands  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  et phtalimidato et non au sujet du  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  et du ligand chlorure, puisque seule la substitution du chlorure était en jeu dans les deux cas. Donc, ceci porte à croire que le ligand TmSm possède un meilleur *effet trans* que le phtalimidato dans les complexes de triméthylphosphine. Cela n'a rien de surprenant, puisque les groupements  $\text{NR}_2^-$  ne sont pas considérées comme ayant de très forts *effets trans* au départ, elle viennent même plutôt en bout de ligne. Il en est de même en ce qui concerne l'*influence trans* pour les groupements  $^- \text{NR}_2$ .

Les études de réactivité des complexes **2** et **4** suggèrent aussi un *effet trans* plus fort dans le cas du ligand TmSm que pour le chlorure. Le chlorure est un ligand ayant un *effet trans* assez présent, mais le ligand  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  en a un encore plus poussé. Mais le plus fort semble être le ligand mésityle, bien que les complexes où il est utilisé ne se présentent pas avec le même groupement amido.

Les groupements situés sur l'azote de tous nos complexes, soit deux groupements carbonyles dans le phtalimidato, délocalisent le doublet libre de l'azote. Il y a donc une meilleure possibilité de liaison avec le nickel pour ce ligand que pour des groupements amido où le doublet n'est pas délocalisé, tel que vu dans les études de réactivité. Par contre, dans les composés de Boncella, il s'agit de la situation inverse. L'azote ne supporte qu'un

groupement réellement électroattracteur de type C(O)R, le phényle, l'hydrogène n'étant que faiblement ou pas du tout électroattracteur.

Les études de réactivité des composés vinyles  $(PR_3)_2Ni(C_2Cl_3)Cl$  démontrent que les deux complexes semblent être aussi réactifs l'un que l'autre. Ils ont été expérimentés avec sensiblement les mêmes réactifs et donnent tous deux des résultats concluants face aux mêmes réactifs. Que ce soit des réactifs alkylaluminium ou les réactifs organolithiens et magnésiens TmSm, méthyle et phényle, ou encore le phtalimidato, ils donnent des produits qu'on pourrait qualifier de concluants. Le ligand vinyle trichloré semble donc avoir un très bon *effet trans*, peu importe la phosphine.

En ce qui concerne les phosphines, la triméthylphosphine est la phosphine la plus électrodonneuse employée. En terme de substituant alkyle sur la phosphine, ce devrait être la tricyclohexylphosphine qui soit la plus fortement coordonnée au nickel, mais étant donné sa taille, elle rejoint moins facilement le centre métallique que la triméthylphosphine qui est beaucoup plus petite. C'est pourquoi la triméthylphosphine forme de plus fortes liaisons avec le nickel. Elle est par le fait même plus difficilement délogeable. Ainsi, en ce qui concerne les forces de liaison avec le nickel, la seconde phosphine à former des liaisons relativement forte est la tricyclohexylphosphine alors que vient en troisième lieu la triphénylphosphine. La stabilité des complexes de nickel(0) est un synonyme de la force des liaisons avec les phosphines.<sup>[17]</sup> Cette stabilité en fonction des phosphines varie de la façon suivante selon Tolman:<sup>[17]</sup>



Les études de réactivité ont démontré que la triméthylphosphine était très fortement liée au nickel. La plupart des complexes de triméthylphosphine

sont obtenus à partir du composé de départ dihalogéné et non du composé de nickel (0). Des réactions de transmétallation sont plus faciles à produire que des réactions d'addition oxydante avec cette phosphine.

La conclusion à tirer de tous les essais infructueux avec dppe est que cette phosphine semble être des plus stables lorsqu'elle est liée au nickel, étant donné que plusieurs complexes de palladium analogues ont déjà été publiés bien que le palladium soit plus réactif que le nickel. Une alternative pourrait être l'emploi d'une phosphine avec une rigidité moindre. Un exemple est le bis(diphénylphosphino)propane (dppp). La section chélatante représente ainsi une chaîne plus longue d'un carbone. Une autre alternative pourrait être l'emploi de substituants moins encombrants sur cette même phosphine de façon à modifier les propriétés stériques et/ou électroniques, tels des groupements méthyles (dmpe), ou l'emploi de la dmpp pour combiner les deux alternatives mentionnées.

## 5.2 Conclusion

En résumé, six complexes nickel-imidato *trans* ont été obtenus. Ce sont six complexes qui répondent au but premier de ce projet qui était d'obtenir la synthèse de complexes et d'en permettre l'étude face aux diverses interactions des ligands. Plusieurs composés précurseurs sont aussi bien établis.

Par la détermination des structures des complexes **2** et **4**, la longueur de la liaison Ni-N a pu être quantifiée pour ces deux cas. Une possibilité malgré le peu d'évidences, est que la liaison est affectée par l'interaction  $\pi$  p(N)-d(Ni) qui est importante.

Il a été établi qu'il fallait avoir des groupements électroattracteurs sur le ligand  $\text{NR}_2$  pour préparer des composés amido du nickel, afin d'éviter la déstabilisation des complexes.

Aussi, toute une batterie de tests avec la tricyclohexylphosphine ont permis de savoir que le composé dihalogéné était de loin beaucoup moins réactif que le composé hydrure.

Au niveau des études de réactivité des complexes, elles demeurent à être poursuivies. Le défrichage du projet est maintenant bien établi et il reste à continuer avec les complexes sûrs vers des voies d'études plus poussées afin de mieux comprendre les systèmes. Quel est exactement le niveau d'interaction  $\pi$  entre l'azote et le nickel? Quels sont les apports réels des différents ligands employés? Un bon nombre de composés de départ et des voies de synthèses adéquates sont maintenant bien avancés pour y parvenir.

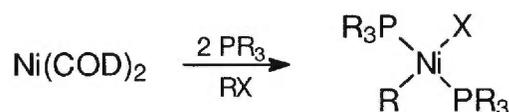
Au niveau des complexes *cis*, plusieurs modifications sont à apporter. Peu de succès font partie de ce mémoire du côté des complexes de géométrie *cis*. Aucun des grands buts de ce projet n'a été atteint, bien que les recherches ne sont pas très loin d'y parvenir. Trois complexes potentiels nickel-imidato sont sur le point d'être établis sans pour autant qu'on puisse dire qu'ils sont formels. Il s'agit des complexes  $(\text{dppe})\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl}$ ,  $(\text{dppe})\text{Ni}(\text{Ph})(\text{phtal})$  et  $(\text{dppe})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{phtal})$ .

En ce qui concerne la formation de nouvelles liaisons carbone-azote, le but a à peine été entamé. Mais les poursuites dans cette voie avec les complexes de géométrie *cis* et les réactions d'isomérisation sont d'après moi sur le point d'aboutir. Après avoir réussi à obtenir les complexes à l'état pur, la formation des nouvelles liaisons selon la méthode employée par Boncella<sup>[10]</sup> serait probablement favorable.

### 5.3 Travaux futurs

Plus en détail, voici les failles majeures où il serait intéressant de poursuivre les recherches. Au niveau des complexes de triméthylphosphine, arriver à aryle le complexe **2** ou **3** au moyen du réactif de Grignard est tout à fait envisageable et reprendre la réaction de méthylation du complexe **2** avec le  $\text{AlMe}_3$  dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$  serait aussi un grand apport aux travaux. La comparaison entre l'apport d'un ligand aryle et d'un ligand alkyle serait alors atteinte en ce qui concerne l'effet du ligand sur la liaison Ni-N.

Une autre synthèse à essayer est une réaction d'addition oxydante *in situ* à partir d'un complexe de  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , de 2 équivalents de la phosphine et de 1 équivalent de l'halogénure d'alkyle ou d'aryle voulu.<sup>[17, 20, 29]</sup>



Reprendre les complexes de type  $(\text{PR}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$  et poursuivre vers des imidato permettraient d'établir les effets que peuvent apporter des oléfines plutôt pauvres en électrons.

En ce qui concerne la tricyclohexylphosphine, les espoirs sont très grands. Les perspectives d'obtenir des résultats hautement intéressants sont des plus probables. Ainsi, des complexes analogues à ceux déjà obtenus avec d'autres phosphines seraient formés et ils permettraient de faire des comparaisons entre les phosphines. Ils permettraient aussi de mieux comprendre l'implication de ces phosphines. Une autre possibilité serait de procéder à des synthèses avec des phosphines d'un autre degré

d'encombrement telles la tri(*t*-butyl)phosphine ou encore la tri(*n*-butyl)phosphine.

En ce qui concerne les complexes de géométrie *cis*, il faudrait poursuivre les réactions d'isomérisation déjà entamées et procéder à la purification des produits pour en permettre une caractérisation plus adéquate.

Une autre possibilité de choix serait selon moi de complètement changer de phosphine pour des phosphines avec d'autres propriétés, soit en optant pour une phosphine ayant une plus ou moins longue chaîne de carbone dans la partie chélatante de la phosphine, soit en changeant les substituants sur les atomes de phosphore pour en modifier les propriétés électroniques.

Enfin, toute une autre gamme de complexes imidato pourrait être explorée avec les sels de maléimide ou succinimide de lithium. Seul l'emploi de réactifs bromés est à proscrire dans la formation des complexes de type  $(PR_3)_2Ni(Y)(imidato)$ .

## Bibliographie

- [1] Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, (1963), 85, 3533-3539.
- [2a] Parshall, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1966), 88, 704-708.
- [2b] Wendt, O. F., Elding, L. I., *Inorg. Chem.*, (1997), 36, 6028-6032.
- [2c] Appleton, T. G., Clark, H. C., Manzer, L. E., *Coord. Chem. Rev.*, (1973), 10, 335-422.
- [2d] Uhlig, E., Walther, D., *Coord. Chem. Rev.*, (1980), 33, 12-80.
- [3] VanderLende, D. D., Abboud, K. A., Boncella, J. M., *Inorg. Chem.*, (1995), 34, 5319-5325.
- [4] Villanueva, L. A., Abboud, K. A., Boncella, J. M., *Organometallics*, (1994), 13, 3921-3931.
- [5] Buchwald, S. L., Wolfe, J. P., *J. Org. Chem.*, (1997), 62, 6066-6068.
- [6] Hartwig, J. F., Driver, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), 118, 7217-7218.
- [7] Hartwig, J. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1998), 37, 2090-2092.
- [8] Buchwald, S. L., Wolfe, J. P., Wagaw, S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), 118, 7215-7216.
- [9] Hartwig, J. F., Driver, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), 118, 7217-7218.
- [10] Villanueva, L. A., Abboud, K. A., Boncella, J. M., *Organometallics*, (1992), 11, 2963-2965.
- [11] Dorta, R., Egli, P., Zürcher, F., Togni A., *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), 119, 857-10 858.
- [12] Casalnuovo, A. L., Calabrese, J. C., Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.*, (1988), 110, 6738-6744.
- [13] Buchwald, S. L., Wolfe, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), 119, 6054-6058.
- [14] Dubuc, I., Dubois, M.-A., Bélanger-Gariépy, F., Zargarian, D., *Organometallics*, (1999), 18, 30-35.
- [15] Collman, J. P., Hegedus, L. S., Norton, J. R. Finke, R. G., Principles

- and applications of organotransition metal chemistry, University Science Books, 2e édition, (USA), (1987), 70.
- [16] Darensbourg, M. Y., Ludwig, M., Riordan, C. G., *Inorg. Chem.*, (1989), 28, 1630-1634.
- [17] Tolman, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), 92, 2956-2965.
- [18] Carmona, E., Paneque, M., Poveda, M. L., *Polyhedron*, (1989), 8, 285-291.
- [19] Schunn, R. A., *Inorg. Synth.*, (1973), 13, 124-126.
- [20] Ittel, S. D., *Inorg. Synth.*, (1976), 17, 117-124.
- [21] Dahl, O., *Acta Chem. Scand.*, (1969), 23, 2342-2354.
- [22] Hidai, M., Kashiwagi, T., Ikeuchi T., Uchida, Y., *J. Organometal. Chem.*, (1971), 30, 279-282.
- [23] Milstein, D., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1986), 817-818.
- [24] Dawson, J. W., McLennan, T. J., Robinson, W., Merle, A., Dartiguenave, M., Dartiguenave, Y., Gray, H. B., *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), 96, 4428-4435.
- [25] Alyea, E. C., Meek, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1969), 91, 5761-5768.
- [26] Klein, H.-F., Karsch, H. H., *Organometallics*, (1997), 16, 668-676.
- [27] Wada, M., Sameshima, K., *J. Chem. Soc. Dalton*, (1981), 240-244.
- [28] Wilke, G., Herrmann, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1962), 1, 549-551.
- [29] Jolly, P. W., Jonas, K., *Inorg. Synth.*, (1974), 15, 29-31.
- [30] Jolly, P. W., Jonas, K., Krüger, C., Tsay, Y.-H., *J. Organomet. Chem.*, (1971), 33, 109-122.
- [31] Aresta, M., Nobile, C. F., Sacco, A., *Inorg. Chim. Acta*, (1975), 12, 167-178.
- [32] Green, M. L. H., Saito, T., Tanfield, P. J., *J. Chem. Soc. (A)*, (1971), 152-154.
- [33] Mathey, F., Sevin, A., Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition, Ellipses, (1991), 139.
- [34] Yamashita, H., Tanaka, M., Goto, M., *Organometallics*, (1997), 16, 4696-

4704.

- [35] Klein, H. F., Karsch, H. H., *Chem. Ber.*, (1972), 105, 2628-2636.
- [36] VanderLende, D. D., Boncella, J. M., Abboud, K., *Acta Cryst.*, (1995), C51, 591-593
- [37] Penney, J., VanderLende, D. D., Boncella, J. M., Abboud, K., *Acta Cryst.*, (1995), C51, 2269-2271.
- [38] Dubuc, I., Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, (1997).
- [39] Sheldrick, G. M., SHELXS96, Program for the solution of Crystal Structures, (1990), University of Gottingen, Germany.
- [40] Gabe, E. J., LePage, Y., Charland, J.-P., Lee, F. L., White, P. S., *J. Appl. Cryst.*, (1989), 22, 384-387
- [41] Carvajal, J., Muller, G., Sales, J., *Organometallics*, (1984), 3, 996-1002.
- [42] Coronas, J. M., Muller, G., Rocamora, M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985), 2333-2341.
- [43] Vollhardt, K. P.C., Traité de chimie organique, édition De Boeck Université, Bruxelles, (1990), 58, 425.
- [44] Loutellier, A., Trabelsi, M., Bigorgne, M., *J. Organomet. Chem.*, (1977), 133, 201-212.
- [45] Saito, T., Munakata, H., Imoto, H., *Inorg. Synth.*, (1976), 17, 83-86.
- [46] Green, M. L. H., Saito, T., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1969), 208.
- [47] Billman, J. H., Harting, W. F., *Amino Acids*, (1948), 70, 1473-1474.
- [48] Gilman, H., Smith, C. L., *J. Organometal. Chem.*, (1967), 8, 245-253.
- [49] Gutekunst, G., Brook, A. G., *J. Organometal. Chem.*, (1982), 225, 1-3.
- [50] Boncella, J. M., Abboud, K., Villanueva, L. A., *Organometallics*, (1991), 10, 2969-2972.

# ANNEXE I

**Tableau X.1.** Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}\hat{a}_i\hat{a}_j\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j$$

| ATOME  | X           | Y           | Z          | $U_{\text{eq}}$ | OCCUP.   |
|--------|-------------|-------------|------------|-----------------|----------|
| Ni     | 0.98668(8)  | 0.59540(7)  | 0.46342(4) | 4.61(2)         | 1        |
| C(1)   | 0.9140(13)  | 0.4617(12)  | 0.5277(7)  | 5.5(3)          | 0.507(9) |
| C(2)   | 0.9777(16)  | 0.3810(11)  | 0.5735(8)  | 7.2(3)          | 0.507(9) |
| Cl(1)  | 0.7332(5)   | 0.4511(7)   | 0.5227(5)  | 6.17(12)        | 0.507(9) |
| Cl(2)  | 0.8810(7)   | 0.2644(8)   | 0.6373(4)  | 8.62(14)        | 0.507(9) |
| Cl(3)  | 1.1406(5)   | 0.3956(8)   | 0.5825(5)  | 10.4(3)         | 0.507(9) |
| C(1')  | 0.9858(14)  | 0.4565(13)  | 0.5372(7)  | 5.9(3)          | 0.493(9) |
| C(2')  | 0.8822(15)  | 0.3914(15)  | 0.5638(8)  | 7.0(3)          | 0.493(9) |
| Cl(1') | 1.1488(8)   | 0.3978(5)   | 0.5722(6)  | 9.9(3)          | 0.493(9) |
| Cl(2') | 0.9167(13)  | 0.2511(9)   | 0.6213(6)  | 13.3(4)         | 0.493(9) |
| Cl(3') | 0.7393(9)   | 0.4323(10)  | 0.5326(6)  | 8.4(2)          | 0.493(9) |
| P(1)   | 0.98449(12) | 0.72175(12) | 0.57608(6) | 5.17(3)         | 1        |
| P(2)   | 0.99141(12) | 0.46805(11) | 0.35139(7) | 5.07(3)         | 1        |
| Cl(4)  | 1.03670(12) | 0.75534(12) | 0.38048(7) | 5.97(3)         | 1        |
| C(11)  | 0.9094(7)   | 0.8739(7)   | 0.5605(5)  | 8.30(19)        | 1        |
| C(12)  | 1.1509(5)   | 0.7589(7)   | 0.6078(4)  | 7.45(16)        | 1        |
| C(13)  | 0.9063(7)   | 0.6685(7)   | 0.6737(4)  | 8.5(2)          | 1        |
| C(21)  | 1.1407(5)   | 0.4777(7)   | 0.2886(4)  | 6.83(15)        | 1        |
| C(22)  | 0.8649(6)   | 0.5081(7)   | 0.2759(4)  | 7.42(17)        | 1        |
| C(23)  | 0.9700(9)   | 0.2988(6)   | 0.3664(4)  | 8.9(2)          | 1        |

**Tableau X.2.** Facteurs de température anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$

Les facteurs de température anisotropes sont les coefficients de l'expression:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^2h^2 + \dots + 2U_{12}a^2b^2hk + \dots)].$$

| ATOME  | U11      | U22     | U33     | U23      | U13       | U12       |
|--------|----------|---------|---------|----------|-----------|-----------|
| Ni     | 5.51(4)  | 5.02(4) | 3.32(3) | -0.16(3) | 0.23(3)   | -0.48(3)  |
| C(1)   | 5.2(6)   | 6.7(7)  | 4.6(5)  | -1.1(5)  | -0.7(5)   | -0.2(5)   |
| C(2)   | 9.5(10)  | 5.4(6)  | 6.7(6)  | 1.6(5)   | -2.3(7)   | 0.0(6)    |
| Cl(1)  | 4.50(17) | 7.0(3)  | 7.0(2)  | 1.43(19) | -0.02(14) | -0.97(14) |
| Cl(2)  | 10.9(3)  | 8.5(3)  | 6.4(2)  | 3.2(2)   | -0.1(2)   | -1.8(2)   |
| Cl(3)  | 5.4(2)   | 15.8(6) | 10.0(3) | 1.7(4)   | -2.7(2)   | 0.7(3)    |
| C(1')  | 5.5(6)   | 6.9(7)  | 5.1(5)  | 0.1(5)   | -0.1(5)   | -0.3(6)   |
| C(2')  | 8.1(9)   | 8.2(9)  | 4.7(5)  | 1.3(6)   | 0.4(6)    | -1.1(7)   |
| Cl(1') | 12.2(5)  | 4.9(2)  | 12.5(5) | 1.6(3)   | -4.6(4)   | 0.7(2)    |
| Cl(2') | 23.1(10) | 8.2(4)  | 8.6(4)  | 4.0(3)   | 0.4(4)    | -3.7(5)   |
| Cl(3') | 9.5(4)   | 8.3(4)  | 7.4(3)  | 1.4(3)   | 0.5(3)    | -1.4(3)   |
| P(1)   | 4.73(5)  | 6.69(7) | 4.09(5) | -1.06(4) | 0.44(4)   | -1.14(5)  |
| P(2)   | 5.45(6)  | 5.60(6) | 4.16(5) | -0.79(4) | 0.12(5)   | -0.08(5)  |
| Cl(4)  | 7.71(7)  | 5.43(6) | 4.78(5) | 0.57(5)  | 0.59(5)   | -0.92(5)  |
| C(11)  | 7.7(4)   | 8.7(5)  | 8.5(4)  | -2.7(4)  | 0.9(3)    | 0.6(3)    |
| C(12)  | 5.5(3)   | 10.4(5) | 6.5(3)  | -1.6(3)  | -0.6(2)   | -1.6(3)   |
| C(13)  | 9.2(4)   | 11.5(5) | 4.9(3)  | -1.9(3)  | 1.7(3)    | -3.6(4)   |
| C(21)  | 5.1(3)   | 9.0(4)  | 6.4(3)  | -2.2(3)  | 0.6(2)    | 0.5(3)    |
| C(22)  | 5.8(3)   | 10.3(5) | 6.1(3)  | -2.4(3)  | -1.3(2)   | 0.9(3)    |
| C(23)  | 13.2(6)  | 6.6(4)  | 7.0(3)  | -1.7(3)  | 1.1(4)    | -0.2(4)   |

**Tableau X.3.** Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour le complexe  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij} \hat{a}_i \hat{a}_j \mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j$$

| ATOME  | X           | Y          | Z            | $U_{\text{eq}}$ | OCCUP.   |
|--------|-------------|------------|--------------|-----------------|----------|
| Ni     | 0.29614(3)  | 0.41136(4) | 0.06118(3)   | 4.523(13)       | 1        |
| C(1)   | 0.3068(4)   | 0.4303(6)  | -0.0297(4)   | 4.90(13)        | 0.496(3) |
| C(2)   | 0.2496(5)   | 0.4533(6)  | -0.0983(4)   | 5.96(14)        | 0.496(3) |
| Cl(1)  | 0.40882(17) | 0.4037(4)  | -0.0227(3)   | 8.73(6)         | 0.496(3) |
| Cl(2)  | 0.2696(3)   | 0.4648(5)  | -0.1741(3)   | 10.28(6)        | 0.496(3) |
| Cl(3)  | 0.1382(2)   | 0.4639(3)  | -0.1082(2)   | 6.40(4)         | 0.496(3) |
| C(1')  | 0.2585(5)   | 0.4389(6)  | -0.0452(5)   | 4.90(13)        | 0.504(3) |
| C(2')  | 0.3119(5)   | 0.4348(6)  | -0.0807(4)   | 5.96(14)        | 0.504(3) |
| Cl(1') | 0.1545(2)   | 0.4772(3)  | -0.1045(2)   | 6.40(4)         | 0.504(3) |
| Cl(2') | 0.2801(4)   | 0.4666(5)  | -0.1798(3)   | 10.28(6)        | 0.504(3) |
| Cl(3') | 0.4268(2)   | 0.4074(4)  | -0.0243(3)   | 8.73(6)         | 0.504(3) |
| Cl(4)  | 0.33001(7)  | 0.38842(7) | 0.18264(5)   | 6.71(3)         | 1        |
| P(1)   | 0.27648(5)  | 0.22355(7) | 0.03890(4)   | 4.283(18)       | 1        |
| P(2)   | 0.28973(5)  | 0.59803(7) | 0.08018(5)   | 4.453(18)       | 1        |
| C(11)  | 0.2057(2)   | 0.1618(3)  | 0.07895(17)  | 5.23(8)         | 1        |
| C(12)  | 0.1441(2)   | 0.2311(4)  | 0.0892(2)    | 7.19(11)        | 1        |
| C(13)  | 0.0844(3)   | 0.1834(5)  | 0.1134(3)    | 9.87(16)        | 1        |
| C(14)  | 0.0861(3)   | 0.0700(6)  | 0.1277(3)    | 11.13(19)       | 1        |
| C(15)  | 0.1461(3)   | 0.0004(5)  | 0.1187(3)    | 10.82(17)       | 1        |
| C(16)  | 0.2064(3)   | 0.0469(3)  | 0.0940(2)    | 7.30(11)        | 1        |
| C(21)  | 0.2220(2)   | 0.1813(2)  | -0.06044(17) | 4.46(7)         | 1        |
| C(22)  | 0.1331(2)   | 0.1608(3)  | -0.09458(18) | 5.34(8)         | 1        |
| C(23)  | 0.0904(2)   | 0.1381(3)  | -0.1717(2)   | 6.32(10)        | 1        |
| C(24)  | 0.1374(3)   | 0.1365(3)  | -0.2161(2)   | 6.72(11)        | 1        |
| C(25)  | 0.2254(3)   | 0.1572(3)  | -0.1829(2)   | 6.32(9)         | 1        |
| C(26)  | 0.2682(2)   | 0.1788(3)  | -0.10666(18) | 5.38(8)         | 1        |
| C(31)  | 0.37696(19) | 0.1398(3)  | 0.07634(17)  | 4.56(7)         | 1        |
| C(32)  | 0.4481(2)   | 0.1780(3)  | 0.13946(19)  | 5.63(8)         | 1        |
| C(33)  | 0.5239(2)   | 0.1153(3)  | 0.1696(2)    | 6.51(10)        | 1        |
| C(34)  | 0.5308(2)   | 0.0143(3)  | 0.1371(2)    | 6.78(10)        | 1        |
| C(35)  | 0.4610(3)   | -0.0242(3) | 0.0741(2)    | 7.21(11)        | 1        |
| C(36)  | 0.3844(2)   | 0.0370(3)  | 0.0440(2)    | 6.11(9)         | 1        |
| C(41)  | 0.2010(2)   | 0.6176(3)  | 0.10948(18)  | 4.75(7)         | 1        |
| C(42)  | 0.2161(2)   | 0.6333(3)  | 0.1842(2)    | 6.40(10)        | 1        |
| C(43)  | 0.1473(3)   | 0.6413(4)  | 0.2061(2)    | 7.63(12)        | 1        |
| C(44)  | 0.0643(3)   | 0.6328(4)  | 0.1531(2)    | 7.99(12)        | 1        |
| C(45)  | 0.0475(2)   | 0.6137(4)  | 0.0788(2)    | 8.37(13)        | 1        |
| C(46)  | 0.1156(2)   | 0.6058(3)  | 0.0563(2)    | 6.86(11)        | 1        |
| C(51)  | 0.3858(2)   | 0.6628(3)  | 0.15371(18)  | 5.19(8)         | 1        |

**Tableau X.3.** (suite)

|       |           |           |             |           |   |
|-------|-----------|-----------|-------------|-----------|---|
| C(52) | 0.4661(2) | 0.6133(3) | 0.1752(2)   | 7.14(11)  | 1 |
| C(53) | 0.5395(3) | 0.6669(4) | 0.2249(3)   | 9.21(15)  | 1 |
| C(54) | 0.5344(3) | 0.7727(4) | 0.2537(3)   | 8.64(14)  | 1 |
| C(55) | 0.4555(3) | 0.8245(3) | 0.2321(2)   | 8.15(13)  | 1 |
| C(56) | 0.3809(2) | 0.7716(3) | 0.1813(2)   | 6.60(10)  | 1 |
| C(61) | 0.2721(2) | 0.6987(3) | 0.00311(18) | 5.32(8)   | 1 |
| C(62) | 0.3333(3) | 0.6974(3) | -0.0280(2)  | 6.81(10)  | 1 |
| C(63) | 0.3261(3) | 0.7706(4) | -0.0859(3)  | 9.30(14)  | 1 |
| C(64) | 0.2584(4) | 0.8452(4) | -0.1133(3)  | 10.39(19) | 1 |
| C(65) | 0.1986(4) | 0.8500(4) | -0.0829(3)  | 9.61(17)  | 1 |
| C(66) | 0.2036(3) | 0.7768(3) | -0.0245(2)  | 7.19(11)  | 1 |

---

**Tableau X.4.** Facteurs de température anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}$ 

Les facteurs de température anisotropes sont les coefficients de l'expression:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^2h^2 + \dots + 2U_{12}a^2hk + \dots)].$$

| ATOME  | U11       | U22      | U33       | U23       | U13      | U12       |
|--------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| Ni     | 5.66(3)   | 3.76(3)  | 4.49(3)   | -0.06(2)  | 2.42(2)  | -0.06(2)  |
| C(1)   | 5.5(3)    | 3.4(2)   | 6.5(3)    | -0.29(19) | 3.2(3)   | -1.0(3)   |
| C(2)   | 8.0(4)    | 5.2(3)   | 6.1(3)    | -0.1(2)   | 4.3(3)   | -1.3(3)   |
| Cl(1)  | 4.15(10)  | 10.14(9) | 14.05(10) | -2.00(7)  | 5.90(10) | -2.60(9)  |
| Cl(2)  | 17.20(13) | 9.92(8)  | 7.48(7)   | 0.14(6)   | 8.88(9)  | -3.58(9)  |
| Cl(3)  | 4.81(9)   | 6.15(8)  | 7.11(6)   | -0.29(6)  | 1.33(6)  | -0.89(7)  |
| C(1')  | 5.5(3)    | 3.4(2)   | 6.5(3)    | -0.29(19) | 3.2(3)   | -1.0(3)   |
| C(2')  | 8.0(4)    | 5.2(3)   | 6.1(3)    | -0.1(2)   | 4.3(3)   | -1.3(3)   |
| Cl(1') | 4.81(9)   | 6.15(8)  | 7.11(6)   | -0.29(6)  | 1.33(6)  | -0.89(7)  |
| Cl(2') | 17.20(13) | 9.92(8)  | 7.48(7)   | 0.14(6)   | 8.88(9)  | -3.58(9)  |
| Cl(3') | 4.15(10)  | 10.14(9) | 14.05(10) | -2.00(7)  | 5.90(10) | -2.60(9)  |
| Cl(4)  | 10.16(7)  | 4.99(5)  | 4.61(4)   | 0.19(4)   | 2.66(5)  | 1.07(5)   |
| P(1)   | 4.91(4)   | 3.79(4)  | 4.37(4)   | 0.03(3)   | 2.14(3)  | -0.13(3)  |
| P(2)   | 4.63(4)   | 3.81(4)  | 4.73(4)   | -0.08(3)  | 1.74(3)  | -0.09(3)  |
| C(11)  | 5.21(18)  | 6.2(2)   | 4.16(16)  | 0.31(15)  | 1.85(14) | -0.61(16) |
| C(12)  | 6.9(2)    | 8.6(3)   | 6.8(2)    | 0.4(2)    | 3.67(19) | 0.4(2)    |
| C(13)  | 7.1(2)    | 15.7(5)  | 8.4(3)    | 0.3(3)    | 4.8(2)   | -0.4(3)   |
| C(14)  | 9.3(3)    | 16.3(5)  | 10.0(3)   | 1.7(4)    | 6.2(3)   | -3.1(4)   |
| C(15)  | 11.4(4)   | 10.7(4)  | 12.0(4)   | 3.3(3)    | 6.5(3)   | -2.7(3)   |
| C(16)  | 7.7(2)    | 6.8(2)   | 8.2(3)    | 1.5(2)    | 4.1(2)   | -0.7(2)   |
| C(21)  | 5.12(17)  | 3.34(15) | 4.73(17)  | 0.08(12)  | 1.85(14) | 0.08(13)  |
| C(22)  | 5.43(19)  | 5.02(19) | 5.18(18)  | 0.13(15)  | 1.79(15) | 0.23(15)  |
| C(23)  | 5.7(2)    | 5.7(2)   | 5.8(2)    | -0.02(17) | 0.63(18) | 0.22(17)  |
| C(24)  | 8.7(3)    | 5.4(2)   | 4.59(19)  | -0.42(16) | 1.33(19) | 1.0(2)    |
| C(25)  | 8.7(3)    | 5.2(2)   | 5.5(2)    | -0.48(16) | 3.42(19) | 0.89(19)  |
| C(26)  | 6.4(2)    | 4.83(18) | 5.17(18)  | -0.38(15) | 2.70(16) | 0.03(16)  |
| C(31)  | 4.75(16)  | 4.19(16) | 5.21(17)  | 0.39(13)  | 2.52(14) | -0.01(13) |
| C(32)  | 5.36(19)  | 5.12(19) | 6.1(2)    | -0.50(16) | 2.08(16) | 0.06(16)  |
| C(33)  | 4.88(19)  | 6.8(2)   | 6.8(2)    | 0.10(19)  | 1.39(18) | -0.26(18) |
| C(34)  | 5.4(2)    | 6.1(2)   | 8.6(3)    | 1.1(2)    | 2.7(2)   | 1.11(18)  |
| C(35)  | 7.3(2)    | 5.0(2)   | 9.4(3)    | -0.47(19) | 3.5(2)   | 1.32(19)  |
| C(36)  | 5.9(2)    | 4.86(19) | 6.8(2)    | -0.49(17) | 1.89(18) | 0.12(17)  |
| C(41)  | 4.77(17)  | 4.11(16) | 5.05(17)  | -0.47(13) | 1.71(14) | 0.26(13)  |
| C(42)  | 5.16(19)  | 7.9(2)   | 5.8(2)    | -1.17(19) | 2.02(17) | -0.31(18) |

**Tableau X.4. (suite)**

|       |          |          |          |           |          |           |
|-------|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|
| C(43) | 6.8(2)   | 10.0(3)  | 6.7(2)   | -2.2(2)   | 3.5(2)   | -0.1(2)   |
| C(44) | 6.5(2)   | 9.5(3)   | 8.8(3)   | -2.1(2)   | 4.1(2)   | 0.3(2)    |
| C(45) | 4.43(19) | 12.3(4)  | 7.9(3)   | -1.5(3)   | 1.97(19) | 0.2(2)    |
| C(46) | 5.7(2)   | 8.9(3)   | 5.7(2)   | -1.19(19) | 2.04(17) | -0.2(2)   |
| C(51) | 4.99(18) | 4.93(18) | 5.26(18) | 0.00(15)  | 1.71(15) | -0.21(15) |
| C(52) | 5.5(2)   | 7.0(2)   | 7.7(3)   | -1.2(2)   | 1.5(2)   | 0.21(19)  |
| C(53) | 5.2(2)   | 10.5(4)  | 9.6(3)   | -1.5(3)   | 0.8(2)   | -0.2(2)   |
| C(54) | 7.1(3)   | 8.5(3)   | 7.9(3)   | -0.2(2)   | 0.6(2)   | -2.3(2)   |
| C(55) | 9.4(3)   | 5.4(2)   | 8.5(3)   | -1.0(2)   | 2.5(3)   | -2.2(2)   |
| C(56) | 6.8(2)   | 4.77(19) | 7.0(2)   | -0.31(18) | 1.66(19) | -0.21(18) |
| C(61) | 6.3(2)   | 3.72(16) | 4.90(18) | 0.06(14)  | 1.22(16) | -0.63(15) |
| C(62) | 8.6(3)   | 4.9(2)   | 7.6(2)   | -0.01(18) | 4.0(2)   | -1.71(19) |
| C(63) | 14.4(4)  | 6.4(3)   | 8.4(3)   | 0.0(2)    | 6.0(3)   | -3.4(3)   |
| C(64) | 16.0(5)  | 6.6(3)   | 6.6(3)   | 1.0(2)    | 2.6(3)   | -3.8(3)   |
| C(65) | 12.0(4)  | 4.7(2)   | 8.4(3)   | 0.9(2)    | 0.5(3)   | -0.2(3)   |
| C(66) | 8.0(3)   | 4.9(2)   | 7.0(2)   | 0.17(19)  | 1.4(2)   | -0.2(2)   |

---

## ANNEXE II

**Tableau XI.1.** Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour le complexe  $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{phtal})\text{Cl } 2$ 

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}\hat{a}_i\hat{a}_j\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j$$

| ATOME | X           | Y           | Z          | $U_{\text{eq}}$ |
|-------|-------------|-------------|------------|-----------------|
| Ni    | 0.26634(19) | 0.75385(11) | 0.13769(4) | 2.42(3)         |
| Cl    | 0.2880(4)   | 0.7542(2)   | 0.22740(8) | 4.05(6)         |
| P(1)  | 0.1002(4)   | 0.5921(2)   | 0.13949(9) | 2.45(5)         |
| P(2)  | 0.4436(4)   | 0.9132(2)   | 0.13882(9) | 2.30(5)         |
| N     | 0.2518(11)  | 0.7531(6)   | 0.0603(3)  | 2.28(15)        |
| O(1)  | -0.0659(12) | 0.8536(7)   | 0.0410(3)  | 4.8(2)          |
| O(8)  | 0.5622(11)  | 0.6494(7)   | 0.0490(3)  | 4.7(2)          |
| C(1)  | 0.0921(14)  | 0.8004(8)   | 0.0261(4)  | 2.60(19)        |
| C(2)  | 0.1446(14)  | 0.7786(7)   | -0.0330(3) | 2.27(19)        |
| C(3)  | 0.0372(15)  | 0.8058(8)   | -0.0826(4) | 3.1(2)          |
| C(4)  | 0.1357(15)  | 0.7756(7)   | -0.1303(3) | 2.6(2)          |
| C(5)  | 0.3359(16)  | 0.7190(7)   | -0.1275(4) | 2.9(2)          |
| C(6)  | 0.4391(15)  | 0.6891(8)   | -0.0769(4) | 3.0(2)          |
| C(7)  | 0.3405(13)  | 0.7208(7)   | -0.0305(3) | 2.03(18)        |
| C(8)  | 0.4057(14)  | 0.7017(7)   | 0.0300(3)  | 2.42(19)        |
| C(11) | 0.0357(14)  | 0.5245(8)   | 0.0743(4)  | 2.9(2)          |
| C(12) | 0.2561(17)  | 0.4891(9)   | 0.1790(4)  | 4.1(3)          |
| C(13) | -0.1613(16) | 0.5956(9)   | 0.1719(4)  | 3.9(2)          |
| C(21) | 0.3251(16)  | 1.0165(8)   | 0.1815(4)  | 3.3(2)          |
| C(22) | 0.7274(15)  | 0.9021(9)   | 0.1674(4)  | 3.9(2)          |
| C(23) | 0.4715(16)  | 0.9813(8)   | 0.0727(4)  | 3.3(2)          |

**Tableau XI.2.** Facteurs de température anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour  
(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(phtal)Cl 2

Les facteurs de température anisotropes sont les coefficients de l'expression:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^2h^2 + \dots + 2U_{12}a \cdot b \cdot hk + \dots)]$$

| ATOME | U11      | U22      | U33      | U23       | U13      | U12       |
|-------|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|
| Ni    | 2.92(6)  | 2.66(6)  | 1.67(5)  | 0.00(5)   | -0.02(4) | -0.45(5)  |
| Cl    | 5.72(15) | 4.59(14) | 1.82(10) | 0.00(11)  | 0.04(10) | -1.53(14) |
| P(1)  | 2.59(12) | 2.75(12) | 1.98(11) | 0.12(10)  | -0.08(9) | -0.31(10) |
| P(2)  | 2.46(12) | 2.49(12) | 1.94(11) | -0.22(10) | 0.16(9)  | -0.33(10) |
| N     | 2.5(4)   | 2.3(4)   | 2.0(3)   | -0.4(3)   | -0.1(3)  | -0.3(3)   |
| O(1)  | 4.2(4)   | 7.0(5)   | 3.1(4)   | 0.3(4)    | 0.3(3)   | 2.6(4)    |
| O(8)  | 3.8(4)   | 6.9(5)   | 3.4(4)   | 0.5(4)    | -0.6(3)  | 2.2(4)    |
| C(1)  | 2.4(5)   | 2.8(5)   | 2.6(5)   | -0.3(4)   | 0.4(4)   | -0.4(4)   |
| C(2)  | 2.7(5)   | 2.0(4)   | 2.1(4)   | -0.3(3)   | -0.6(3)  | -0.1(4)   |
| C(3)  | 2.5(5)   | 3.8(5)   | 3.0(5)   | 0.9(4)    | -0.7(4)  | 0.9(4)    |
| C(4)  | 3.8(5)   | 2.2(5)   | 1.8(4)   | 0.1(4)    | -0.9(4)  | 0.2(4)    |
| C(5)  | 4.5(6)   | 2.3(5)   | 1.9(4)   | -0.4(4)   | 0.3(4)   | -0.1(4)   |
| C(6)  | 2.2(5)   | 3.7(6)   | 3.3(5)   | 0.2(4)    | 0.1(4)   | 0.2(4)    |
| C(7)  | 1.6(4)   | 2.0(5)   | 2.4(4)   | 0.3(3)    | -0.3(3)  | 0.0(3)    |
| C(8)  | 2.4(5)   | 2.8(5)   | 2.0(4)   | 0.0(4)    | -0.1(4)  | 0.0(4)    |
| C(11) | 2.2(5)   | 3.4(5)   | 2.9(5)   | -0.1(4)   | -0.4(4)  | 0.2(4)    |
| C(12) | 3.8(6)   | 4.1(6)   | 4.3(6)   | 1.6(5)    | -1.0(5)  | -0.2(5)   |
| C(13) | 3.6(6)   | 4.5(6)   | 3.9(6)   | 0.6(5)    | 1.1(4)   | -0.9(5)   |
| C(21) | 3.3(5)   | 3.4(5)   | 3.3(5)   | 0.2(4)    | 0.3(4)   | -0.4(4)   |
| C(22) | 2.8(5)   | 4.1(6)   | 4.5(6)   | -0.7(5)   | -0.7(4)  | 0.9(5)    |
| C(23) | 3.7(5)   | 2.8(5)   | 3.4(5)   | 0.3(4)    | 0.3(4)   | -0.1(4)   |

## ANNEXE III

**Tableau XII.1.** Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes

(Å<sup>2</sup> x 10<sup>2</sup>) pour le complexe (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(TmSm)(phtal) **4**

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*a_i \times a_j$$

| ATOME | X           | Y          | Z           | U <sub>eq</sub> |
|-------|-------------|------------|-------------|-----------------|
| Ni    | 0.14423(12) | 0.88502(5) | 0.23180(6)  | 3.07(3)         |
| P(1)  | 0.3574(2)   | 0.85695(9) | 0.33278(10) | 3.74(4)         |
| P(2)  | -0.0799(2)  | 0.89053(9) | 0.13340(10) | 3.68(4)         |
| Si    | 0.0824(2)   | 1.02769(9) | 0.33729(11) | 4.13(5)         |
| N     | 0.2572(6)   | 0.8520(3)  | 0.1330(3)   | 3.37(12)        |
| O(1)  | 0.3526(5)   | 0.9632(2)  | 0.0972(3)   | 4.18(11)        |
| O(8)  | 0.1861(6)   | 0.7323(2)  | 0.1185(3)   | 4.94(12)        |
| C(1)  | 0.3333(7)   | 0.8997(3)  | 0.0817(4)   | 3.36(14)        |
| C(2)  | 0.3867(7)   | 0.8584(3)  | 0.0042(3)   | 3.19(13)        |
| C(3)  | 0.4684(7)   | 0.8812(3)  | -0.0654(4)  | 3.67(14)        |
| C(4)  | 0.5031(8)   | 0.8288(4)  | -0.1274(4)  | 4.28(16)        |
| C(5)  | 0.4632(8)   | 0.7582(4)  | -0.1179(4)  | 4.36(16)        |
| C(6)  | 0.3793(8)   | 0.7364(3)  | -0.0475(4)  | 4.09(16)        |
| C(7)  | 0.3432(8)   | 0.7882(3)  | 0.0122(4)   | 3.40(14)        |
| C(8)  | 0.2536(8)   | 0.7849(3)  | 0.0936(4)   | 3.52(14)        |
| C(9)  | 0.0370(8)   | 0.9300(3)  | 0.3270(4)   | 3.48(14)        |
| C(11) | 0.4359(9)   | 0.7687(4)  | 0.3128(5)   | 5.9(2)          |
| C(12) | 0.3557(8)   | 0.8517(4)  | 0.4565(4)   | 5.14(19)        |
| C(13) | 0.5235(8)   | 0.9152(4)  | 0.3242(4)   | 5.5(2)          |
| C(21) | -0.2170(8)  | 0.9657(4)  | 0.1334(4)   | 4.88(18)        |
| C(22) | -0.2022(8)  | 0.8133(4)  | 0.1479(5)   | 5.4(2)          |
| C(23) | -0.0651(8)  | 0.8860(5)  | 0.0108(4)   | 5.9(2)          |
| C(31) | -0.0981(10) | 1.0814(4)  | 0.3530(6)   | 7.5(3)          |
| C(32) | 0.2351(10)  | 1.0471(4)  | 0.4408(5)   | 6.9(2)          |
| C(33) | 0.1600(10)  | 1.0665(4)  | 0.2365(5)   | 6.2(2)          |

**Tableau XII.2.** Facteurs de température anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) pour le complexe  
(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(TmSm)(phtal) **4**

Les facteurs de température anisotropes sont les coefficients de l'expression:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^*2h^2 + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)].$$

| ATOM  | U11      | U22      | U33     | U23       | U13     | U12      |
|-------|----------|----------|---------|-----------|---------|----------|
| Ni    | 3.86(6)  | 3.33(6)  | 1.99(5) | 0.12(4)   | 0.36(4) | -0.12(5) |
| P(1)  | 4.27(10) | 4.34(9)  | 2.45(7) | 0.22(7)   | 0.05(7) | -0.06(8) |
| P(2)  | 4.23(9)  | 4.51(10) | 2.21(7) | 0.25(7)   | 0.22(6) | 0.06(8)  |
| Si    | 6.43(13) | 3.62(10) | 2.53(8) | -0.12(7)  | 1.29(8) | 0.12(9)  |
| N     | 4.9(3)   | 2.9(3)   | 2.4(2)  | 0.0(2)    | 0.9(2)  | -0.2(2)  |
| O(1)  | 6.0(3)   | 2.8(2)   | 4.0(2)  | -0.39(19) | 1.7(2)  | -0.5(2)  |
| O(8)  | 6.8(3)   | 3.9(3)   | 4.4(3)  | -0.1(2)   | 1.6(2)  | -1.3(2)  |
| C(1)  | 4.3(4)   | 3.2(3)   | 2.5(3)  | 0.0(2)    | 0.3(2)  | 0.2(3)   |
| C(2)  | 4.2(4)   | 3.3(3)   | 2.0(3)  | -0.3(2)   | 0.3(2)  | 0.0(3)   |
| C(3)  | 4.6(4)   | 3.7(3)   | 2.7(3)  | 0.2(3)    | 0.5(3)  | 0.0(3)   |
| C(4)  | 5.1(4)   | 4.9(4)   | 3.0(3)  | -0.1(3)   | 1.1(3)  | 0.2(3)   |
| C(5)  | 4.6(4)   | 4.9(4)   | 3.6(3)  | -1.1(3)   | 0.9(3)  | 0.8(3)   |
| C(6)  | 4.9(4)   | 3.5(4)   | 3.9(3)  | -0.5(3)   | 0.6(3)  | -0.1(3)  |
| C(7)  | 4.4(4)   | 3.2(3)   | 2.5(3)  | -0.2(2)   | 0.3(3)  | 0.1(3)   |
| C(8)  | 4.4(4)   | 3.5(3)   | 2.7(3)  | 0.1(3)    | 0.5(3)  | 0.0(3)   |
| C(9)  | 4.9(4)   | 3.4(3)   | 2.2(3)  | -0.1(2)   | 0.9(3)  | 0.0(3)   |
| C(11) | 5.5(5)   | 6.3(5)   | 5.3(4)  | -0.5(4)   | -1.0(4) | 2.0(4)   |
| C(12) | 5.1(5)   | 7.4(5)   | 2.7(3)  | 1.2(3)    | 0.0(3)  | 0.0(4)   |
| C(13) | 4.0(4)   | 8.2(6)   | 3.9(4)  | 0.3(4)    | -0.3(3) | -1.1(4)  |
| C(21) | 4.7(4)   | 5.8(5)   | 3.8(4)  | 0.5(3)    | -0.2(3) | 0.9(4)   |
| C(22) | 4.1(4)   | 5.8(5)   | 5.9(5)  | 0.7(4)    | -0.9(3) | -0.6(4)  |
| C(23) | 4.4(4)   | 10.8(7)  | 2.4(3)  | -0.1(4)   | -0.2(3) | 0.8(4)   |
| C(31) | 9.5(7)   | 5.3(5)   | 8.3(6)  | -0.9(4)   | 3.3(5)  | 1.2(5)   |
| C(32) | 10.2(7)  | 4.5(4)   | 5.3(5)  | -0.8(4)   | -0.5(5) | -1.1(5)  |
| C(33) | 10.8(7)  | 4.1(4)   | 4.5(4)  | 0.2(3)    | 3.3(4)  | -0.7(4)  |

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, le professeur Davit Zargarian, pour m'avoir accepté dans son groupe et permis d'accomplir cette étape importante qu'est la maîtrise.

J'aimerais également souligner le support technique fournis et très apprécié par M. Michel Simard et Mme Francine Bélanger-Gariépy du service de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal, ainsi que Mme Sylvie Bilodeau et M. Robert Mayer du Centre Régional de rmn à Haut Champs situé à l'Université de Montréal.

Je voudrais aussi dire merci à tous les gens de l'aile A-6, avec qui la camaraderie était des plus agréable. Le nombre d'heure passées dans cette aile aurait été tout autre sans ces amis et collègues de travail.

Et enfin, j'aimerais dire un merci tout spécial à ma famille, Marie-france Mousseau, Georges A. Beaudoin et Louis-Philippe Beaudoin, et mes amis pour leur appui tout au long de ces années de dur labeur à parcourir ce merveilleux but qu'est l'éducation.

*Le but s'éloigne sans cesse de nous, plus nous avançons,  
plus nous devons admettre notre nullité. Notre récompense  
se trouve dans l'effort et non dans le résultat.*

*Un effort total est une complète victoire.*

*\_ Mahātmā Gandhi*