

2m11.2772.3

Université de Montréal

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DE NOUVEAUX COMPLEXES
INDÉNYLES DU NICKEL(II)

par

Marc-André Dubois

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

En vue de l'obtention du grade de

Maître ès sciences (M.Sc.)

Chimie

Septembre, 1999

©Marc-André Dubois, 1999



6m 11. 27. 75. 3

QD
3
U54
2000
V.007

Library - 115 de Montcalm

INDÉTERMINÉ DU NICKEL
ETUDE DE LA REACTIVITE DE NOUS-BAI X COMPLEXES

1975

Mme Anne Dorion

Department de chimie

Faculté des arts et des sciences

Historique présenté à la suite de la dernière inspection

En vue de l'émission du grade de

Maître en sciences (M.Sc.)

Chimie

Université de Montréal

Émission de la dernière inspection



Université de Montréal

Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DE NOUVEAUX COMPLEXES
INDÉNYLES DU NICKEL(II)

présenté par :

Marc-André Dubois

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

André L. Beauchamp..... : Président-rapporteur

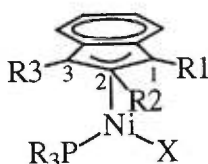
Davit Zargarian..... : Directeur de recherche

Gilles Durocher..... : Membre du jury

Mémoire accepté le : 2000.03.09

SOMMAIRE

Le thème central des travaux présentés dans ce mémoire est la préparation de nouveaux complexes indényles du nickel, avec une étude de leur structure et de leur réactivité. Ce mémoire est divisé en quatre parties principales, chacune de celles-ci fait appel au squelette du produit suivant :



La première partie porte sur différents ligands indényles synthétisés (variation de R1, R2 et R3) et leur complexation au nickel. Parmi ceux-ci, on retrouve d'abord la série des alkyles en position 1 : R1 = hydrogène, méthyle, éthyle, isopropyle, *tert*-butyle, benzyle et triméthylsilyle. Il y a aussi des indènes substitués à plusieurs positions en même temps. Avec les ligands symétriques (R1 = R3), des études RMN de variation de température nous ont permis d'évaluer la barrière de rotation de l'indényle autour du nickel. Celle-ci se situe entre 14 et 17 Kcal/mol; c'est l'utilisation de groupements plus encombrants sur l'indényle qui ralentit la rotation. De plus, il a été trouvé que la substitution en position 2 affecte davantage la rotation que les substitutions en positions 1 et 3. Un autre sujet discuté dans cette partie est l'effet de la variation de la phosphine (PR₃). Les phosphines étudiées sont : PMe₃, PBu₃, PPh₃, PCy₃ ainsi que P[(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₃.

Un premier résultat obtenu est que la barrière de rotation de l'indényle varie selon la phosphine utilisée. Cette barrière augmente dans l'ordre $\text{PCy}_3 < \text{PBz}_3 < \text{PPh}_3$.

L'activité catalytique de certains composés pour la polymérisation de l'éthylène est présentée dans la deuxième partie. Le changement de substituant sur l'indényle ainsi que la nature de la phosphine employée affectent les résultats. Ainsi, on a remarqué que l'effet stérique du substituant est important : le fait de passer du méthyle à l'isopropyle en position 1 augmente considérablement l'activité catalytique. C'est d'ailleurs avec ce composé $(1\text{-iPr-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ qu'a été obtenue la meilleure activité catalytique, soit $111 \text{ KgPE} / [\text{mol}(\text{Ni}) \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}]$. Le plus gros polymère a été obtenu avec le composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ et avait une masse moléculaire moyenne de $5,79 \times 10^5 \text{ g/mol}$.

La troisième partie consiste en l'étude de différents ligands en position X dans le composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}$, dont les halogénures et les imidatos. Pour les halogénures, les composés du chlore, du brome et de l'iode ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopie RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H . Le composé du fluor n'a pas encore été obtenu après plusieurs tentatives. On a pu observer par RMN ^1H que l'influence trans de ces ligands suivait l'ordre déjà établi expérimentalement, soit $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Pour ce qui est des complexes imidatos, les dérivés maléimidatos, succinimidatos et 4,5-dichlorophtalimidatos ont été préparés et caractérisés par spectroscopie IR et RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H . L'utilisation du KOH et d'une phase aqueuse a de loin facilité leur préparation, comparativement à la transmétallation avec les sels de lithium.

La dernière partie est consacrée aux méthodes expérimentales; la méthode de travail ainsi que la purification des solvants y est expliquée. La description des synthèses y est présentée ainsi que la caractérisation de tous les composés étudiés.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES.....	xiii
LISTE DES SCHÉMAS.....	xv
LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS	xvi
CHAPITRE 1	
INTRODUCTION.....	1
1.1 GÉNÉRALITÉS	1
1.2 INDÉNYLE.....	2
1.3 PHOSPHINES	5
1.4 POLYMÉRISATION	6
1.5 HALOGÉNURES	8
1.6 AMIDOS	9
1.7 RÉSUMÉ.....	11
CHAPITRE 2	
LIGANDS ORGANIQUES : INDÉNYLES ET PHOSPHINES... 12	
2.1 INDÉNYLES.....	12
2.1.1 GÉNÉRALITÉS.....	12

2.1.2 HISTORIQUE.....	13
2.1.3 SYNTHÈSE	16
2.1.4 RÉSULTATS	17
2.1.5 CARACTÉRISATION.....	19
2.2 LIGANDS PHOSPHINES	30
2.2.1 GÉNÉRALITÉS.....	30
2.2.2 SYNTHÈSE ET RÉSULTATS.....	31
2.2.3 CARACTÉRISATION.....	33
2.3 DÉTERMINATION DE LA BARRIÈRE DE ROTATION Ni-Ind	37
2.4 CONCLUSION	45

CHAPITRE 3

POLYMÉRISATION.....	46
3.1 GÉNÉRALITÉS	46
3.2 HISTORIQUE	48
3.3 RÉSULTATS	49
3.3.1 COMPARAISON DES RÉSULTATS.....	59
3.4 MÉCANISME	62
3.5 CONCLUSION	65

CHAPITRE 4

LIGANDS DONNEURS π	66
4.1 HALOGÉNURES.....	66
4.1.1 GÉNÉRALITÉS.....	66

4.1.2 CHLORE, BROME, IODE.....	67
4.1.3 FLUOR	70
4.2 IMIDATOS	76
4.2.1 GÉNÉRALITÉS.....	76
4.2.2 HISTORIQUE.....	77
4.2.3 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION.....	78
4.2.4 CARACTÉRISATION DU PRODUIT SECONDAIRE DANS LA SYNTHÈSE DU COMPLEXE MALÉIMIDATO	80
4.2.5 DÉTERMINATION DE LA BARRIÈRE DE ROTATION Ni-N	81
4.2.6 RÉACTIVITÉ	84
4.3 CONCLUSION	85

CHAPITRE 5

PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	87
5.1 RÉACTIFS UTILISÉS	87
5.2 PROCÉDURES GÉNÉRALES DE SYNTHÈSE.....	87
5.3 SPECTROSCOPIE	88
5.4 SYNTHÈSE	89
5.4.1 COMPOSÉS Ni(PR ₃) ₂ X ₂	89
5.4.2 LIGANDS INDÈNES ET INDÉNYLES	91
5.4.2.1 PRÉPARATION DES INDÈNES	91
5.4.2.2 CARACTÉRISATION DES INDÈNES	94
5.4.2.3 PRÉPARATION DES INDÉNYLES	97
5.4.3 COMPLEXES INDÉNYLES DU NICKEL.....	99

5.4.3.1 PRÉPARATION	99
5.4.3.2 CARACTÉRISATION.....	101
5.4.4 COMPOSÉS AVEC D'AUTRES PHOSPHINES.....	107
5.4.4.1 PRÉPARATION	107
5.4.4.2 CARACTÉRISATION.....	109
5.4.5 COMPLEXES ALKYLÉS DU NICKEL.....	112
5.4.5.1 PRÉPARATION	112
5.4.5.2 CARACTÉRISATION.....	113
5.4.6 COMPLEXES IMIDATOS DU NICKEL.....	115
5.4.6.1 PRÉPARATION	115
5.4.6.2 CARACTÉRISATION.....	117
5.5 RÉACTIONS EN TUBE RMN.....	121
5.6 POLYMÉRISATION DE L'ÉTHYLÈNE.....	122

CHAPITRE 6

CONCLUSION GLOBALE.....	124
--------------------------------	------------

BIBLIOGRAPHIE	126
----------------------------	------------

ANNEXE I.....	i-1
----------------------	------------

ANNEXE II.....	ii-1
-----------------------	-------------

ANNEXE III.....	iii-1
------------------------	--------------

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I	Comparaison des paramètres géométriques de composés du nickel contenant différents indényles	26
Tableau II	Comparaison des paramètres de distorsion du ligand indényle pour différents composés.....	28
Tableau III	Caractéristiques des phosphines utilisées.....	30
Tableau IV	Paramètres géométriques du composé Ni(PCy ₃) ₂ Cl.....	36
Tableau V	Barrière rotationnelle de composés avec différentes phosphines.....	41
Tableau VI	Résultats obtenus pour les composés testés dans la polymérisation de l'éthylène	53
Tableau VII	Comparaison des résultats de polymérisation de l'éthylène pour différents composés choisis.....	61
Tableau VIII	Détails des synthèses des indènes	92
Tableau IX	Données spectroscopiques RMN ¹ H (CDCl ₃) d'indènes mono-substitués	95
Tableau X	Données spectroscopiques RMN ¹ H (CDCl ₃) d'indènes substitués ...	96
Tableau XI	Détails des synthèses des indényles	97
Tableau XII	Détails des synthèses des indényles avec un phényle en position 2 ..	98
Tableau XIII	Détails des synthèses des composés indényles du nickel.....	99
Tableau XIV	Données spectroscopiques RMN ³¹ P{ ¹ H} de composés indényles monosubstitués du nickel.....	102

Tableau XV Données spectroscopiques RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)Cl.....	102
Tableau XVI Données spectroscopiques RMN ^1H (CD_3CN) de composés indényles monosubstitués du nickel	103
Tableau XVII Données spectroscopiques RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des composés halogénés	104
Tableau XVIII Données spectroscopiques RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de composés indényles disubstitués du nickel	104
Tableau XIX Données spectroscopiques RMN ^1H (C_6D_6) des composés halogénés	104
Tableau XX Données spectroscopiques RMN ^1H de composés indényles disubstitués du nickel	105
Tableau XXI Données spectroscopiques RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de composés indényles symétriques du nickel.....	105
Tableau XXII Données spectroscopiques RMN ^1H de composés 2- phénylindényles du nickel	106
Tableau XXIII Données spectroscopiques RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de composés indényles du nickel avec PCy ₃	109
Tableau XXIV Données spectroscopiques RMN ^1H (CDCl_3) de composés indényles du nickel avec PCy ₃	110
Tableau XXV Données spectroscopiques RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de composés indényles du nickel avec d'autres phosphines.....	111

Tableau XXVI	Données spectroscopiques RMN ^1H de composés indényles du nickel avec d'autres phosphines.....	111
Tableau XXVII	Données spectroscopiques RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) des composés alkylés du nickel.....	113
Tableau XXVIII	Données spectroscopiques RMN ^1H (C_6D_6) des composés alkylés du nickel.....	114
Tableau XXIX	Données spectroscopiques infrarouges des composés imidatos.	118
Tableau XXX	Données spectroscopiques RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des composés imidatos.....	118
Tableau XXXI	Données spectroscopiques RMN ^1H (CD_3CN) des composés imidatos.....	119
Tableau XXXII	Données spectroscopiques RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) des composés imidatos.....	120
Tableau XXXIII	Détails des expériences de polymérisation de l'éthylène	123

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Structure générale des composés étudiés	2
Figure 1.2	Modes de coordination de l'indényle.....	2
Figure 1.3	Réaction de substitution de ligand impliquant l'indényle.....	3
Figure 1.4	Réaction de substitution de ligand avec un fulvène comme intermédiaire.....	4
Figure 1.5	Angle de cône de Tolman.....	5
Figure 2.1	Isomères possibles de l'indène monosubstitué et réaction avec BuLi	13
Figure 2.2	Spectres RMN ¹ H du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)Cl dans différents solvants.....	21
Figure 2.3	Cône d'anisotropie d'un phényle de la triphénylphosphine	23
Figure 2.4	Dessin ORTEP du composé (1-iPr-Ind)Ni(PPh ₃)Cl	24
Figure 2.5	Dessin ORTEP du composé [(1,3-Me ₂ -2-Ph)Ind]Ni(PPh ₃)Cl.....	24
Figure 2.6	Dessins ORTEP du composé Ni(PCy ₃) ₂ Cl.....	35
Figure 2.7	Composé (1,3-Me ₂ -Ind)Ni(PPh ₃)Cl.....	37
Figure 2.8	Expérience RMN ¹ H du composé (1,3-Me ₂ -Ind)Ni(PPh ₃)Cl à température variable.....	38
Figure 2.9	Barrière de rotation obtenue pour différents composés	40
Figure 2.10	Barrière de rotation de composés indényles de rhodium	44
Figure 3.1	Les deux grandes classes de catalyseurs et leurs sous-classes	47
Figure 3.2	Structure générale des composés testés pour la polymérisation de l'éthylène	49

Figure 3.3	Influence de la quantité de MAO utilisée sur les résultats de polymérisation pour le composé A(iPr)-Cl.....	50
Figure 3.4	Graphique de la consommation d'éthylène pour tous les composés de PPh ₃ testés	51
Figure 3.5	Graphique de consommation d'éthylène pour des composés avec différentes phosphines.....	55
Figure 3.6	Exemple d'un spectrogramme de masse obtenu.....	57
Figure 3.7	Structure des composés choisis dans la littérature pour comparer l'activité catalytique.....	60
Figure 3.8	Structure du composé [Cp ₂ ZrMe] ⁺ [MeB(C ₆ F ₅) ₃] ⁻ isolé par Marks ...	63
Figure 4.1	Spectres RMN ¹ H (C ₆ D ₆) des dérivés chloré, bromé et iodé du complexe (1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)X	68
Figure 4.2	Coordination de l'indényle selon le ligand X.....	69
Figure 4.3	Spectre RMN ¹ H du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(maléimidato) à 22 °C.....	82
Figure 4.4	Expérience RMN ¹ H du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(maléimidato) à température variable.....	83
Figure 4.5	Réaction du composé maléimidato avec l'iodométhane	85
Figure 5.1	Numérotation des atomes pour les indènes	94
Figure 5.2	Numérotation des atomes des composés indényles du nickel.....	101
Figure 5.3	Numérotation des atomes des composés imidatos.....	117

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 2.1 Mécanisme de formation du biindène et du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$	15
Schéma 2.2 Méthodes d'alkylation de l'indène.....	16
Schéma 2.3 Réactions de substitution de PPh_3 par d'autres phosphines	32
Schéma 2.4 Barrière de rotation inconnue du composé $(\text{Ind})\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$	43
Schéma 3.1 Obtention de l'espèce catalytique	48
Schéma 3.2 Espèces donnant les signaux principaux en spectrométrie de masse..	58
Schéma 3.3 Deux mécanismes plausibles pour notre système.....	64
Schéma 4.1 Tentative de formation du composé fluoré à partir du dérivé maléimidato	74
Schéma 4.2 Mécanisme de formation de l'ylure de phosphonium.....	81

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

Å	Angstrom
atm	atmosphère
br	large ("broad")
BuLi	butyllithium
bz	benzyle, PhCH ₂
°C	degré Celsius
cal	calorie
Cp	cyclopentadiényle, C ₅ H ₅
δ	déplacement chimique en ppm
Δδ	différence de déplacement chimique
ΔG [‡]	énergie libre d'activation d'un processus
d	doublet
dd	doublet dédoublé
esd	déviatoin standard estimée ("estimated standard deviation")
equiv	équivalent
Et	éthyle, CH ₃ CH ₂
EtI	iodoéthane
Et ₂ O	éther diéthylique
EtOH	éthanol
g	gramme
GC-MS	chromatographie gazeuse avec spectrométrie de masse
η	hapticité
hr	heure
HSAB	("hard soft acid base")
Hz	hertz
<i>i</i>	ipso
I	impureté
Ind	indényle

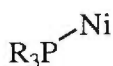
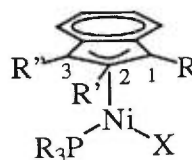
Ind ⁻ Li ⁺	indényllithium
iPr	isopropyle, (CH ₃) ₂ CH
IR	infrarouge
J	constante de couplage en Hz pour la RMN
K	Kelvin
Kcal	kilocalorie
KgPE	kilogramme de polyéthylène
KJ	kilojoule
<i>m</i>	méta
m	multiplet
M	métal
MAO	méthylaluminoxane, (-Al(Me)-O) _n
Me	méthyle
MeI	iodométhane
MeLi	méthyllithium
mg	milligramme
mL	millilitre
mmol	millimole
Mn	masse molaire en nombre
Mw	masse molaire en poids
m/z	ratio masse/charge
nm	nanomètre
n.o.	non observé
NR ₂	ligand amido
<i>o</i>	ortho
OPPh ₃	oxyde de triphénylphosphine
<i>p</i>	para
PBu ₃	tributylphosphine
PCy ₃	tricyclohexylphosphine
PDI	polydispersité
PE	polyéthylène

Ph	phényle, C ₆ H ₅
PMe ₃	triméthylphosphine
PPh ₃	triphénylphosphine
ppm	partie par million
PRf ₃	phosphine fluorée P[(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₃
psi	pression (pounds per square inch)
pt	pseudo triplet
rms	quadratique moyen ("root mean squares")
R	groupement alkyle
RMN	résonance magnétique nucléaire
s	singulet
S	solvant
SiMe ₃	triméthylsilyle
t	triplet
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyle
T°	température
T _c	température de coalescence
td	triplet dédoublé
T(Δδ)	température à laquelle a été prise la valeur de Δδ
THF	tétrahydrofuranne
μmol	micromole
UV	ultraviolet
UV-vis	ultraviolet-visible
X	ligand anionique

APPELLATION ABRÉGÉE DES COMPOSÉS

Les composés sont divisés en trois parties :
la phosphine (PR₃), l'indényle et le ligand X.
Pour abrégé l'écriture, on symbolise par :

Lettre(1-R-2-R'-3-R'')-X



La lettre symbolise la phosphine coordonnée

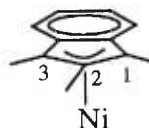
A = PPh₃

B = PBu₃

C = PCy₃

M = PMe₃

P = PRf₃ = P[(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₃

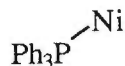
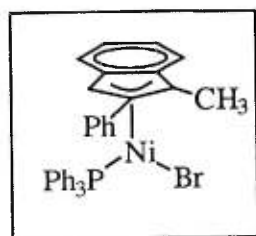


Ce qui se trouve entre les parenthèses définit l'indényle et les substituants en positions 1, 2 et 3. L'hydrogène en positions 2 et 3 n'est jamais nommé. S'il n'y a qu'un seul substituant et qu'il est position 1, le chiffre 1 n'est pas écrit dans la parenthèse.

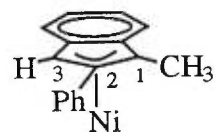


Le X symbolise le ligand en position X

Exemple : [(1-Me-2-Ph)Ind]Ni(PPh₃)Br = A(1-Me-2-Ph)-Br



A



(1-Me-2-Ph)



-Br

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 GÉNÉRALITÉS

Les complexes organométalliques jouent un rôle de plus en plus important dans l'industrie chimique et ils sont couramment utilisés dans divers domaines. Par exemple, ils sont souvent essentiels comme intermédiaires ou catalyseurs en chimie organique, pour la formation de nouvelles liaisons telles que C-H, C-C, C-N, C-O et C-S. Ils servent aussi de catalyseurs dans la formation des polymères de toutes sortes.

Parmi le grand nombre de composés organométalliques, ceux contenant un métal du groupe 10 (Ni, Pd, Pt) sont impliqués dans plusieurs réactions catalytiques. Le nickel, étant le moins dispendieux et le plus accessible de ces trois métaux, est donc le plus attrayant. Bon nombre de produits du nickel ont démontré des propriétés catalytiques, il suffit de penser au nickel de Raney utilisé pour l'hydrogénation des alcènes.¹ Certains complexes de Ni(0) sont très efficaces dans l'hydrocyanation des oléfines, la compagnie DuPont a même commercialisé un procédé industriel pour ce type de réaction.² On peut également citer les composés du type NiL_2X_2 (L=phosphine), qui se sont avérés être d'excellents catalyseurs dans le couplage d'un halogénure d'aryle avec un réactif de Grignard.³

Notre but est donc d'obtenir un catalyseur de nickel efficace et peu dispendieux, qui pourrait être utilisé à l'échelle industrielle. L'objectif à long terme est l'obtention de catalyseurs pour la formation de liaisons C-N et C-S, la

polymérisation des silanes, des alcènes et des alcynes. Le squelette général des complexes étudiés et des différents ligands employés est représenté par la figure suivante :

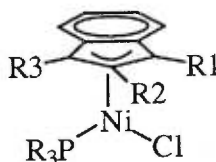


Figure 1.1 Structure générale des composés étudiés

Ce chapitre présente donc les principales caractéristiques de ces ligands et les raisons qui ont motivé l'utilisation de ceux-ci.

1.2 INDÉNYLE

Le principal ligand utilisé dans notre groupe de recherche est le ligand indényle, qui constitue la partie organique prépondérante dans nos complexes organométalliques. En principe l'indényle peut adopter au moins 3 modes principaux de coordination, tel qu'illustré ci-dessous :

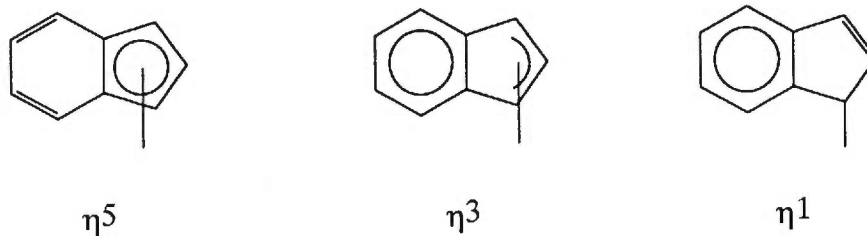


Figure 1.2 Modes de coordination de l'indényle

Comme le montre cette figure, l'indényle est semblable au cyclopentadiényle mais avec en plus un cycle benzénique. La majeure différence est que l'hapticité η^3 est plus stable dans l'indényle que dans le cyclopentadiényle, à cause de la présence de ce cycle aromatique.⁴ En effet, la coordination η^3 brise l'aromaticité du cycle à cinq autant dans le cyclopentadiényle que dans l'indényle. Mais dans ce dernier, la perte d'aromaticité est compensée par la création de l'aromaticité dans le cycle à six. Cet effet, qui a été nommé 'indenyl ligand effect' par Basolo⁵, peut expliquer pourquoi les réactions de substitution dans les complexes contenant un η^5 -indényle sont souvent plus rapides que dans les complexes analogues contenant un η^5 -cyclopentadiényle. Dans ces réactions (figure 1.3), la vitesse de substitution pour l'indényle est environ 3×10^4 fois plus grande que celle d'un cyclopentadiényle substitué par un groupement nitro, et 4×10^8 fois plus élevée que celle du cyclopentadiényle.⁶ Le fait que la présence du groupement nitro accélère la substitution laisse supposer une structure de résonance impliquant un fulvène⁴, comme illustré à la figure 1.4.

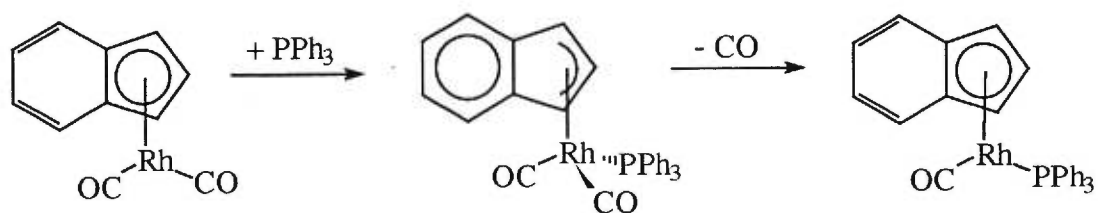


Figure 1.3 Réaction de substitution de ligand impliquant l'indényle

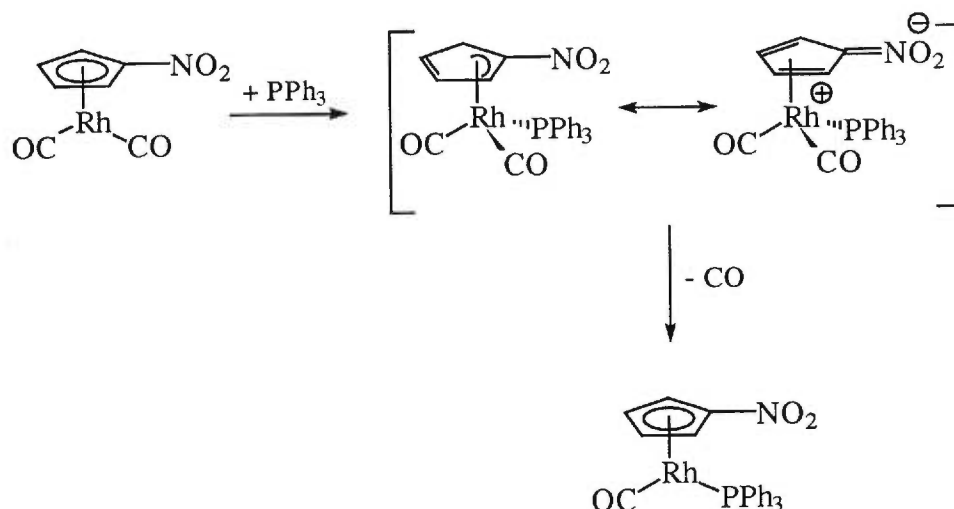


Figure 1.4 Réaction de substitution de ligand avec un fulvène comme intermédiaire

Cette haptité flexible de l'indényle laisse présager à une grande réactivité, non seulement dans les réactions de substitution, mais aussi dans les réactions catalytiques, puisque la plupart de ces réactions impliquent des étapes de substitution de ligands. De plus, cette haptité flexible de l'indényle doit être plus prononcée dans les complexes contenant un métal riche en électrons; un métal pauvre en électrons va favoriser la coordination η^5 de l'indényle. Malgré le potentiel significatif des composés indényles (avec des métaux riches en électrons) dans les réactions catalytiques, peu d'études ont été faites à ce sujet. Voilà donc les raisons pour lesquelles nous avons décidé d'utiliser ce ligand avec le nickel.

1.3 PHOSPHINES

Les phosphines sont des ligands très communs en chimie inorganique et organométallique. Leur très grand nombre et leur diversité font qu'elles ont des propriétés et des activités différentes, ce qui permet de choisir la phosphine en fonction de l'activité désirée. Elles sont caractérisées selon leurs propriétés électroniques (pK_a) et stériques (angle de cône θ). Le pK_a détermine bien sûr la basicité de la phosphine, c'est-à-dire le degré de partage de la paire d'électrons sur la phosphine avec le métal auquel elle est coordonnée. Selon la théorie de Lewis⁷, une base est un donneur d'électron. Donc, plus une phosphine sera basique, plus elle se coordonnera facilement.

L'angle de cône θ , qui est aussi appelé angle de cône de Tolman⁸, représente la grosseur de la phosphine ou plus spécifiquement son encombrement stérique. La figure suivante représente cet angle :

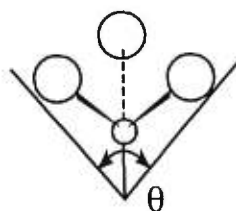
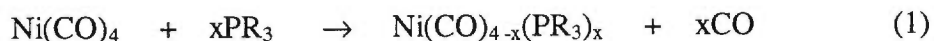


Figure 1.5 Angle de cône de Tolman

Dans certains cas, c'est surtout cet effet stérique qui contrôle la coordination de la phosphine, comme dans la réaction suivante⁹ :



Le nombre de carbonyles substitués varie selon l'ordre $\text{PMe}_3 > \text{PBu}_3 > \text{PPh}_3 > \text{PBz}_3 > \text{PCy}_3$, tandis que la grosseur de la phosphine varie selon l'ordre $\text{PMe}_3 < \text{PBu}_3 < \text{PPh}_3 < \text{PBz}_3 < \text{PCy}_3$. Donc plus la phosphine utilisée est petite, plus il y aura de carbonyles qui seront substitués et vice versa. Ceci a apporté comme conclusion qu'il existe une relation linéaire entre le nombre de carbonyles substitués et l'angle θ de la phosphine. Dans un même ordre d'idée, la dissociation des phosphines dans le complexe suivant a été étudiée et a aussi donné une même conclusion⁹:



La dissociation de L augmente selon l'ordre $\text{PMe}_3 < \text{PBu}_3 \sim \text{PPh}_3 < \text{PBz}_3 < \text{PCy}_3$.

1.4 POLYMÉRISATION

La polymérisation des oléfines est un sujet très étudié en chimie organométallique, un bon nombre de groupes de recherche tente d'obtenir des catalyseurs efficaces. La polymérisation se fait en trois étapes : (a) l'initiation, (b) la propagation et (c) la terminaison, tel que montré à la figure suivante.

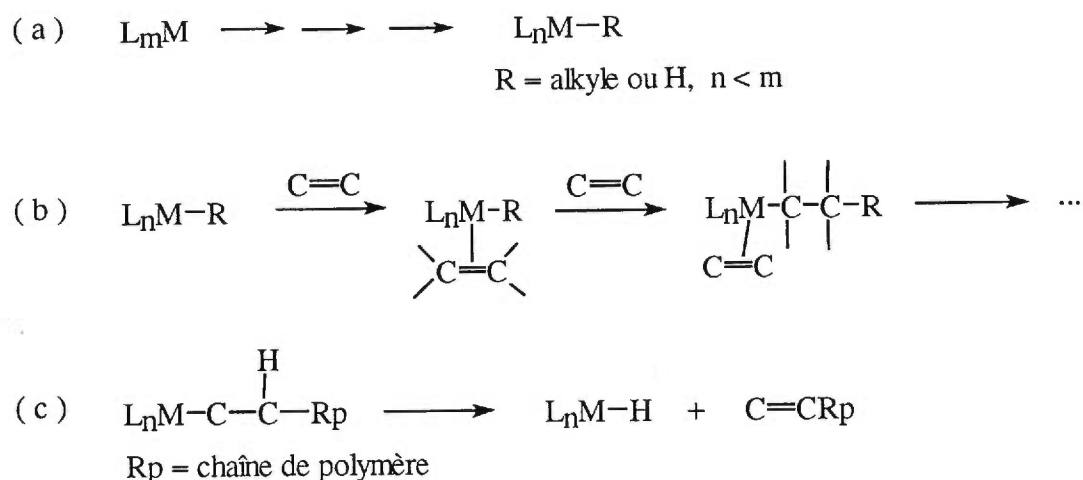


Figure 1.6 Étapes de la polymérisation

L'initiation du complexe de transition se fait souvent par l'utilisation d'un composé d'aluminium tel que le MAO [méthylaluminoxane = $(-Al(Me)O-)_n$] ou AlR_3 . On peut éviter cette étape si l'on est capable d'isoler l'espèce même qui fait la polymérisation. De plus, connaissant alors l'espèce catalytique, cela permet de limiter le nombre de possibilités dans le mécanisme. La propagation se fait habituellement en deux étapes : d'abord la coordination de l'oléfine, suivie de l'insertion de cette dernière. La terminaison se fait généralement par la β -élimination d'hydrogène.¹⁰

L'éthylène est une des oléfines dont la polymérisation a été tentée dans nos travaux et qui a donné des résultats concrets. Il ne sera donc pas fait mention des essais de polymérisation d'oléfines autres que ceux de l'éthylène. Le polyéthylène est le plastique le plus fabriqué et le plus utilisé aux États-Unis, ce qui explique l'existence d'un très grand nombre de groupes de recherche universitaires et

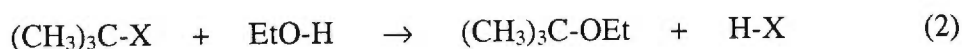
industriels travaillant sur la synthèse de catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène. C'est surtout avec la découverte faite par Ziegler et Natta, soit l'utilisation d'un chlorure de titane et un alkyle d'aluminium comme cocatalyseur pour la polymérisation de l'éthylène, que la recherche de catalyseurs avec des métaux de transition a débuté.¹¹ La très grande majorité des catalyseurs pouvant polymériser l'éthylène sont des complexes avec des métaux de transition de la gauche, spécialement ceux du groupe 4 (Ti et Zr). Les catalyseurs avec des métaux de la droite de la série de transition sont beaucoup moins nombreux. Une raison possible pour expliquer ceci est que dans ces composés, la β -élimination d'hydrogène est en forte compétition avec l'insertion des oléfines. Ceci limite ainsi la possibilité de préparer des polymères avec de très longues chaînes.¹² Brookhart a toutefois réussi à préparer un complexe de nickel pouvant polymériser l'éthylène; ce complexe sera d'ailleurs présenté dans le chapitre sur la polymérisation. L'obtention d'un autre type de complexe de nickel pouvant effectuer la polymérisation de l'éthylène est donc un défi de taille que nous essayons de relever.

1.5 HALOGÉNURES

Les composés métalliques halogénés sont parmi les plus importants et les plus nombreux, servant majoritairement comme produits de départ dans la synthèse d'autres composés. Les halogénures en tant que tels sont de bons donneurs σ d'électrons, donc de bonnes bases de Lewis. Ils sont considérés comme

des ligands anioniques de type X^- . La présence de doublets d'électrons libres leur permet aussi d'être des donneurs π .

La différence de réactivité entre les dérivés chloré, bromé ou iodé est beaucoup moins évidente ou importante en chimie inorganique qu'en chimie organique. En chimie organique, il y a une différence marquée selon l'halogène présent dans les réactions de substitution nucléophile. Les composés iodés sont les plus utilisés dans ces réactions étant donné la bonne basicité de l'iodure; l'iode est donc un excellent groupe partant. La basicité et la nucléophilicité des halogénures varie comme suit : $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.¹³ La réaction suivante, entre l'halogénure de *tert*-butyle et l'éthanol pour donner l'éther éthylique de *tert*-butyle, se fait 2,5 fois plus rapidement avec l'iode qu'avec le brome, et 44 fois plus rapidement avec le brome qu'avec le chlore :¹⁴



Par la préparation des composés ayant un halogénure différent, nous voulons déterminer si celui-ci a un effet sur la structure et la réactivité de nos complexes.

1.6 AMIDOS

Les ligands amidos (NR_2) sont également considérés comme des ligands anioniques de type X^- . La présence d'un doublet d'électrons libre sur l'azote leur confère aussi la propriété d'être des donneurs π . La préparation de complexes

métalliques amidos de nickel est un défi de taille, comme l'explique Bergman : "selon la théorie HSAB (hard-soft acid-base theory), un amido, qui est considéré comme un ligand dur (base dure), ne se coordonnerait pas très bien avec le nickel, qui lui est considéré comme un métal mou (acide mou)".¹⁵ En effet, selon cette théorie, les acides durs préfèrent les bases dures et les acides mous préfèrent les bases molles.¹⁶ En ce qui concerne les métaux de transition, les acides mous sont les métaux de la droite de la série avec un degré d'oxydation bas, tandis que les métaux de la gauche de la série avec un degré d'oxydation élevé sont considérés comme des acides durs.¹⁷ Un autre obstacle dans la préparation de ces composés est qu'il peut y avoir donation π de l'amido due à la paire d'électrons libres de l'azote. Ceci déstabiliserait le lien Ni-N, car cette donation se ferait vers une orbitale pleine du métal.

Le but visé est d'abord de préparer des complexes amidos stables et ensuite tester la réactivité de ceux-ci. La formation éventuelle de liens C-N à partir de ces complexes est l'objectif principalement visé, plus spécialement selon un mécanisme catalytique d'hydroamination des oléfines. Isabelle Dubuc, une ancienne étudiante à la maîtrise de notre groupe de recherche, a déjà beaucoup travaillé sur ce sujet et son mémoire¹⁸ en parle beaucoup. Parmi tous les amidos essayés, seuls les imidatos $\text{N}[\text{C}(\text{O})\text{R}]_2$ se sont coordonnés au nickel. Elle a réussi à obtenir le complexe (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(phtalimidato) avec un bon rendement et a résolu la structure de ce complexe.¹⁹ Ceci étant le seul complexe imidato du nickel qui a été bien isolé et bien caractérisé, le défi était alors de trouver une

bonne méthode de synthèse pour obtenir d'autres complexes imidatos et les caractériser.

1.7 RÉSUMÉ

Dans les pages qui suivent, il sera question des ligands indényles et phosphines. La préparation de nouveaux ligands indényles et leur coordination au nickel y est présentée, ainsi que la variation de la phosphine qui est coordonnée dans ces complexes. Dans le chapitre subséquent, il sera question de la réactivité de ces différents complexes dans la polymérisation de l'éthylène. Puis le dernier sujet abordé sera la coordination de certains ligands potentiellement donneurs π , tels que les différents halogénures et les ligands imidatos. Le tout dernier chapitre présente les détails de la préparation et de la caractérisation de tous les composés qui ont été synthétisés.

CHAPITRE 2

LIGANDS ORGANIQUES : INDÉNYLES ET PHOSPHINES

2.1 INDÉNYLES

2.1.1 GÉNÉRALITÉS

Tel que mentionné dans l'introduction, nous utilisons le ligand indényle parce qu'il a été peu étudié avec les métaux de transition, comparativement au cyclopentadiényle. Nous l'utilisons aussi parce que certains complexes indényles ont démontré une grande réactivité, principalement à cause de l'hapticité flexible de ce ligand. Finalement, un autre aspect qui est important dans l'étude des composés indényles est la dérivatisation de l'indène, c'est-à-dire la possibilité d'introduire des substituants différents sur celui-ci. Une méthode possible est l'alkylation. Ceci permet la variation des effets stériques et électroniques de l'indène (et de l'indényle).

Comme l'indène possède un pK_a de 20,1, il peut facilement être déprotoné avec le butyllithium (BuLi). L'alkylation aussi se fait facilement sur l'indényllithium, en le faisant réagir avec un halogénure d'alkyle. Deux produits différents peuvent être obtenus selon que l'alkylation s'effectue en position 1 ou 3. Dans notre cas, que l'on obtienne l'un ou l'autre des isomères ou encore un mélange des deux ne nous affecte pas. Car en faisant réagir ces deux isomères avec BuLi, nous obtenons le même composé final, tel que démontré par la figure suivante :

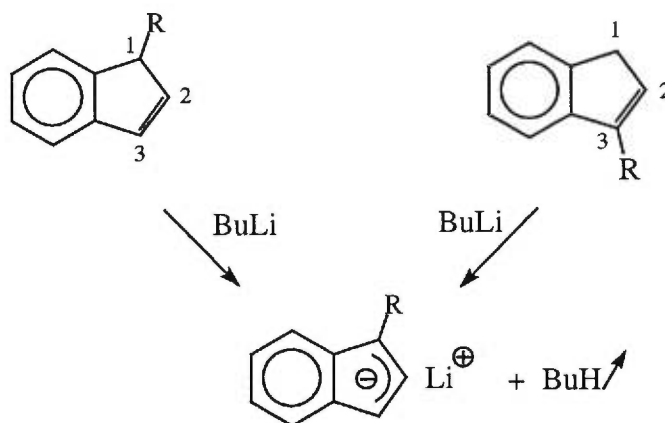
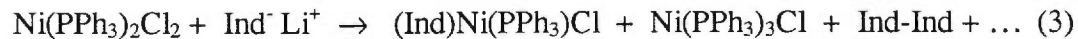


Figure 2.1 Isomères possibles de l'indène monosubstitué et réaction avec BuLi

La prochaine section montre qu'il y a une grande différence selon que l'indényle est substitué ou non. Nous voulons déterminer l'effet du substituant sur la synthèse, la stabilité et la réactivité de ce genre de complexes. De plus, pour les composés avec un indényle symétrique, il sera possible d'évaluer la barrière de rotation de celui-ci autour du nickel. Nous avons donc synthétisé plusieurs indényles et les avons coordonnés au nickel, pour déterminer les effets de la substitution.

2.1.2 HISTORIQUE

L'origine de l'utilisation d'un indényle substitué remonte au tout début des travaux de notre groupe de recherche. L'utilisation de l'indényllithium fut un échec partiel car il ne donnait pas les résultats escomptés²⁰ :



Le meilleur rendement obtenu pour la formation du composé $(\text{Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ est d'environ 35 %. Il faut utiliser un large excès de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ pour favoriser la coordination d'un seul indényle et éviter la coordination d'un deuxième indényle, qui amène la formation de produits secondaires comme le biindène et le $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$. Il faut aussi diluer beaucoup l'indényllithium et faire l'ajout de celui-ci très lentement, pour laisser le temps au complexe désiré de se former. De plus, la réaction doit se faire à température élevée pour obtenir un bon rendement. Le schéma suivant montre un mécanisme plausible pour la formation des différents produits obtenus.

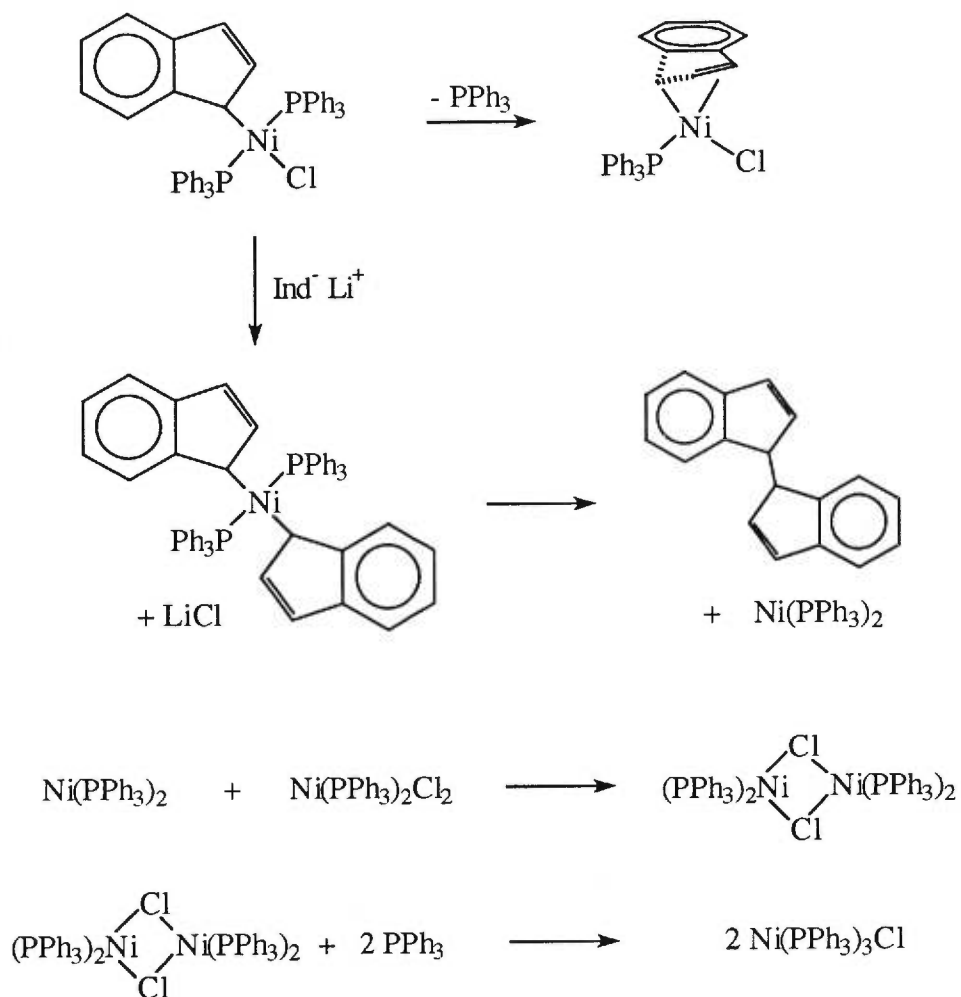
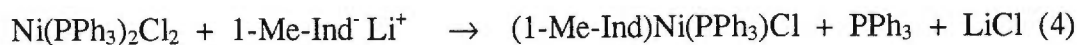


Schéma 2.1 Mécanisme de formation du biindène et du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$

Or, l'utilisation du 1-Me-Ind⁻ Li⁺ a donné de meilleurs résultats : la réaction est plus rapide, il n'y a plus de formation de biindène et le rendement est généralement autour de 70%.



Ce dernier résultat fut l'élément déclencheur pour la synthèse d'autres ligands indényles substitués.

2.1.3 SYNTHÈSE

Il existe deux méthodes générales de synthèse d'indènes monosubstitués : l'une employant un réactif de Grignard ainsi que l'indanone (a) et l'autre une base forte ainsi que l'indène (b).²¹

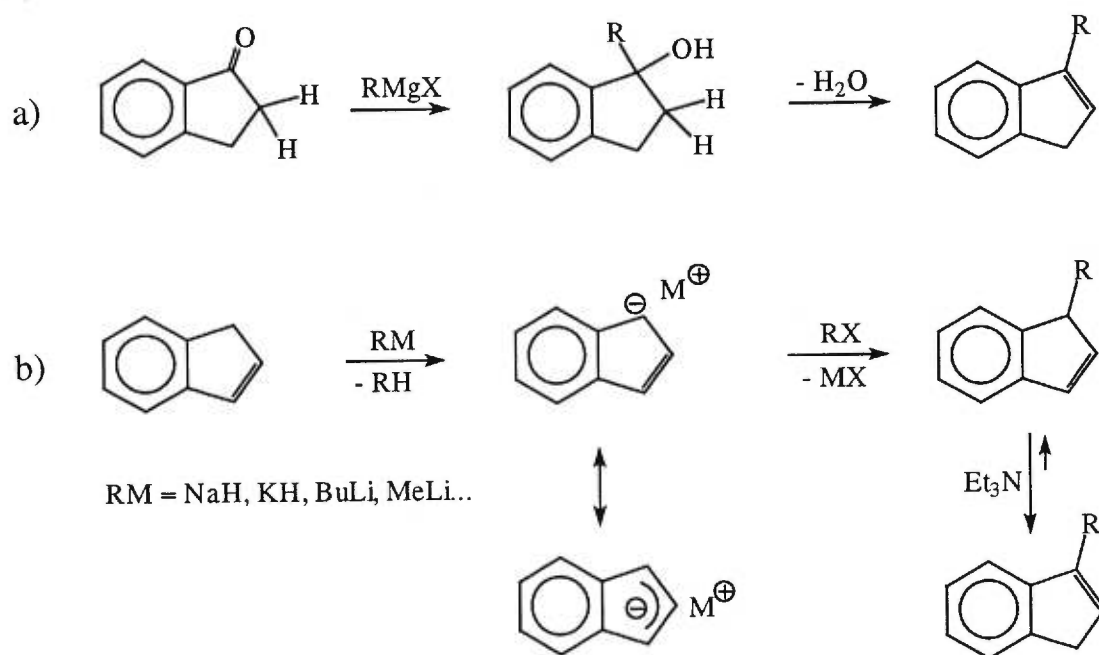


Schéma 2.2 Méthodes d'alkylation de l'indène

Pour toutes les substitutions en positions 1 et 3, c'est la deuxième méthode qui est utilisée dans nos travaux, tandis que pour les substitutions en position 2, seulement la première peut être utilisée (avec le 2-indanone).

2.1.4 RÉSULTATS

L'alkylation de l'indène en position 1 ou 3 se fait assez facilement en faisant réagir l'indényllithium, préparé à partir de l'indène et de BuLi, avec l'halogénure d'alkyle correspondant. Ceci correspond à la méthode b du schéma 2.2. Le rendement global pour l'obtention des composés (1-R)indényllithium est de 50% environ, chacune des trois étapes ayant donné un rendement moyen de 80%. Ces trois étapes sont : déprotonation de l'indène, alkylation de l'indényllithium, puis déprotonation de l'alkylindène. Aucune étude d'optimisation n'a été faite pour chacune de ces étapes, ce qui explique le faible rendement global.

On a d'abord synthétisé la série des indènes monosubstitués : méthylindène, éthylindène, isopropylindène et *tert*-butylindène (préparé selon une autre méthode). Ils serviront à vérifier l'effet de l'encombrement stérique à la position 1 dans les complexes de nickel. On a également préparé le triméthylsilylindène pour vérifier l'effet d'un groupement électrodonneur sur la coordination de l'indényle. On a tenté d'obtenir le perfluoropropylindène et le (CF₃CH₂)indène, ce qui aurait permis de comparer l'effet d'un groupe électroattracteur versus un groupe électrodonneur. Malheureusement, pour une raison inconnue, l'utilisation des halogénures d'alkyle CF₃CF₂CF₂I et CF₃CH₂I avec l'indényllithium a été un échec dans les deux cas. L'autre méthode devra être tentée éventuellement.

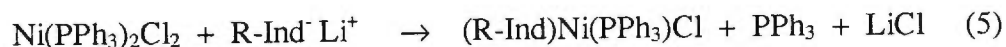
Une fois le (1-R)indényllithium obtenu, on peut répéter l'étape d'alkylation pour obtenir un indène alkylé en positions 1 et 3. Le composé 1,3-diméthylindène

est obtenu de cette façon. Pour obtenir des complexes alkylés en positions 1 et 2, il faut commencer par obtenir le (2-R)indène. Dans ce cas-ci, il faut utiliser la méthode a, soit la réaction du 2-indanone avec MeLi ou MeMgBr pour obtenir le 2-méthylindène. On le fait réagir avec BuLi, ensuite avec MeI, puis encore BuLi pour obtenir le 1,2-diméthylindényllithium.

Pour les indènes avec le phényle en position 2, on utilise le 2-phénylindène commercial et on le déprotonne avec BuLi. Une fois déprotoné, on le fait réagir avec l'iodométhane pour obtenir le 1-méthyl-2-phénylindène. En répétant la déprotonation et l'alkylation avec l'iodométhane, on obtient le 1,3-diméthyl-2-phénylindène. L'inconvénient général pour les composés 2-phénylindènes est que lors de la déprotonation, il faut utiliser un solvant aromatique (benzène ou toluène) en plus de l'hexane parce que les composés ne sont pas complètement solubles dans l'hexane. Il faut donc sécher plus longtemps le produit obtenu pour bien se débarrasser des solvants moins volatils. De plus, la présence du groupement phényle complique considérablement l'analyse des spectres RMN ^1H .

L'indène, le 1,3-diméthylindène, le 2-phénylindène et le 1,3-diméthyl-2-phénylindène serviront à évaluer l'effet de l'encombrement stérique sur la rotation de l'indényle autour du nickel. Il y a aussi des indènes substitués en positions 1 et 2, tels que le 1,2-diméthylindène et le 1-méthyl-2-phénylindène, pour vérifier l'effet de l'encombrement en position 2 sur la réactivité.

La coordination des indényles au nickel se fait selon la réaction générale suivante :



Cette réaction est effectuée dans l'éther. Le composé de départ $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ est de couleur verte et est insoluble dans ce solvant. Quant à l'indényle, il est soluble et donne généralement une solution jaune dans l'éther. C'est donc ce dernier que l'on ajoute à l'autre composé. Il est très facile de suivre l'évolution de la réaction, car le composé final est rouge et soluble dans l'éther. Donc, au fur et à mesure que la réaction se fait, la couleur de la solution évolue vers le rouge et la quantité de solide vert insoluble diminue. Le rendement varie d'un composé à l'autre, mais en général il se situe autour de 60%.

2.1.5 CARACTÉRISATION

Les spectres RMN ^1H des indènes alkylés sont analysés et comparés avec celui de l'indène, pour vérifier qu'il y a bien eu alkylation. Quant aux composés de nickel, qui sont diamagnétiques à l'exception du composé de départ $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, ce sont les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ qui servent surtout à identifier les composés et à vérifier leur pureté. Dans C_6D_6 , le déplacement chimique du phosphore se situe autour de 30 ppm pour les composés indényles du nickel avec PPh_3 , tandis que la triphénylphosphine libre donne un signal vers -5 ppm et l'oxyde de triphénylphosphine vers 25 ppm (voir tableau III). Les données RMN ^1H des

indènes ainsi que les données RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des composés indényles du nickel sont présentées dans le chapitre 5.

Avant de parler des structures des deux nouveaux composés, voici un des effets que l'on peut observer par RMN ^1H , soit l'effet du solvant utilisé. Le fait d'utiliser des solvants différents amène une légère variation sur le déplacement chimique des protons, surtout pour ceux de la triphénylphosphine. La figure 2.2 à la page suivante présente le composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ dans trois solvants différents.

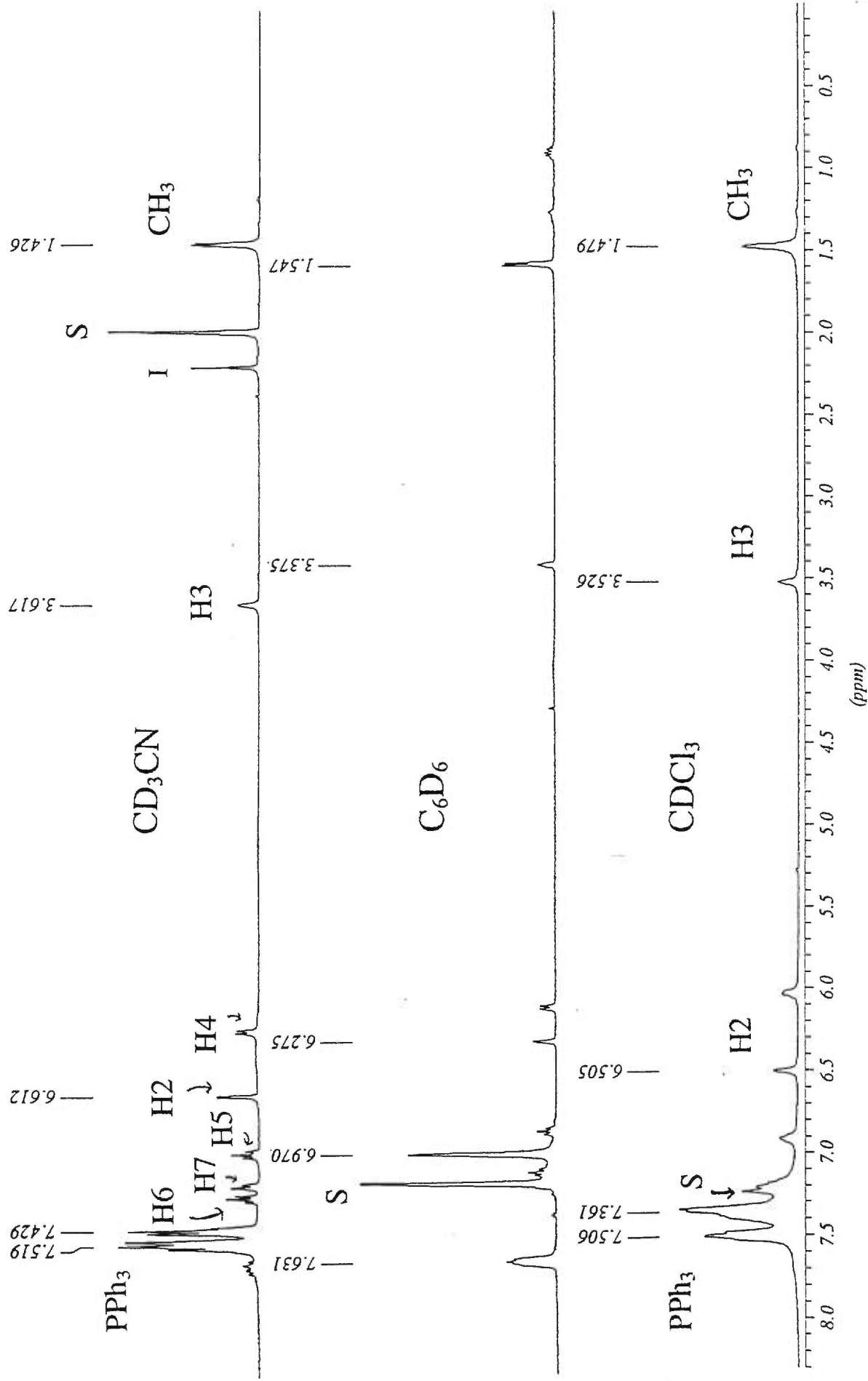


Figure 2.2 Spectres RMN ^1H du composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ dans différents solvants

On remarque que le spectre RMN dans CDCl_3 n'est pas très clair, la multiplicité des signaux n'étant pas bien définie. De plus, deux signaux de l'indényle sont camouflés par le signal du solvant ainsi que par les deux signaux du PPh_3 , qui sont très proches l'un de l'autre. Le spectre dans C_6D_6 est plus clair : le signal du solvant reste dans la même région que les signaux de l'indényle, mais les deux signaux correspondant à PPh_3 sont très éloignés dans ce cas-ci. Ceci rend possible l'observation d'un signal manquant dans le CDCl_3 ; il ne manque alors qu'un seul signal de l'indényle. Le spectre pris dans CD_3CN est celui qui a donné les meilleurs résultats. Premièrement, le signal du solvant se retrouve loin de la région aromatique et ne gêne aucun autre signal. Ensuite, tous les signaux de l'indényle sont observés et leur multiplicité est bien définie. L'acétonitrile a donc été utilisé comme solvant lorsqu'une caractérisation plus complète et plus détaillée était désirée. On peut aussi observer une légère variation du déplacement chimique de quelques signaux avec un changement de solvant.

Les spectres RMN ^1H des composés indényles du nickel nous fournissent un bon nombre de renseignements sur la structure de ces composés. Par exemple, ces données confirment la structure proposée d'une coordination $\eta^2\text{-}\eta^1$ plutôt qu'une coordination η^3 symétrique.²² Elle nous démontre aussi l'effet blindant des phényles de la triphénylphosphine sur la position 3 de l'indényle. On remarque bien sur la figure suivante que la position 3 est incluse dans le cône d'anisotropie du phényle.²³

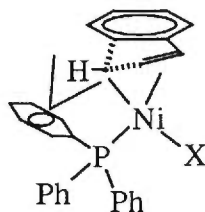


Figure 2.3 Cône d'anisotropie d'un phényle de la triphénylphosphine

Ce sont ces deux facteurs (coordination $\eta^2\text{-}\eta^1$ et effet blindant) qui expliquent pourquoi le signal du proton H3 se retrouve toujours autour de 3,5 ppm, peu importe le reste de l'indène. Cela démontre à la fois l'effet du blindage et le caractère plutôt sp^3 du carbone C3. S'il était de type sp^2 et non blindé, le signal serait plutôt autour de 5-6 ppm.²⁴ De plus, en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ le signal correspondant à ce carbone (C3) est à 66,3 ppm, tandis que ceux des carbone C1 et C2 sont à 103,3 et 104,3 ppm respectivement. Cet effet de blindage s'étend même jusqu'au proton H4, dont le signal est dans tous les cas à plus haut champ de 1 ppm par rapport à son analogue H7. L'effet de blindage est encore plus évident lorsque c'est un groupement méthyle qui est en position 3, tel que dans les complexes $(1,3\text{-Me}_2\text{-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ et $[(1,3\text{-Me}_2\text{-2-Ph})\text{Ind}]\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$. Le signal de ce méthyle est autour de 0 ppm dans les deux cas (l'autre méthyle en position 1 se retrouve vers 1,5 ppm). Ces énoncés sont appuyés par une étude cristallographique des composés $(\text{Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ ²⁰, $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ ²² ainsi que celle des deux nouveaux composés $(1\text{-iPr-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ et $[(1,3\text{-Me}_2\text{-2-Ph})\text{Ind}]\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, dont voici les dessins ORTEP. Il y a aussi d'autres évidences qui sont présentées dans la section sur les phosphines.

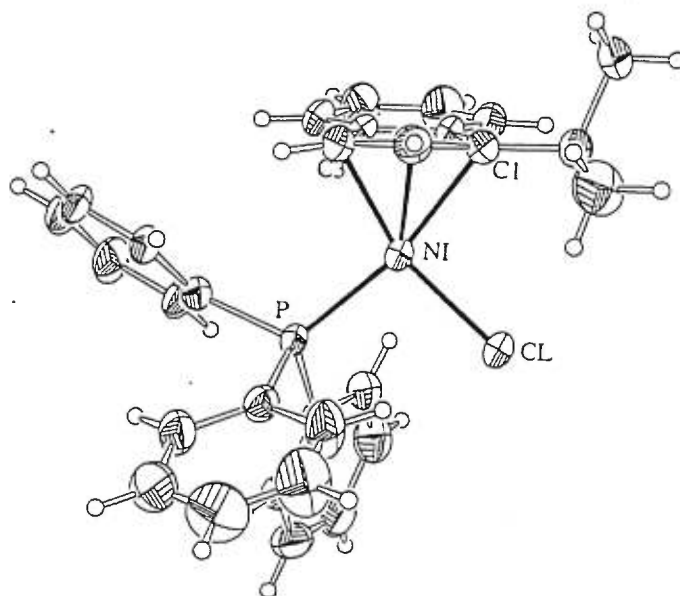


Figure 2.4 Dessin ORTEP du composé (1-iPr-Ind)Ni(PPh₃)Cl

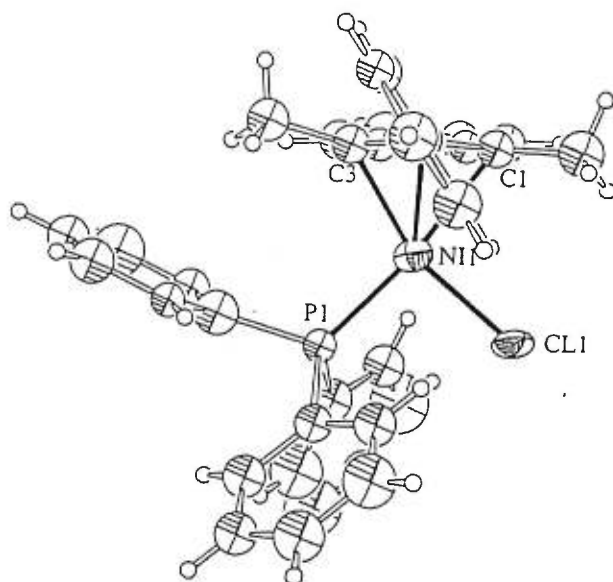


Figure 2.5 Dessin ORTEP du composé [(1,3-Me₂-2-Ph)Ind]Ni(PPh₃)Cl

Lorsqu'on travaille avec le ligand indényle et que l'on établit la structure d'un complexe métallique auquel celui-ci est coordonné, il faut bien sûr comparer les longueurs de liaison et les angles de la molécule. Mais il y a aussi certains paramètres que l'on doit spécialement étudier, afin de déterminer le degré de distorsion de l'indényle. Ce sont :

$\Delta M-C$ ("slip value"), qui représente le degré de glissement du métal par rapport au centre du cycle à cinq,

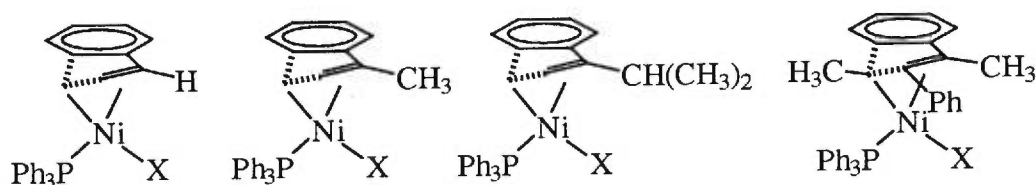
HA ("hinge angle"), qui représente l'angle de pliage, c'est-à-dire l'angle dièdre entre le plan des carbones 1-2-3 et celui des carbones 3-3a-7a-1,

FA ("fold angle"), qui représente l'angle dièdre entre le plan des carbones 1-2-3 et celui du cycle benzénique (carbones 3a-4-5-6-7-7a).

Pour un complexe où l'indényle est coordonné η^5 (sans distorsion), ces trois valeurs doivent, en théorie, être égales à zéro. Ces dernières auront tendance à augmenter lorsque l'haptacité de l'indényle diminuera vers η^3 . L'indényle dans le composé $(\text{Ind})\text{Ir}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (présenté plus loin) est considéré comme étant d'haptacité parfaitement η^3 , ses valeurs de $\Delta M-C$, de HA et de FA servent donc de référence pour cette haptacité.

Le tableau suivant contient certaines longueurs de liaisons et certains angles choisis pour les complexes $(\text{Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, $(1\text{-iPr-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ et $[(1,3\text{-Me}_2\text{-2-Ph})\text{Ind}]\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$. Cela permet ainsi de vérifier s'il y a ou non influence des substituants sur la coordination de l'indényle.

Tableau I Comparaison des paramètres géométriques de composés du nickel contenant différents indényles



Paramètres	Ind	1-Me-Ind	1-iPr-Ind	(1,3-Me ₂ -2-Ph)Ind
Facteur d'accord (R)	0,0363	0,0458	0,0834	0,1883
Longueur de liaisons (Å)				
Ni-P	2,1835 (7)	2,1782 (11)	2,177 (2)	2,169 (15)
Ni-Cl	2,1822 (7)	2,1865 (10)	2,184 (2)	2,190 (10)
Ni-C1	2,094 (2)	2,137 (2)	2,145 (5)	2,22 (4)
Ni-C2	2,061 (2)	2,072 (2)	2,048 (5)	2,11 (4)
Ni-C3	2,042 (2)	2,026 (3)	2,022 (5)	2,11 (3)
Ni-C3a	2,318 (2)	2,308 (2)	2,329 (4)	2,30 (3)
Ni-C7a	2,344 (2)	2,351 (2)	2,382 (5)	2,36 (3)
C1-C2	1,399 (4)	1,403 (4)	1,402 (6)	1,47 (3)
C2-C3	1,417 (4)	1,421 (4)	1,411 (7)	1,47 (3)
C3-C3a	1,449 (3)	1,451 (4)	1,445 (7)	1,44 (3)
C3a-C7a	1,422 (3)	1,417 (4)	1,424 (5)	1,46 (4)
C7a-C1	1,459 (3)	1,457 (4)	1,465 (6)	1,45 (3)

Tableau I (suite)

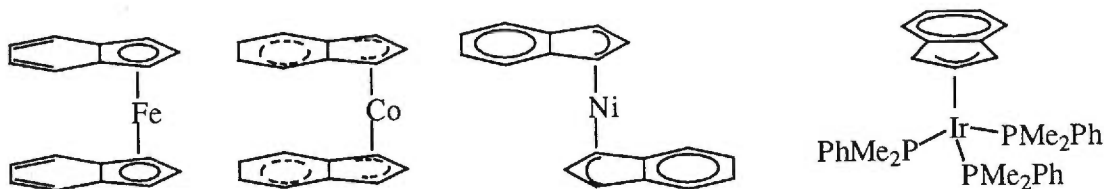
	Ind	1-Me-Ind	1-iPr-Ind	(1,3-Me ₂ -2-Ph)Ind
Angles (°)				
Cl-Ni-P	97,43 (3)	98,83 (4)	96,81 (6)	94,9 (5)
P-Ni-C3	100,75 (8)	99,32 (9)	100,56 (15)	103,9 (11)
C3-Ni-C1	66,29 (11)	66,51 (11)	66,60 (18)	67,3 (14)
C1-Ni-C1	95,83 (8)	95,48 (8)	96,21 (13)	93,9 (9)
C1-Ni-C2	39,36 (12)	38,90 (11)	38,99 (17)	39,5 (8)
C2-Ni-C3	40,21 (12)	40,50 (11)	40,6 (2)	40,7 (9)
Autres paramètres				
$\Delta M-C$ (Å)	0,26	0,25	0,27	0,17
HA (°)	10,9	11,0	11,0	7,1
FA (°)	11,7	11,8	10,5	9,93

D'après ce tableau, ce sont surtout les liaisons Ni-C qui fluctuent le plus d'un composé à l'autre. Par exemple, la liaison Ni-C1 s'allonge avec l'augmentation de l'encombrement stérique du substituant sur le C1, c'est-à-dire dans l'ordre $H < Me, iPr$. Pour ce qui est des angles, il est impossible de définir une tendance. En général, on ne peut observer des différences majeures dans les liaisons et les angles pour les trois premiers composés. C'est la même situation pour les paramètres de distorsion, seule la valeur de FA pour le composé (1-iPr-Ind)Ni(PPh₃)Cl est très différente des deux autres. La raison de cette différence nous est inconnue.

Pour ce qui est du composé $[(1,3\text{-Me}_2\text{-2-Ph})\text{Ind}]\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, les incertitudes sur les valeurs sont trop élevées pour que l'on puisse comparer précisément les liaisons, les angles ainsi que les paramètres de distorsion. Ce qui est intéressant dans la structure de ce composé, c'est l'orientation inclinée du groupement phényle. L'inclinaison est de 34° environ. Le phényle ne peut être complètement horizontal (parallèle à l'indényle) à cause des groupements méthyles, tout comme il ne peut être complètement vertical (perpendiculaire à l'indényle) à cause de la triphénylphosphine. La présence de cette dernière explique l'inclinaison du phényle du côté du chlore.

Le tableau suivant permet de comparer la coordination de l'indényle dans différents systèmes. Il contient les paramètres de distorsion de ce dernier dans quelques composés choisis.²⁵

Tableau II Comparaison des paramètres de distorsion du ligand indényle pour différents composés



Composé	$\Delta\text{M-C}$ (Å)	HA ($^\circ$)	FA ($^\circ$)
$(\text{Ind})_2\text{Fe}$	0,043	2,2	0,8
$(\text{Ind})_2\text{Co}$	0,124	7,6	6,0
$(\text{Ind})_2\text{Ni}$	0,418	13,9	13,1
$(\text{Ind})\text{Ir}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$	0,79	---	28
$(\text{Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$	0,26	10,9	11,7

Il est clair avec ce tableau que dans le cas du $(\text{Ind})_2\text{Fe}$, l'indényle est coordonné η^5 vu le peu de distorsion obtenu; ce composé a alors 18 électrons. La distorsion augmente un peu dans le cas de $(\text{Ind})_2\text{Co}$ et augmente beaucoup dans le cas de $(\text{Ind})_2\text{Ni}$. La distorsion est nécessaire pour éviter une hapticité η^5 , qui donnerait alors une configuration de 19 électrons dans le cas du Co et de 20 électrons dans le cas du Ni. La distorsion est un peu plus faible dans notre complexe $(\text{Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ que dans $(\text{Ind})_2\text{Ni}$, car dans notre cas une hapticité η^5 conduirait à 18 électrons, contrairement à 20 électrons pour l'autre complexe. Par contre, les valeurs obtenues pour notre composé sont assez loin de celle du composé $(\text{Ind})\text{Ir}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, qui sert de référence pour un indényle coordonné η^3 . Ces valeurs démontrent bien que l'indényle dans nos composés est exceptionnel, c'est-à-dire ni η^5 , ni η^3 , mais plutôt η^2 - η^1 tel que mentionné auparavant.

Il existe un autre facteur qui influence la coordination de l'indényle, c'est la phosphine qui est coordonnée au nickel. La section suivante présente les caractéristiques des différentes phosphines utilisées et leur coordination dans nos complexes.

2.2 LIGANDS PHOSPHINES

2.2.1 GÉNÉRALITÉS

Il existe un bon nombre de phosphines différentes, mais on peut facilement les caractériser selon deux facteurs : l'angle de cône de Tolman et la basicité. L'encombrement stérique est évalué par l'angle de cône formé par les substituants sur la phosphine (voir figure 1.5). Plus les substituants seront gros, plus l'angle de cône sera élevé. Pour ce qui est de la basicité des phosphines, on fait référence au pK_a de l'acide conjugué $[HPR_3]^+$. Plus le pK_a est élevé, moins l'ion phosphonium est acide, plus la phosphine est basique. En général, la basicité d'une phosphine est déterminée par sa capacité à partager ses électrons.

Le tableau suivant quantifie ces deux paramètres pour toutes les phosphines utilisées dans nos recherches et fournit leur caractéristique en RMN $^{31}P\{^1H\}$.

Tableau III Caractéristiques des phosphines utilisées

PR ₃	θ (°)	pK_a	$\delta^{31}P$ PR ₃ (ppm)		$\delta^{31}P$ OPR ₃ (ppm)	
			CDCl ₃	C ₆ D ₆	CDCl ₃	C ₆ D ₆
PMe ₃	118	8,65	---	-63,6	---	---
P[(CH ₂) ₂ (C F ₂) ₅ CF ₃] ₃	130	~ 8,0	---	-26,3	---	---
PBu ₃	132	8,43	-30,1	-31,5	---	---
PPh ₃	145	2,73	-5,0	-4,8	29,6	25,5
PBz ₃	165	6,0	---	---	---	---
PCy ₃	170	9,7	11,6	10,4	50,1	---

Les valeurs des angles de cône de Tolman et des pK_a (de $[HPR_3]^+$) pour les phosphines autres que $P[(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_3$ ²⁶ proviennent de la même référence.²⁷ Les déplacements chimiques RMN $^{31}P\{^1H\}$ sont tirés de nos travaux.

2.2.2 SYNTHÈSE ET RÉSULTATS

La triphénylphosphine a été la première phosphine utilisée dans notre groupe de recherche, étant donné notre bonne connaissance du composé $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ et sa facilité d'obtention. Il a été observé que ce composé réagissait avec le 1-Me-Ind⁻ Li⁺ pour donner le (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl. Donc, pour synthétiser des composés indényles de nickel avec une phosphine autre que PPh₃, on peut essayer de suivre cette même méthode. On commence par synthétiser le $Ni(PR_3)_2Cl_2$ puis on le fait réagir avec l'indényllithium désiré. Toutefois, nous avons trouvé une autre manière qui nous a donné de meilleurs résultats. Elle consiste à substituer PPh₃ dans le composé (R-Ind)Ni(PPh₃)Cl par une autre phosphine. Cette deuxième méthode a pour avantage de n'utiliser qu'un seul équivalent de la phosphine désirée, donc d'éviter l'emploi des deux équivalents de phosphine nécessaires à la formation du composé $Ni(PR_3)_2Cl_2$. Ceci est avantageux économiquement puisque PPh₃ est la moins dispendieuse des phosphines utilisées.

C'est donc de cette dernière façon que les composés (1-Me-Ind)Ni(PBu₃)Cl, (1-Me-Ind)Ni(PCy₃)Cl et (1-Me-Ind)Ni{P[(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]}Cl ont été obtenus. Le composé (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)Cl peut aussi être obtenu de cette façon, mais il est plus aisément obtenu à partir de $Ni(PMe_3)_2Cl_2$ et de 1-Me-Ind⁻ Li⁺. En effet, en présence d'un excès de PMe₃ le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl

se décompose. Les produits alors obtenus sont $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ et $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{PPh}_3)$. Le premier est déjà connu et caractérisé, le second est facilement identifiable par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (un doublet correspondant aux 3 PMe_3 couplant avec PPh_3 et un quadruplet correspondant au PPh_3 couplant avec les 3 PMe_3 , les deux signaux étant dans un rapport 3:1).

Le schéma suivant résume les réactions de substitution possibles :

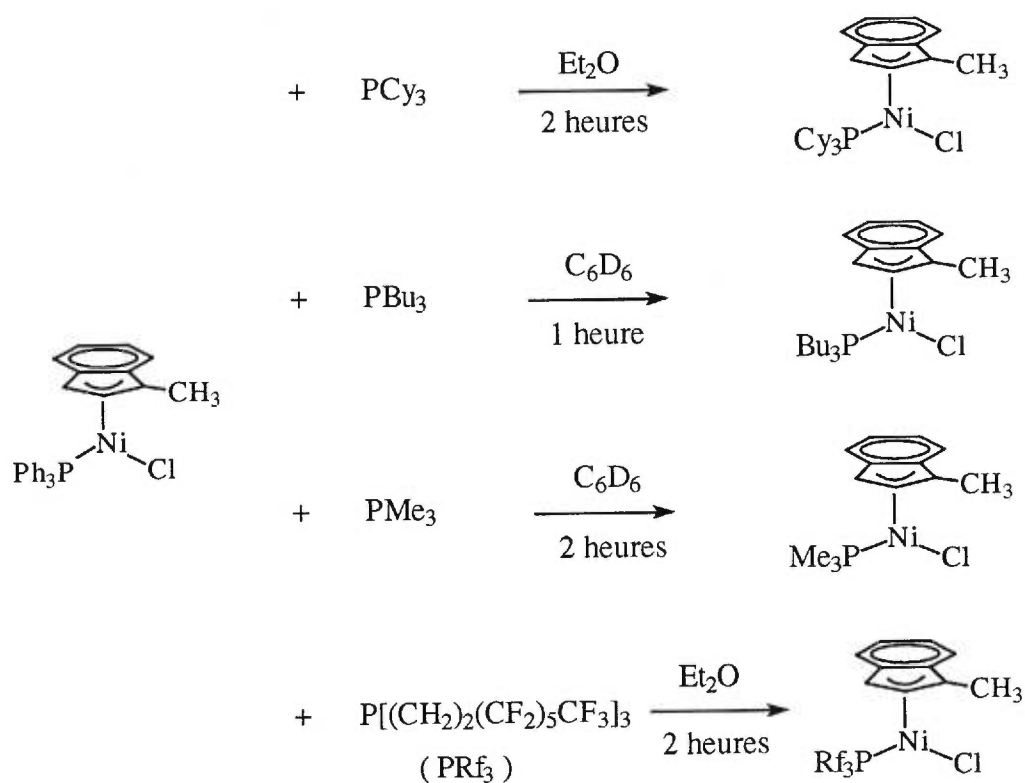


Schéma 2.3 Réactions de substitution de PPh_3 par d'autres phosphines

On remarque qu'en partant du composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, on peut facilement remplacer la triphénylphosphine par toute autre phosphine plus basique. PPh_3 est la phosphine la moins basique ($\text{pK}_a = 2,73$) parmi toutes celles

mentionnées dans le tableau III. Selon ce même tableau, il est évident qu'on ne peut établir aucune relation entre la substitution et la grosseur de la phosphine. On peut donc conclure que c'est l'effet électronique qui contrôle ces substitutions.

2.2.3 CARACTÉRISATION

Ces réactions de substitution sont suivies par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, en observant la disparition du signal du composé de départ et l'apparition d'un nouveau signal, correspondant au nouveau composé obtenu. On peut également observer la consommation de la phosphine libre que l'on fait réagir et la libération de la triphénylphosphine. Le signal phosphore du produit final est donc facilement identifiable.

La RMN ^1H de ces composés est aussi très utile à la caractérisation. Les résultats viennent appuyer notre concept de blindage du proton H3 par les phényles de PPh_3 dans le composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$. Dans ce composé, le signal correspondant au H3 se retrouve à 3,38 ppm dans C_6D_6 et à 3,52 ppm dans CDCl_3 . Voici maintenant les déplacements chimiques obtenus pour ce proton dans les autres composés :

$(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$	3,61 ppm (C_6D_6)
$(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PBu}_3)\text{Cl}$	3,75 ppm (C_6D_6)
$(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PCy}_3)\text{Cl}$	4,11 ppm (C_6D_6)
$(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PRf}_3)\text{Cl}$	4,25 ppm (CDCl_3)

Dans tous les cas, le signal du H3 est déblindé par rapport à celui du composé avec PPh_3 . L'absence des groupements phényles est encore plus évidente

en comparant le signal du proton H4. La différence de déplacement chimique entre les signaux de H4 et de H7 est beaucoup réduite pour ces quatre composés. La différence maintenant obtenue est autour de 0,4 ppm, alors qu'elle est de 1,0 ppm pour le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl.

Les propriétés physiques de ces produits, telles que la solubilité, diffèrent selon la phosphine présente. La solubilité des complexes dans l'hexane augmente en fonction de la phosphine présente dans le complexe, selon l'ordre suivant : PPh₃ ~ P[(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₃ < PMe₃ << PCy₃ < PBu₃. Ces composés sont également solubles dans d'autres solvants, que ce soit des solvants polaires (CH₂Cl₂, CH₃CN) ou aromatiques peu polaires (benzène, toluène). À cause de leur grande solubilité, la recristallisation des composés contenant la tricyclohexylphosphine et la tributylphosphine est très difficile.

Une autre caractéristique qui différencie ces composés est la stabilité. Ces complexes à l'état solide sont tous relativement stables à l'oxygène, mais non en solution. Ils sont stables en solution seulement en absence d'oxygène, peu importe le solvant, à l'exception du composé avec PPh₃. Ce dernier se décompose rapidement dans l'éther et le THF, il y a alors formation de l'oxyde de triphénylphosphine (OPPh₃). Cet oxyde se forme très facilement et se retrouve souvent comme produit secondaire dans les réactions impliquant un composé avec PPh₃. Ceci peut s'expliquer par la faible basicité de cette phosphine : étant faiblement coordonnée au nickel, elle peut facilement se dissocier et réagir avec un oxygène. Pour ce qui est des autres phosphines, on retrouve rarement l'oxyde correspondant dans les échantillons.

Les tentatives de recristallisation pour ces composés n'ont pas donné de cristaux. Ce n'est que lors d'une recristallisation du composé (1-Me₃Si-Ind)Ni(PCy₃)Cl dans l'éthanol que des cristaux ont été obtenus. Un seul cristal était assez bien formé pour en faire l'étude cristallographique, mais la structure obtenue ne correspondait pas du tout au produit attendu. Ce cristal correspondait au composé Ni(PCy₃)₂Cl. La présence de ce composé dans notre échantillon n'avait pu être détectée par RMN, vu que c'est un composé paramagnétique.

Ce qui est surprenant, c'est que l'étude cristallographique démontre que nous avons isolé le composé sous sa forme monomérique, alors que dans la littérature on croyait que ce composé était un dimère à l'état solide.²⁸ Les figures suivantes ainsi que les paramètres géométriques réunis dans le tableau IV, démontrent bien que ce composé a une structure plane triangulaire (trigonale). Les trois angles autour du nickel sont très proches de 120°, les deux liaisons Ni-P et les deux angles Cl-Ni-P sont rigoureusement identiques, puisque la molécule se trouve sur un axe C₂ de la maille cristallographique.

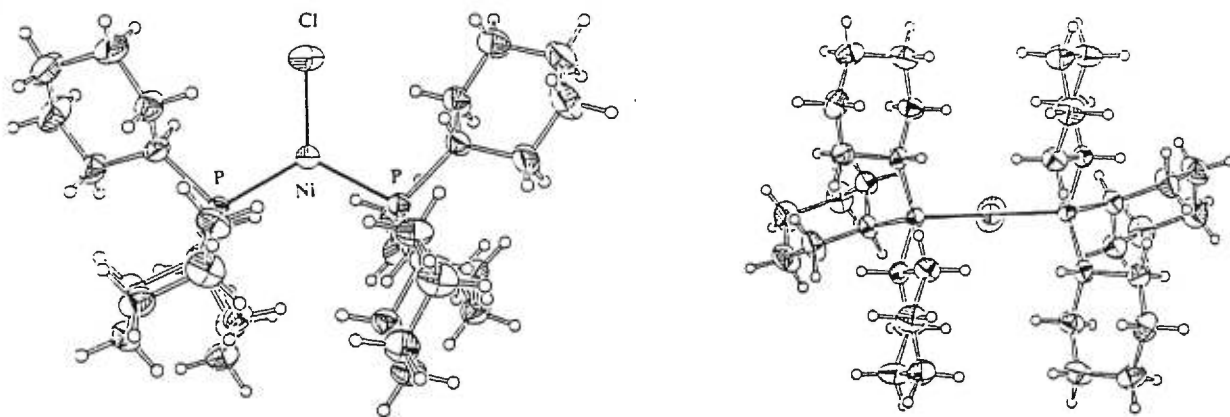


Figure 2.6 Dessins ORTEP du composé Ni(PCy₃)₂Cl

Tableau IV Paramètres géométriques du composé $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}$

LIAISONS	Distances, Å
Ni-P	2,2592 (10)
Ni-Cl	2,1767 (17)
	Angles, °
Cl-Ni-P	118,88 (3)
P-Ni-P	122,24 (5)

Il n'y a pas eu d'étude plus approfondie de ce composé, car cela ne cadrerait pas vraiment avec les objectifs du projet.

2.3 DÉTERMINATION DE LA BARRIÈRE DE ROTATION Ni-Ind

Nous avons déjà mentionné que l'on peut se servir des indényles symétriques pour évaluer la barrière de rotation de l'indényle autour du nickel. On peut donc évaluer l'effet des substituants que l'on met sur l'indène. Pour évaluer cette barrière de rotation, on se sert de l'équation de Holmes-Gutowski²⁹ :

$$\Delta G^\ddagger = RT_c [22,96 + \ln (T_c/\Delta\delta)] \quad (6)$$

où ΔG^\ddagger (Kcal/mol) est l'énergie libre d'activation pour la rotation de l'indényle,

R ($1,987 \times 10^{-3}$ Kcal K⁻¹ mol⁻¹) est la constante des gaz parfaits,

T_c (K) est la température de coalescence,

$\Delta\delta$ (Hz) est la différence maximale entre les deux signaux étudiés.

Il nous faut obtenir les deux paramètres expérimentaux, soit la différence maximale entre les deux signaux étudiés ($\Delta\delta$) et la température de coalescence (T_c). L'exemple du composé (1,3-Me₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl à la page suivante illustre bien les détails d'une telle étude.

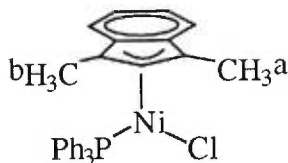


Figure 2.7 Composé (1,3-Me₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl

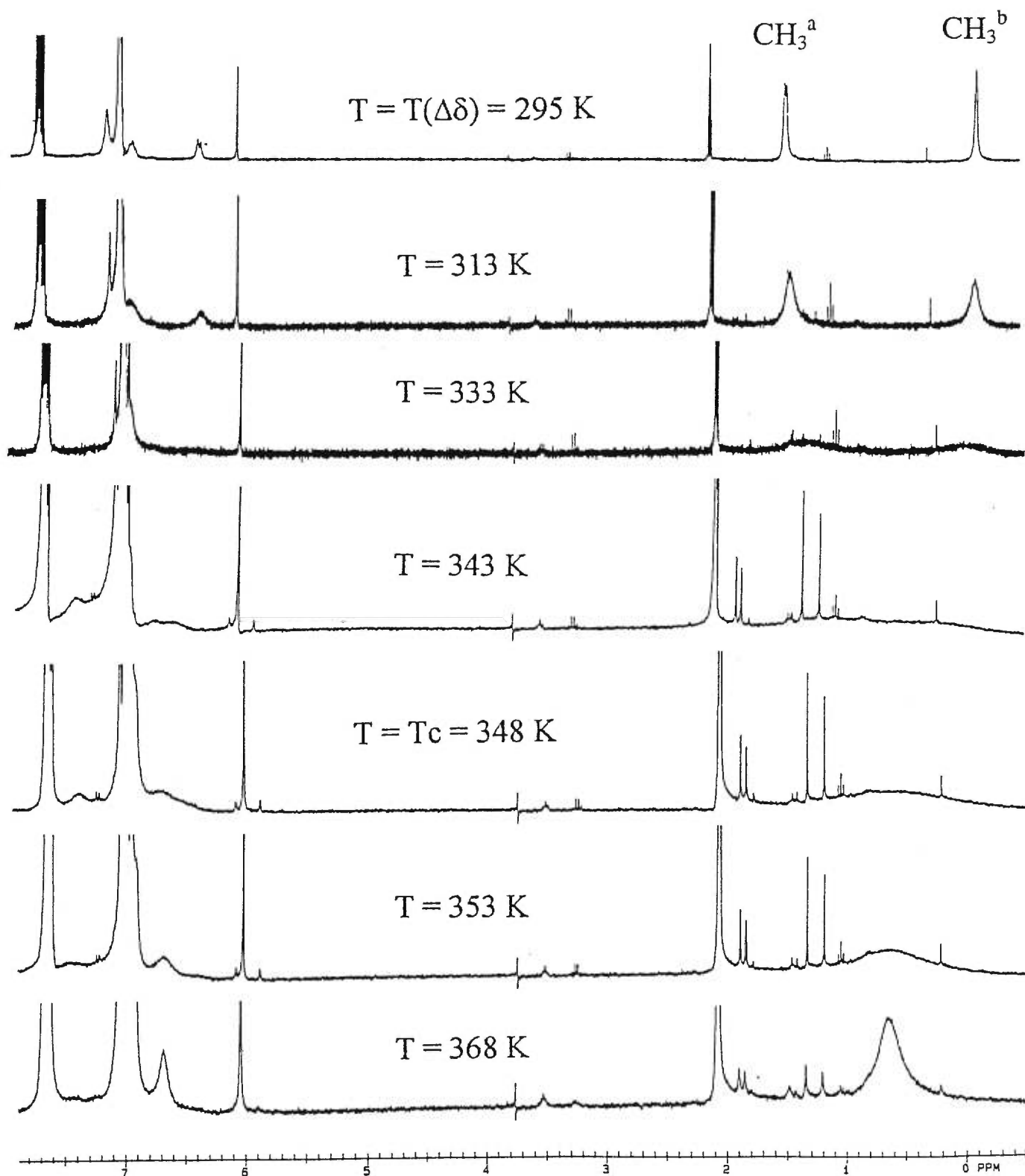


Figure 2.8 Expérience RMN ^1H du composé $(1,3\text{-Me}_2\text{-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ à température variable

À basse température, la rotation de l'indényle est ralentie. Les deux groupements méthyles ne sont pas équivalents vu leur position respective. Il y a donc deux signaux distincts sur le spectre pour chacun de ces groupements (1,45 ppm et -0,15 ppm). On pourrait utiliser d'autres paires de signaux, comme ceux de H4 et H7 ou de H5 et H6, mais ceux des méthyles sont plus facilement distinguables. Plus on abaisse la température, plus ces signaux s'éloignent jusqu'au moment où la température n'a plus d'effet. À cette température, on prend la différence de fréquence en Hz entre ces deux signaux et on l'assigne comme valeur maximale de séparation. Dans ce cas-ci, déjà à la température de la pièce, la rotation est lente car on observe deux signaux bien distincts.

À l'inverse, la rotation de l'indényle se fait plus rapidement à haute température. Les deux groupements méthyles n'ont pas de position fixe car la rotation est assez rapide. On ne voit alors qu'un signal en RMN, correspondant aux deux méthyles qui sont équivalents. Donc plus on chauffe l'échantillon, plus les signaux perdent de leur résolution, puis il y a convergence pour ne donner qu'un seul signal. La température de coalescence correspond à la température à laquelle on n'est plus capable de distinguer les deux signaux, ou encore celle où l'on commence à voir l'émergence d'un seul signal.

Tel que montré à la page précédente, on détermine que la température de coalescence (T_c) est $75\text{ }^\circ\text{C}$ (348 K) et la différence maximale entre les deux signaux est calculée à partir du spectre pris à la température de la pièce : $T(\Delta\delta) = 295\text{ K}$, $\Delta\delta = \{[1,45\text{ ppm} - (-0,15)\text{ ppm}] \times 300\text{ Hz}\cdot\text{ppm}^{-1}\} = 480\text{ Hz}$. Avec

l'équation de Holmes-Gutowski, on obtient une valeur de $\Delta G^\ddagger = 15,6$ Kcal/mol. L'incertitude sur cette valeur et pour celle des autres composés est d'environ de 0,2 Kcal/mol. Ceci correspond à l'écart-type obtenu sur la valeur de ΔG^\ddagger en supposant une marge d'erreur de ± 5 °C pour la température de coalescence.

La figure suivante montre tous les composés dont la barrière de rotation a été mesurée.

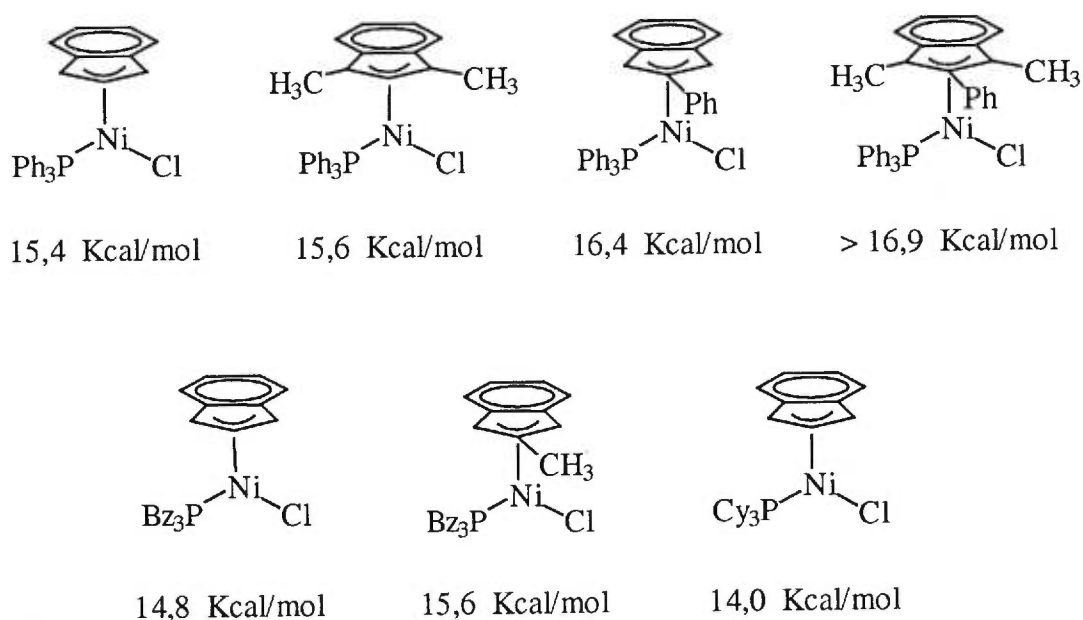


Figure 2.9 Barrière de rotation obtenue pour différents composés

Les composés (Ind)Ni(PPh₃)Cl, (Ind)Ni(PBz₃)Cl, (2-Me-Ind)Ni(PBz₃)Cl ainsi que (Ind)Ni(PCy₃)Cl ont été synthétisés et caractérisés par un ancien étudiant à la maîtrise, Sylvain Dion³⁰. Les expériences RMN ¹H de ces quatre composés à température variable ont aussi été effectuées par ce dernier.

Le fait de substituer l'indène par un groupement méthyle en positions 1 et 3 n'a pas vraiment affecté la rotation, mais la substitution en position 2 l'affecte considérablement. La présence d'un méthyle en position 2 augmente la barrière de rotation de 0,8 Kcal/mol et la présence d'un phényle à cette position l'augmente de 1,0 Kcal/mol. Substituer les trois positions ralentit davantage la rotation, tel que démontré par le complexe [(1,3-Me₂-2-Ph)Ind)]Ni(PPh₃)Cl. La barrière rotationnelle est plus grande que 16,9 Kcal/mol pour ce composé. La valeur exacte n'a pu être évaluée car la température de coalescence était plus élevée que le point d'ébullition du solvant utilisé (toluène-d₈).

Pour ce qui est de l'influence de la phosphine sur la rotation de l'indényle, les résultats sont classés dans le tableau suivant :

Tableau V Barrière rotationnelle de composés avec différentes phosphines

Composé	Barrière rotationnelle Kcal/mol	Angle de cône de PR ₃ °	pK _a de PR ₃ [*]
(Ind)Ni(PPh ₃)Cl	15,4	145	2,73
(Ind)Ni(PBz ₃)Cl	14,8	165	6,0
(Ind)Ni(PCy ₃)Cl	14,0	170	9,7

Ces résultats démontrent que la barrière de rotation diminue avec l'augmentation de la basicité et avec l'augmentation de l'angle θ de la phosphine.

* pK_a de [HPR₃]⁺

On peut donc émettre comme hypothèse que la barrière de rotation est inversement proportionnelle à la basicité de la phosphine et à la grosseur de la phosphine. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'indényle a tendance à s'éloigner du centre métallique (lien affaibli) lorsque le lien nickel-phosphore semble être plus fort, c'est-à-dire lorsque la phosphine est plus basique. C'est le même principe avec une phosphine plus encombrante, l'indényle a tendance à s'éloigner du nickel pour éviter l'encombrement stérique des substituants de la phosphine. Cet éloignement de l'indényle implique une diminution de la barrière de rotation. Il nous manque cependant les structures cristallographiques, qui permettraient de vérifier s'il y a bien un éloignement.

Un résultat qui nous manque est la barrière de rotation du composé $(\text{Ind})\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$, qui n'a pas été mesurée à cause de la très grande difficulté à isoler ce composé. Elle nous permettrait de déterminer lequel des deux paramètres entre la basicité et l'angle θ influe le plus sur la rotation de l'indényle. En effet, par rapport à PPh_3 , PMe_3 est une phosphine plus basique. Donc, selon nos résultats précédents, ceci amènerait une barrière de rotation moins élevée dans le cas de PMe_3 . Par contre, PMe_3 est beaucoup plus petite et moins encombrante que PPh_3 , ce qui devrait conduire à une barrière de rotation plus élevée. Le schéma suivant identifie bien le dilemme présent :

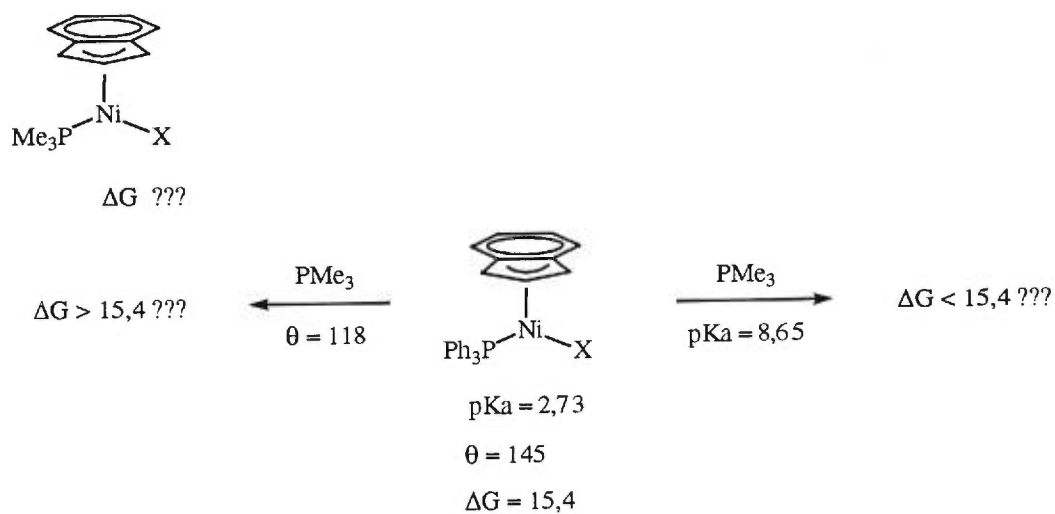
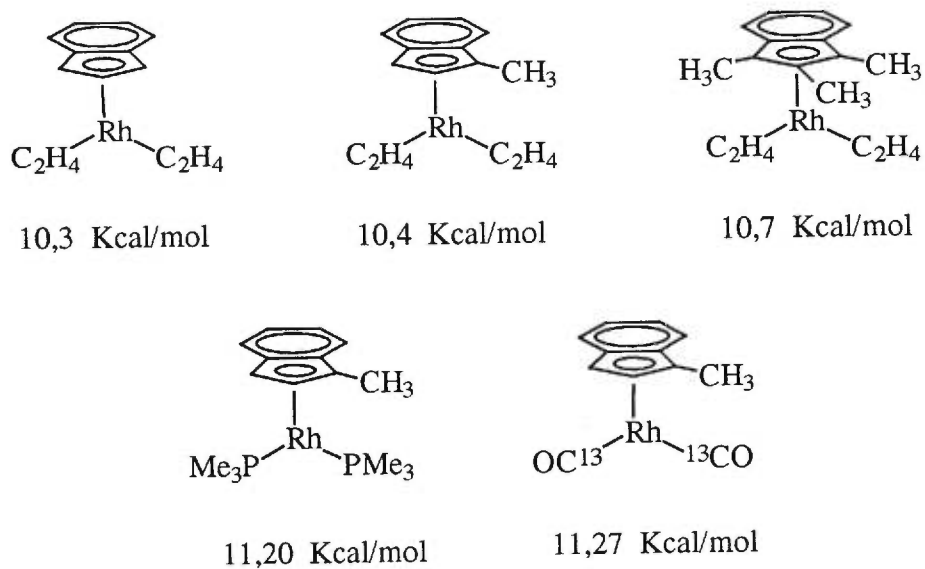
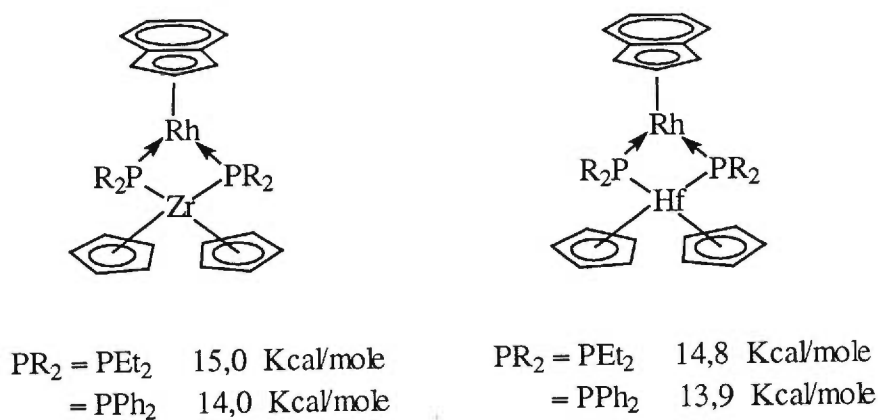


Schéma 2.4 Barrière de rotation inconnue du composé $(Ind)Ni(PMe_3)Cl$

On peut aussi comparer nos résultats avec ceux d'autres composés. Voici quelques exemples de composés indényles de rhodium trouvés dans la littérature, dont la barrière de rotation a été évaluée :



Composés de Marder^{31 32}



Composés de Baker³³

Figure 2.10 Barrière de rotation de composés indényles de rhodium

Tout comme les nôtres, les résultats obtenus par Marder démontrent que de substituer un hydrogène par un méthyle en positions 1 et 3 affecte peu la rotation de l'indényle. Par contre, celle-ci est plus affectée par les groupements qui sont coordonnés au métal, comme le démontre la variation de la phosphine dans le cas de Baker.

2.4 CONCLUSION

Un certain nombre de composés indényles du nickel ont été préparés et caractérisés, en faisant varier la phosphine dans le cas des composés avec le 1-méthylindényle. D'après les résultats obtenus, on peut dire que le changement de l'indényle dans un complexe a peu d'effet sur la structure de celui-ci. L'encombrement stérique des substituants influence peu sa coordination et sa distorsion. La compétition entre deux phosphines se conclut par la coordination de celle qui est la plus basique.

La rotation de l'indényle est influencée par son encombrement et aussi par la phosphine qui est coordonnée. Elle est ralentie par la présence de groupements encombrants sur l'indényle, surtout si ceux-ci sont en position 2. Elle est accélérée lorsque c'est une phosphine basique et encombrée qui est utilisée. On peut aussi énoncer que la rotation de l'indényle est plus lente dans nos composés que dans les autres cités dans la littérature.

Il sera question dans le chapitre suivant d'un autre effet de l'indényle et de la phosphine, soit celui qui influe sur la polymérisation de l'éthylène.

CHAPITRE 3

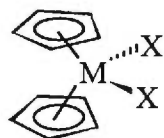
POLYMÉRISATION

3.1 GÉNÉRALITÉS

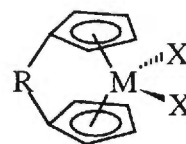
Parmi toutes les oléfines existantes, l'éthylène est celle qui est le plus utilisée commercialement en polymérisation. C'est la principale cause de l'existence d'une quantité innombrable de composés capables de polymériser cette oléfine. On peut généralement répartir la majorité de ces catalyseurs dans l'une des deux classes suivantes : les métallocènes et les non-métallocènes. Chacune de ces deux classes se divise aussi en deux sous-groupes : les métallocènes en métallocènes simples et ansa métallocènes, les non-métallocènes en non-métallocènes simples et ceux avec une géométrie contraignante. Étant donné la très grande diversité des catalyseurs existants, il sera question dans ce chapitre d'une comparaison générale entre notre type de catalyseur et quelques composés typiques. Ceux-ci ont été choisis dans la littérature et ils appartiennent à l'une des classes mentionnées ci-haut.

MÉTALLOCÈNES :

Simples



ansa-



NON-MÉTALLOCÈNES

Simples



géométrie contraignante

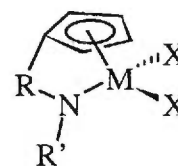


Figure 3.1 Les deux grandes classes de catalyseurs et leurs sous-classes

Pour l'une ou l'autre de ces deux classes, l'espèce catalytique est un complexe alkylé cationique insaturé³⁴ $[L_nMR]^+$. Il peut être obtenu de deux méthodes conventionnelles : un halogénure enlevé par $AgBF_4$ ou un alkyle d'aluminium tel AlR_3 ou MAO, ou encore un alkyle enlevé par $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ou $B(C_6F_5)_3$, tel que montré au schéma suivant :

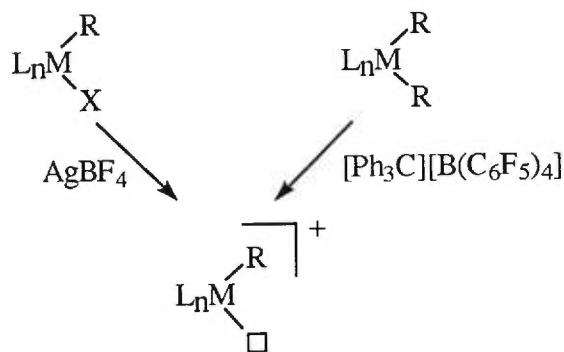


Schéma 3.1 Obtention de l'espèce catalytique

Le rôle du MAO n'est pas aussi évident que celui du AgBF_4 et n'est pas encore bien établi. Parfois il ne joue pas seulement le rôle d'un initiateur, mais aussi d'un cocatalyseur, c'est-à-dire qu'il reste coordonné au complexe et qu'il fait partie de l'espèce catalytique. Nous croyons que c'est le rôle de cocatalyseur qu'il joue dans notre système, tel que démontré dans la section mécanisme.

3.2 HISTORIQUE

Dans notre groupe de recherche, il y a déjà eu des résultats intéressants sur l'étude de la polymérisation des silanes, faite par Frédéric-Georges Fontaine et al.³⁵ En utilisant le composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ et certains initiateurs (AgBF_4 , LiAlH_4 et MAO), ils sont arrivés à polymériser le phénylsilane ($M_w = 2\ 000$). Une autre étudiante, Talin Kadkhodazadeh, a polymérisé le norbornène en utilisant ce même composé et AgBF_4 comme initiateur.³⁶ Le problème rencontré est que le polymère obtenu est tellement amorphe et insoluble qu'il n'a pu être caractérisé. On sait seulement que sa température de décomposition est supérieure à $350\ ^\circ\text{C}$.

Le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl a aussi été testé une fois dans la polymérisation de l'éthylène, avec AgBF₄ comme initiateur. Aucun polymère n'a alors été obtenu. Toutefois, ce composé s'était avéré très actif dans la dimérisation de l'éthylène, soit la formation de butène. L'objectif était alors de tester un autre initiateur, pour vérifier si les résultats seraient différents.

3.3 RÉSULTATS

Pour vérifier l'efficacité de nos produits dans la polymérisation de l'éthylène, il a fallu les tester à l'Université de Waterloo. Ces expériences ont été effectuées sous la supervision du Dr. Jun Tian, chercheur postdoctoral dans le groupe de recherche du professeur Scott Collins. Le laboratoire du professeur Collins est équipé de réacteurs pouvant tester la polymérisation de l'éthylène, ainsi que du propylène. Plusieurs composés ont été testés, ayant la structure suivante :

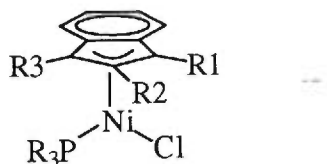


Figure 3.2 Structure générale des composés testés pour la polymérisation de l'éthylène

Comme le montre le tableau VI et la figure suivante, c'est le composé (1-iPr-Ind)Ni(PPh₃)Cl qui a servi pour déterminer la quantité de MAO donnant le meilleur résultat. Ce graphique représente la consommation d'éthylène en fonction

du temps. La masse de polymère obtenue à la fin de la réaction est donnée pour chaque essais, elle se retrouve aussi dans le tableau VI.

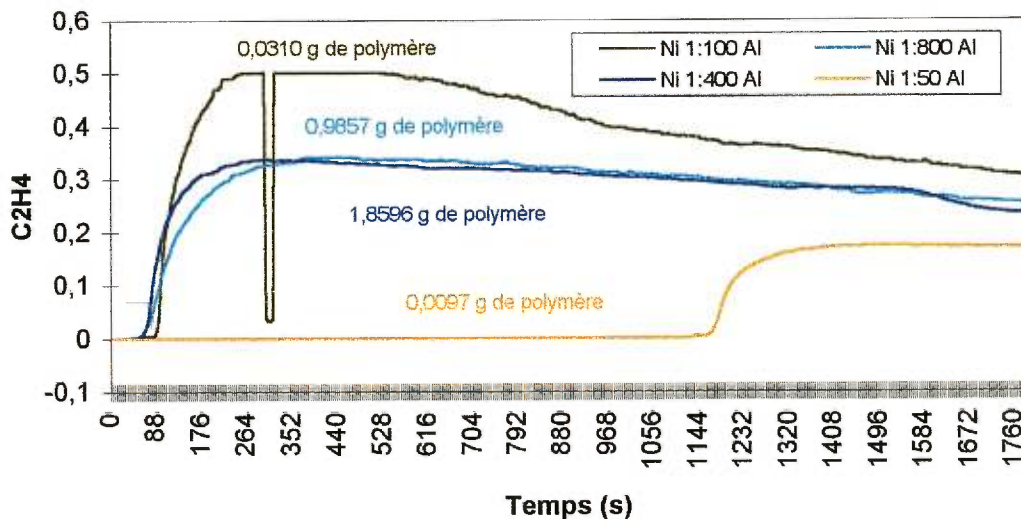


Figure 3.3 Influence de la quantité de MAO utilisée sur les résultats de polymérisation pour le composé A(iPr)-Cl

Le peu de polymère obtenu en utilisant 100 équivalents de MAO démontre que la quantité de MAO n'est pas encore assez grande. Il n'y a pas de différence notable entre l'utilisation de 400 et 800 équivalents, mais le choix s'est arrêté sur 400 équivalents vu la plus grande quantité de polymère obtenu. Les essais de polymérisation pour les autres composés ont donc été faits en présence de 400 équivalents de MAO. Les résultats pour tous les composés avec PPh₃ qui ont été testés sont présentés dans la figure suivante, tandis que ceux des composés avec différentes phosphines sont présentés un peu plus loin. Par contre, les résultats pour tous les composés testés sont présentés dans le tableau VI.

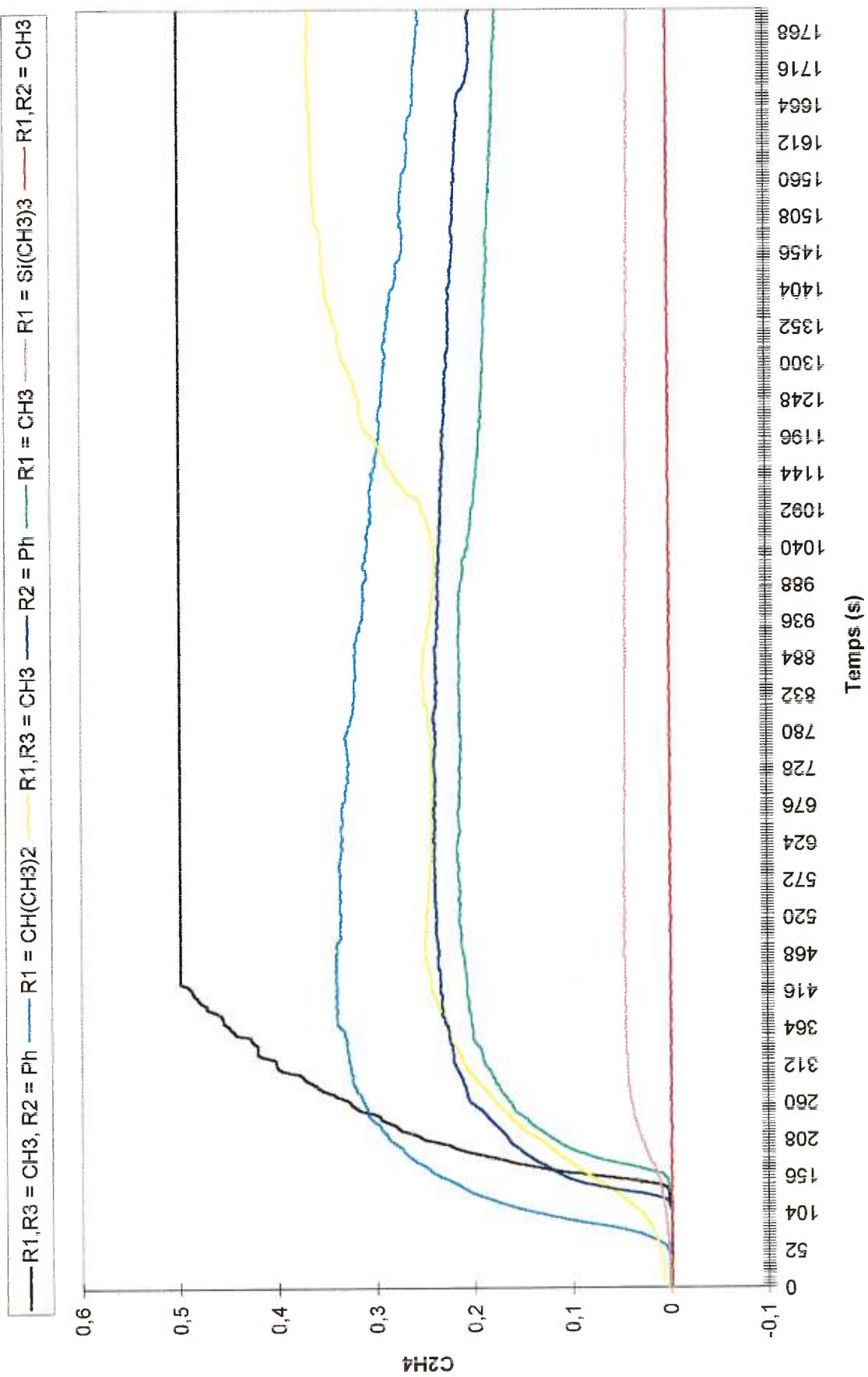


Figure 3.4 Graphique de la consommation d'éthylène pour tous les composés de PPh₃ testés

Pour pouvoir comparer les catalyseurs entre eux, on se sert de quelques propriétés de base. Il y a tout d'abord la masse moléculaire moyenne des polymères obtenus, dont le symbole est M_w . Ensuite, il y a la polydispersité, PDI, qui définit l'indice de polymolécularité. Ceci détermine si les molécules de polymère obtenues ont toutes une masse moléculaire semblable ou bien si elles sont très différentes. L'idéal est d'obtenir une polydispersité proche de 1.

La propriété la plus importante est l'activité, il est donc bien important de comprendre la signification de ce terme. Le terme "activité" a deux sens possibles, l'un qualitatif et l'autre quantitatif. Quand on parle d'activité au sens qualitatif, elle correspond à la capacité du complexe à convertir du monomère en oligomères ou en polymères. Elle est mise en évidence par des graphiques où l'on observe l'absorption (ou consommation) d'éthylène en fonction du temps, tels que ceux présentés aux figures 3.3 et 3.4. Le sens quantitatif de l'activité correspond à la quantité de polymère (polyéthylène dans notre cas) obtenu après un certain temps. L'unité de mesure est la masse de polyéthylène / [(unité de temps) (quantité de catalyseur utilisé) (pression d'éthylène utilisée)], soit $\text{KgPE} / \text{mol}(\text{Ni}) \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$. C'est ce qui permet de comparer les catalyseurs entre eux. Mentionnons qu'un composé peut être très actif mais avoir une activité mauvaise, ce qui se traduit par une grande consommation de monomère pour donner des oligomères plutôt que des polymères.

Voici les résultats obtenus pour tous les composés testés. Les conditions expérimentales sont : 6,7 μmol de catalyseur, 300 mL de toluène, $T^\circ = 40^\circ \text{C}$, $P = 75 \text{ psi}$ (5 atm) et une durée de polymérisation de 30 min.

Tableau VI Résultats obtenus pour les composés testés dans la polymérisation de l'éthylène

Composé	MAO /Ni	Masse de polymère obtenu	Mw	Mn	PDI Mw/Mn	Activité
		g	$\times 10^5$ g/mol	$\times 10^5$		$\text{KgPE} \cdot [\text{mol}(\text{Ni})]^{-1} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
PPh₃						
R1=CH ₃	400	0,1320				7,88
R1=CH(CH ₃) ₂	50	0,0097				0,580
	100	0,0310				1,85
	400	1,8596	3,75	1,58	2,37	111
	800	0,9857	4,73	2,24	2,12	29,4
R1=Si(CH ₃) ₃	400	0,1948				11,6
R1, R2=CH ₃	400	0,2680				16,0
R1, R3=CH ₃	400	0,1990				11,9
R2=Ph	400	0,1937				11,6
R1, R3=CH ₃ , R2=Ph	400	0,3432				20,5
PMe₃						
R1=CH ₃	400	1,0856	5,79	3,34	1,73	64,8
PCy₃						
R1=CH ₃	400	1,0331	4,58	2,41	1,89	61,7
R1, R2=CH ₃	100	0				0
R1=CH ₃ , R2=Ph	400	0				0

En général, nos composés sont assez actifs, la période d'induction étant toujours en bas de 3 minutes. Ils sont aussi stables, vu la lente décroissance de l'activité avec le temps. Ce qui diffère, c'est la quantité de polyéthylène obtenu et la masse moléculaire. Seuls deux polymères ont été analysés pour des composés avec la triphénylphosphine. Cela a donné comme résultat des masses moléculaires autour de 400 000, ce qui correspond à environ 14 000 unités d'éthylène. La polydispersité se situe autour de 2.

Le composé (1-iPr-Ind)Ni(PPh₃)Cl est de loin le meilleur catalyseur (en terme d'activité) parmi ceux testés. Les résultats obtenus à partir de ce composé serviront donc aux fins de comparaison avec les autres catalyseurs rapportés dans la littérature. Les substituants en position 1 semblent avoir un effet sur la polymérisation. Le fait de substituer le méthyle par un triméthylsilyle à cette position n'augmente l'activité que par un facteur de 1,5, tandis que l'isopropyle l'augmente par un facteur de 14. Pour ce qui est du reste des composés, il n'y a pas de différences majeures.

Il y a quelques résultats surprenants, le premier étant obtenu avec le composé [(1,3-Me₂-2-Ph)Ind]Ni(PPh₃)Cl. Il n'a qu'une activité deux fois et demie plus élevée que le composé avec un seul méthyle, mais il est de loin beaucoup plus actif. C'est le composé qui a consommé le plus d'éthylène, même qu'il a dépassé la limite détectable. Le composé (1,2-Me₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl quant à lui ne démontre qu'une consommation très faible de monomère, mais il y a quand même obtention de polymère. Un autre fait étrange survient avec le (1,3-Me₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl, il

amène une hausse de consommation d'éthylène après 18 minutes environ. Les raisons de ce comportement nous sont inconnues.

Pour ce qui est des composés avec d'autres phosphines, les résultats sont assez surprenants. Voici le graphique de la consommation d'éthylène :

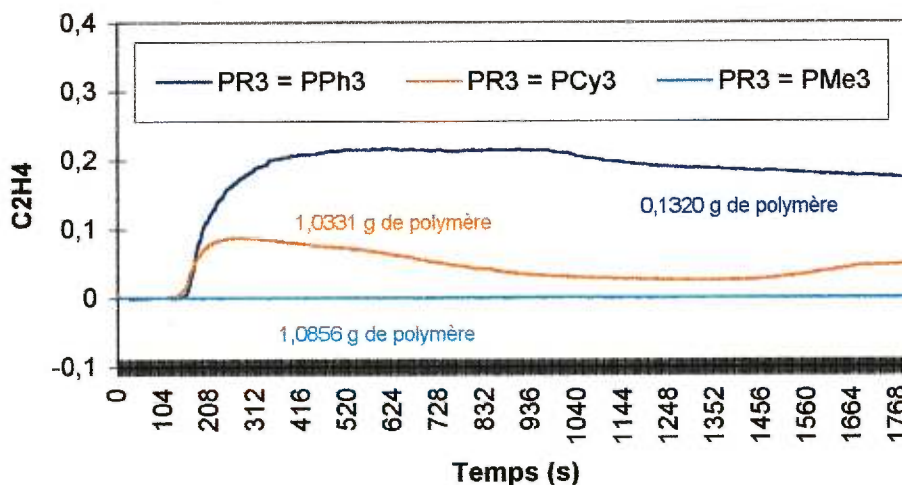


Figure 3.5 Graphique de consommation d'éthylène pour des composés avec différentes phosphines

En ne se fiant qu'à ce dernier graphique, on devait s'attendre à ce que les composés (1-Me-Ind)Ni(PCy₃)Cl et (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)Cl ne donnent que très peu de polymère, et surtout beaucoup moins que le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl. Mais le résultat fut tout autre : ce sont les deux composés avec PMe₃ et PCy₃ qui ont donné le plus de polymère. Leur activité calculée fut même très bonne. De plus, les polymères obtenus ont une masse molaire très élevée dans les deux cas, $5,79 \times 10^5$ g/mol pour PMe₃ et $4,58 \times 10^5$ g/mol pour PCy₃. Il est surprenant que ce soit le composé avec PMe₃ qui ait donné les meilleurs résultats, car il ne démontrait aucune consommation d'éthylène.

Autre résultat surprenant, le composé $(1,2\text{-Me}_2\text{-Ind})\text{Ni}(\text{PCy}_3)\text{Cl}$ n'a donné aucun polymère, tandis que son composé homologue avec PPh_3 a donné des polymères avec une activité de 16,000 KgPE/mol hr atm. Ceci démontre que de substituer PPh_3 par PCy_3 dans tous les complexes n'améliore pas l'activité.

La spectrométrie de masse nous a permis d'observer la présence d'un oligomère dans nos échantillons. Le spectre correspondant à la polymérisation effectuée avec le composé $(1\text{-Me}_3\text{Si-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ est présenté à la page suivante. Les spectres ont été enregistrés lors des chromatographies gazeuses des échantillons, c'est ce que l'on appelle communément une expérience GC-MS.

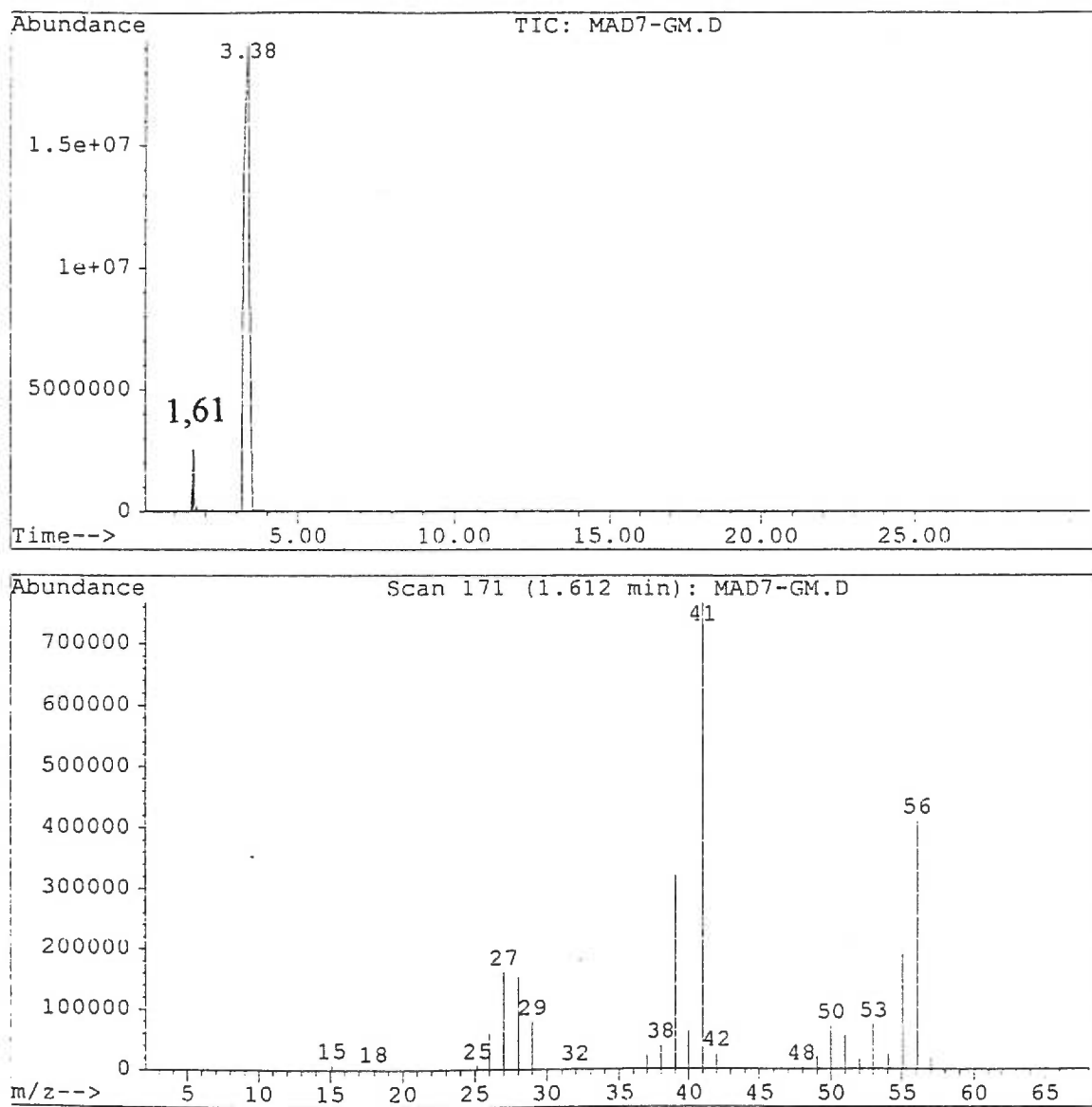


Figure 3.6 Exemple d'un spectrogramme de masse obtenu

Sur le chromatogramme, le pic à 3,38 min correspond au toluène. Le second pic, que l'on retrouve sur tous les autres spectres à 1,6 min, est celui du 1-butène ($M = 56 \text{ g/mol}$). On peut attribuer facilement ses deux pics majoritaires de 56 et de 41 du spectre de masse. Le premier est le butène perdant un électron ($m/z = 56$). Le second est un cation allylique, obtenu par la perte d'un groupement méthyle radicalaire ($m/z = 56 - 15 = 41$). Le schéma suivant³⁷ démontre l'origine de ces deux signaux :

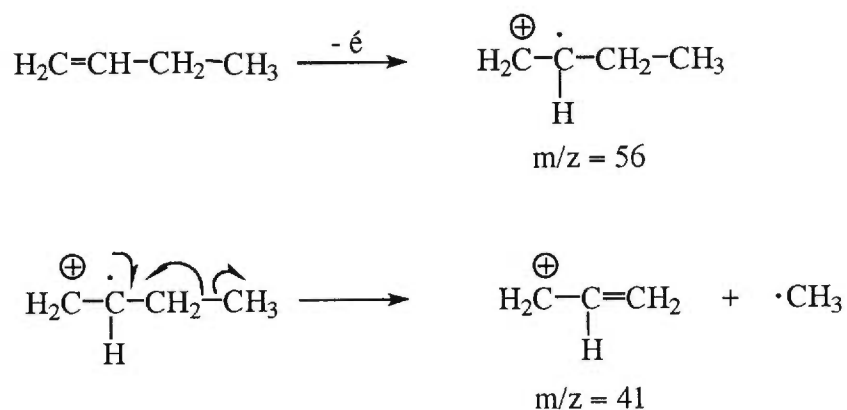


Schéma 3.2 Espèces donnant les signaux principaux en spectrométrie de masse

Ce résultat est assez surprenant, car dans tous les cas où il y a polymérisation de l'éthylène, on retrouve du butène mais aucun autre oligomère. On peut expliquer ce résultat par la présence de deux espèces catalytiques, une dimérisant l'éthylène et l'autre polymérisant l'éthylène. De plus, la proportion de butène contenue dans chaque échantillon est minime et très semblable d'un échantillon à l'autre. Il a été mentionné dans l'historique que le composé

(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl dimérise l'éthylène en présence de AgBF₄. Dans ce cas précis, l'espèce catalytique est sans aucun doute le cation (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)⁺. Il y a donc de fortes raisons de croire qu'une minime partie de nos composés, en présence de MAO, donnerait aussi ce cation qui serait responsable de la formation du butène.

3.3.1 COMPARAISON DES RÉSULTATS

Voici les composés qui ont été choisis pour comparer leur activité catalytique dans la polymérisation de l'éthylène, avec celle de notre composé (1-iPr-Ind)Ni(PPh₃)Cl. Ils ont été choisis en sorte qu'il y ait un catalyseur de chaque classe présentée au début de la section 3.3. Les résultats et l'activité catalytique sont présentés dans le tableau VII.

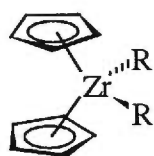
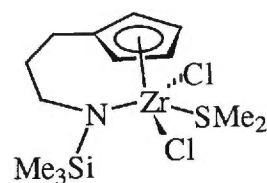
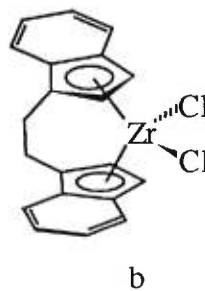
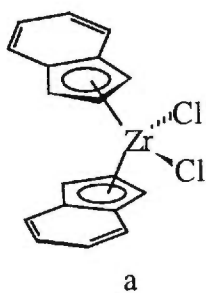
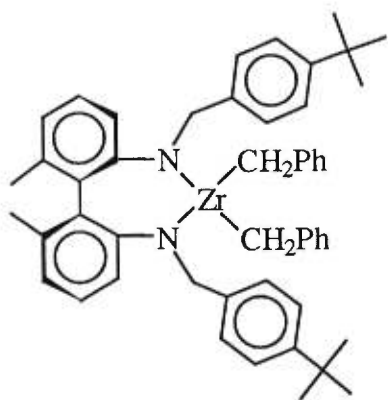
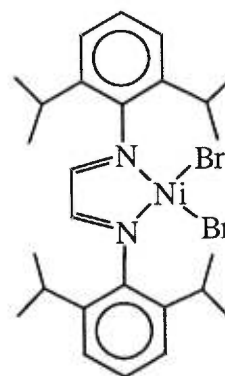
Composé de Kaminsky³⁸Composé de Green³⁹Composés de Collins⁴⁰Composé de Cloke⁴¹Composé de Brookhart⁴²

Figure 3.7 Structure des composés choisis dans la littérature pour comparer l'activité catalytique

Tableau VII Comparaison des résultats de polymérisation de l'éthylène pour différents composés choisis

Composé	Quantité	Ratio MAO	Mw	PDI	Activité
	μmol		g/mol		$\text{KgPE} \times (\text{mol h atm})^{-1}$
Kaminsky					
R = Cl	0,03	160 000	~ 200 000		292 320
R = Me	0,1	50 000			95 000
Green		1000			90
Collins a	3,5	2000	570 000	2,3	18 600
Collins b	3,5	2000	336 000	2,3	13 300
Cloke	20	3130			13
Brookhart	1,7	1000	76 000	2,5	11 000
Nous	6,7	400	375 000	2,4	110

Le composé Cp_2ZrCl_2 de Kaminsky est sans aucun doute le plus actif et aussi le plus connu. C'est surtout ce composé qui est à l'origine de la recherche de nouveaux catalyseurs organométalliques pour la polymérisation de l'éthylène, et aussi de l'utilisation du MAO comme initiateur. Ce qui est surprenant, c'est la très faible quantité de catalyseur nécessaire (100 fois moins que les autres catalyseurs), mais aussi l'énorme quantité de MAO utilisée (100 fois plus que les autres). La principale lacune dans le cas du composé de Kaminsky est que les polymères obtenus ne sont pas très longs, n'ayant qu'à peu près 200 000 comme Mw.

Green a démontré que l'utilisation d'un composé avec un seul cyclopentadiényle, relié avec un amide coordonné, diminue très considérablement l'activité. Collins a quant à lui démontré que l'utilisation de l'indényle au lieu du

cyclopentadiényle n'améliore pas l'activité. Le composé ansa correspondant diminue et l'activité du composé et le poids moléculaire du polymère obtenu. L'utilisation de ligands amides plutôt que le cyclopentadiényle, dans le cas de Cloke, ne démontre pas non plus d'améliorations. On peut donc généraliser que dans le cas du zirconium, les composés non-métallocènes sont moins efficaces que les métallocènes.

Brookhart a réussi à obtenir une excellente activité avec un tout nouveau système. Il a utilisé un métal de droite, le nickel, et des ligands imines. Le problème est que les polymères obtenus ne sont pas très longs. Nos composés, par contre, donnent de bons polymères, mais l'activité obtenue est faible. Il est important de mentionner que les résultats obtenus jusqu'ici sont préliminaires, ils n'ont pas été optimisés. L'effet de la température et de la pression d'éthylène utilisée n'a pas été étudié.

3.4 MÉCANISME

Une fois la polymérisation obtenue, il reste à déterminer le mécanisme et l'espèce catalytique. Pour ce qui est du composé Cp_2ZrR_2 , l'espèce proposée est le cation Cp_2ZrR^+ . Ce n'est que 11 ans après la découverte du composé de Kaminsky, que la structure exacte de l'espèce catalytique semble avoir été découverte. C'est Tobin J. Marks qui a réussi à isoler et caractériser le composé suivant, obtenu par réaction du Cp_2ZrMe_2 avec $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ⁴³ :

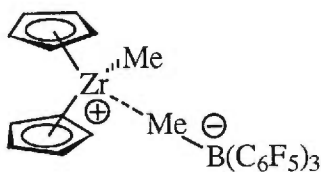


Figure 3.8 Structure du composé $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+ [\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ isolé par Marks

Marks a bien sûr essayé la polymérisation de l'éthylène avec ce composé, et il a obtenu des polymères ayant un M_w de $1,24 \times 10^5$ g/mol et une activité de $4,50 \times 10^3$ KgPE/(mol h atm). Les résultats obtenus par Kaminsky sont meilleurs [$M_w = 2,00 \times 10^5$ g/mol, activité = $1,00 \times 10^5$ KgPE/(mol h atm)], mais dans son cas le MAO remplace $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. L'innovation importante apportée par Marks est la polymérisation de l'éthylène en l'absence d'activateur, ce qui minimise les coûts, les sous-produits et le temps de la polymérisation.

De notre côté, il fallait déterminer si l'indényle joue un rôle dans la polymérisation, c'est-à-dire s'il fait partie de l'espèce catalytique. Malheureusement, nous ignorons toujours la nature de l'espèce catalytique et le mécanisme de la polymérisation, mais voici quand même deux propositions. Celles-ci sont présentées à la page suivante. Selon la première proposition, l'indényle ne joue pas un rôle important. Ses substituants n'auront donc pas d'effets sur la polymérisation. Le MAO n'est qu'un initiateur dans ce cas-ci. Selon l'autre proposition, l'encombrement stérique des substituants sur l'indène pourrait influencer la polymérisation. Dans ce dernier cas, le MAO joue le rôle d'un cocatalyseur.

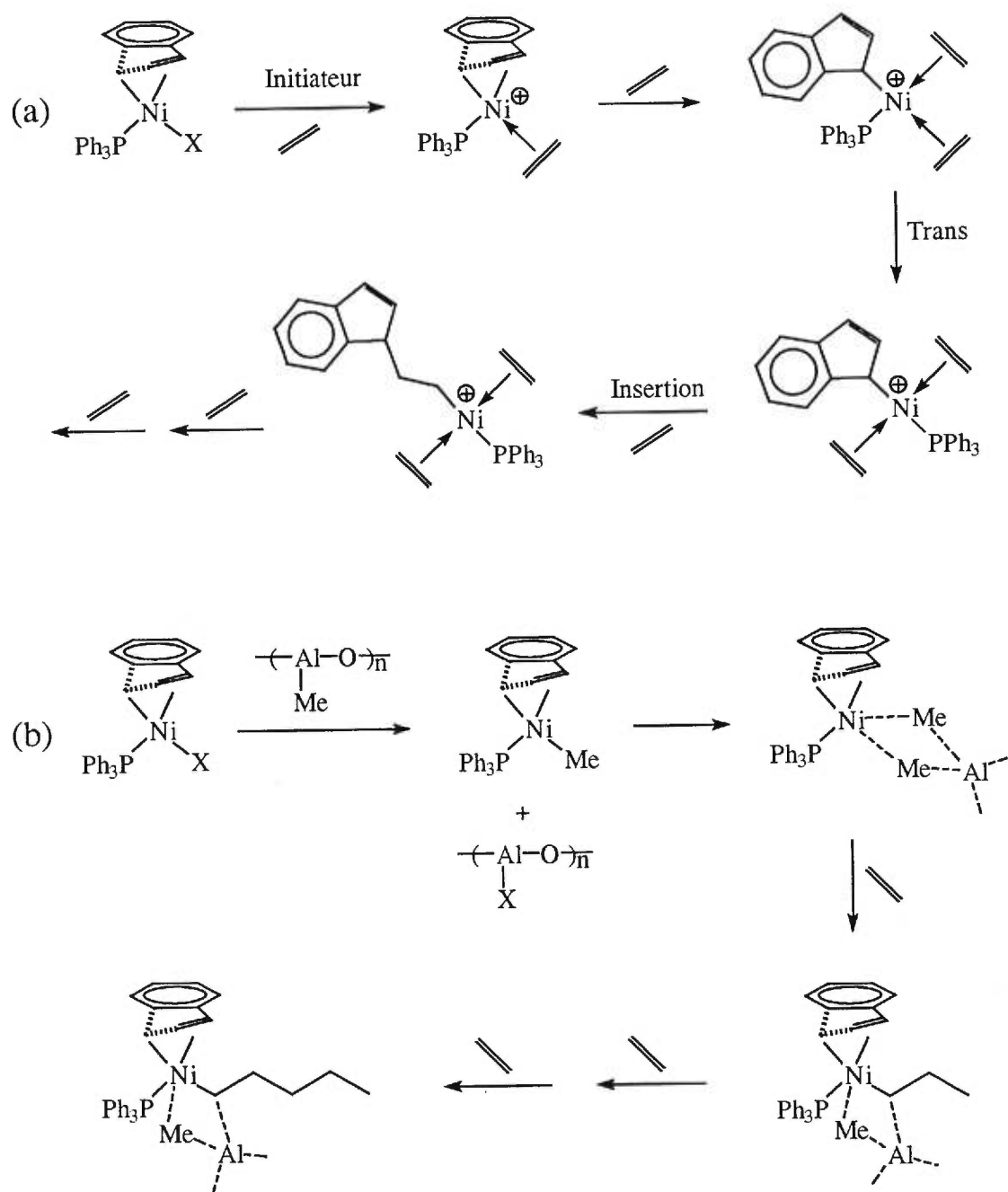


Schéma 3.3 Deux mécanismes plausibles pour notre système

D'après les résultats obtenus, on peut clairement supposer que les substituants sur l'indényle ont un rôle important. Sinon, l'activité et les polymères obtenus auraient été similaires peu importe le composé utilisé. Mais étant donné la trop grande diversité des composés testés, on ne peut établir exactement le rôle de cet encombrement stérique des substituants de l'indényle sur la polymérisation de l'éthylène. Le deuxième mécanisme suggéré semble donc être le plus probable, appuyant ce qui vient d'être énoncé.

3.5 CONCLUSION

Jusqu'à présent, nos résultats démontrent que nos composés donnent de bons résultats dans la polymérisation de l'éthylène. Nous avons démontré que l'indényle y joue un rôle important et que l'on doit continuer à synthétiser d'autres ligands indényles. L'absence des composés (1-Et-Ind)Ni(PPh₃)Cl et (1-*t*-Bu-Ind)Ni(PPh₃)Cl lors des essais de polymérisation, tout comme l'absence d'indényle avec des groupements électroattracteurs à la position 1, ne nous permet pas encore de bien définir l'influence du substituant à cette position. Finalement, il faudra tester le composé alkylé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Me en présence de MAO. Cela devrait nous aider à déterminer le mécanisme de polymérisation ainsi que l'espèce catalytique.

Il reste beaucoup d'expériences à effectuer, mais au moins nous savons que la polymérisation de l'éthylène est maintenant un projet concret que l'on doit continuer à explorer. L'obtention d'un catalyseur efficace industriellement est donc un objectif possible dans notre cas.

CHAPITRE 4

LIGANDS DONNEURS π

4.1 HALOGÉNURES

4.1.1 GÉNÉRALITÉS

Les différents halogénures sont : le fluorure, le chlorure, le bromure, l'iodure et l'astature. Ils font partie des composantes chimiques les plus électronégatives. Ce sont des ligands anioniques du type X^- , mais le fait qu'ils aient d'autres paires d'électrons libres complique la situation. La participation ou non d'une de ces paires libres dans la liaison métal-halogénure est encore ambiguë. Les différents chercheurs ne s'entendent pas tous sur leur capacité de donation π .

Pour analyser l'effet de l'halogénure sur la structure de nos complexes, nous allons comparer les différents spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H . Il n'existe pas vraiment de règles spécifiques pour les déplacements chimiques en RMN phosphore, comme il en existe en RMN proton. En RMN proton, l'échelle de déplacement chimique s'étend généralement de 0 à 10 ppm, tandis qu'en RMN phosphore elle peut s'étendre de -100 ppm jusqu'à +200 ppm (pour PR_3). C'est donc plus difficile d'établir des règles spécifiques. Pour expliquer ce qui se produit en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, nous utiliserons des notions un peu plus empiriques, basées sur l'ensemble des résultats expérimentaux de notre groupe de recherche.

Dans ce chapitre, le chlore, le brome et l'iode seront traités dans une même section, tandis que le fluor sera considéré à part étant donné ses propriétés uniques.

Il est le plus électronégatif des halogènes, en fait c'est l'atome le plus électronégatif du tableau périodique. Il ne sera pas question de l'astate puisqu'il est très peu utilisé, principalement à cause de sa radioactivité.

4.1.2 CHLORE, BROME, IODE

Il y a des différences notables au point de vue structural dans les produits (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)X selon l'halogénure qui est utilisé. Les tableaux XVII et XVIII donnent les données spectroscopiques RMN ³¹P{¹H} et ¹H des composés chloré, bromé et iodé. Pour mieux visualiser l'effet de l'halogénure dans le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)X, les spectres RMN ¹H des composés chloré, bromé et iodé sont présentés à la page suivante. On remarque qu'en RMN ¹H (C₆D₆), le signal correspondant au proton H3 varie de 3,38 à 3,55 à 3,86 ppm selon l'ordre Cl, Br, I. En RMN ³¹P{¹H} (C₆D₆), le signal du phosphore varie de 31,2 à 33,9 à 38,6 ppm selon le même ordre.

On peut rationaliser les résultats obtenus en RMN ¹H par la notion de l'influence trans, qui se définit comme étant l'aptitude d'un ligand à affaiblir le lien en position trans à lui-même.⁴⁴ À noter que la notion de l'influence trans n'est habituellement employée que pour les complexes plans carrés d⁸, et qu'elle s'évalue par la force de la donation σ . Selon des études antérieures, l'influence trans va comme suit⁴⁴ : R₃Si⁻ > H⁻ \approx CH₃⁻ \approx CN⁻ \approx oléfines, CO > PR₃ \approx NO₂⁻ \approx I⁻ \approx SCN⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > RNH₂ \approx NH₃ > OH⁻ > NO₃⁻ \approx H₂O. Il ne faut pas confondre avec l'effet trans, qui est l'effet d'un ligand (dans une réaction de substitution) sur la vitesse de remplacement du groupement qui est en position trans à lui-même.⁴⁴

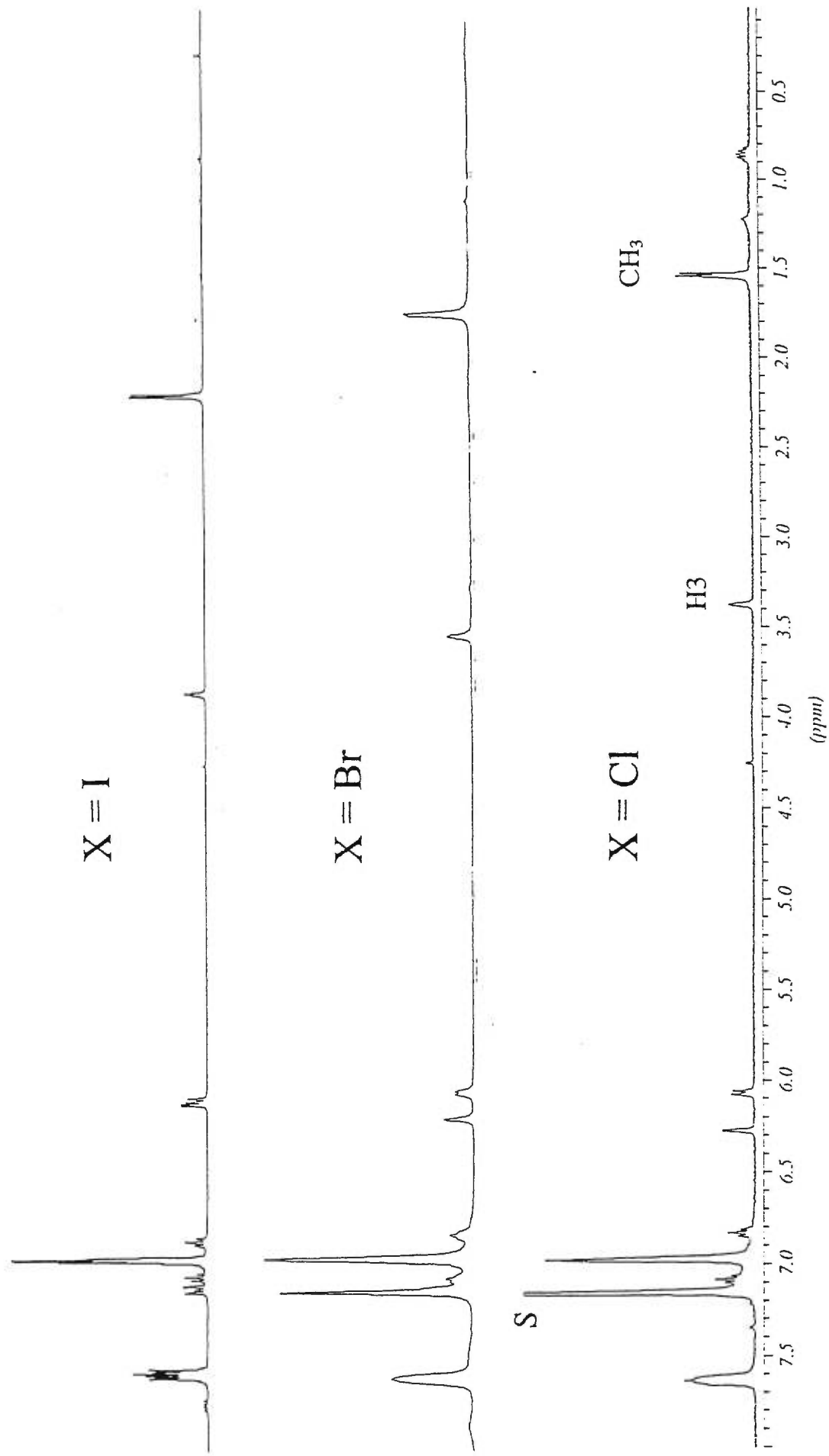


Figure 4.1 Spectres RMN ^1H (C_6D_6) des dérivés chloré, bromé et iodé du complexe $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$

L'influence trans augmente donc selon l'ordre $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, c'est-à-dire que l'iode est le meilleur donneur σ des trois et c'est celui qui va affaiblir le plus le lien trans à lui-même. C'est ce qui est observé : le déplacement chimique du H3 se retrouve à plus bas champ dans le cas de l'iode, soit 3,86 ppm, comparativement à 3,55 ppm pour le Br et 3,38 ppm pour le Cl. La raison de ceci est que le lien Ni-C3 est plus affaibli en présence de l'iode. Le caractère sp^3 du C3 diminue (devient plus sp^2) et l'hydrogène sur celui-ci (H3) devient plus allylique. Ceci est d'ailleurs bien plus évident dans le cas du composé méthylé (donneur σ très fort), où le signal du H3 est à 4,17 ppm.

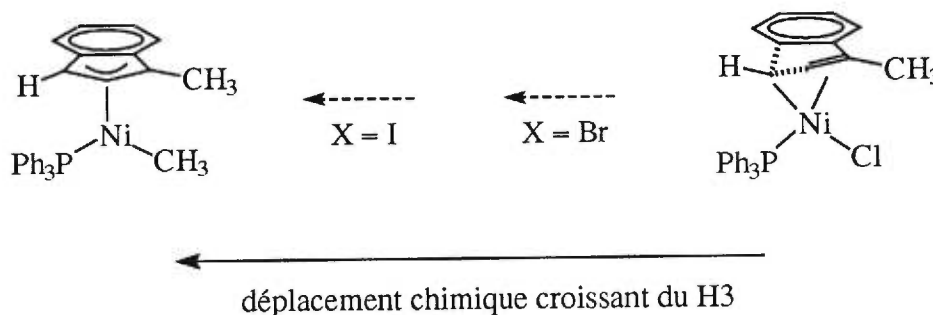


Figure 4.2 Coordination de l'indényle selon le ligand X

C'est un peu plus difficile d'expliquer les causes de la variation des déplacements chimiques du phosphore. Prenons le cas de la triphénylphosphine libre (PPh_3), son signal (CDCl_3) est à $-4,6$ ppm et à $29,5$ ppm lorsque oxydée (OPPh_3). Lorsque coordonnée dans nos composés, son signal passe de $31,2$ à $33,9$ puis à $38,6$ ppm pour les dérivés Cl, Br et I respectivement. Si on compare le déplacement chimique de la phosphine à la donation π du ligand, on remarque que

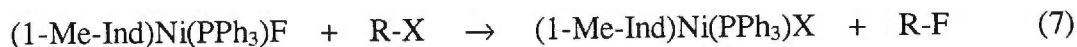
le signal est à plus bas champ lorsque cette dernière est plus faible. Voici notre hypothèse : parce que l'iode est un moins bon donneur π que le chlore, la phosphine peut se coordonner plus fortement au Ni. Son signal sera donc à plus bas champ. C'est également ce qui est observé avec le dérivé méthylé, qui ne peut faire de donation π et dont le signal phosphore se retrouve à 48,1 ppm. Notre hypothèse se résume donc ainsi : plus une phosphine est fortement coordonnée, plus elle se retrouvera à bas champ.

Du point de vue réactivité, il est connu qu'il peut y avoir échange d'halogénures avec les complexes organométalliques.⁴⁵ Dans notre cas, le composé chloré réagit en présence de PhCH_2Br pour donner le dérivé bromé, et avec MeI ou NaI pour donner le dérivé iodé. Le composé bromé se convertit aussi en dérivé iodé en présence de MeI . Il est par contre impossible de revenir vers un halogénure de poids inférieur : ni le composé bromé, ni le composé iodé ne se convertit en présence de 1,2-dichloroéthane. Finalement, il a été observé que dans la synthèse du composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{maléimidato})$, le $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ se convertit plus rapidement que le $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{I}$. Nous utilisons donc le dérivé chlorure pour toutes nos réactions.

4.1.3 FLUOR

Le but visé dans l'obtention du complexe fluoré, $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{F}$, est bien sûr l'étude de sa réactivité, spécialement dans la fluoration de composés organiques. Car selon ce qui a été observé pour l'échange d'halogénures entre eux, il serait pensable que l'on puisse facilement fluorer des composés organiques. En

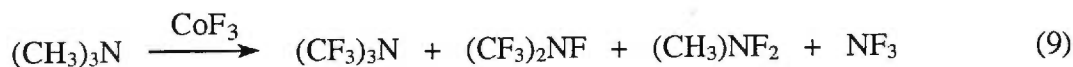
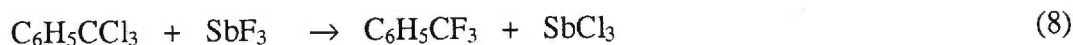
présence de R-X (X= Cl, Br ou I), le composé fluoré (Ni-F) se convertirait en (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)X (X= Cl, Br ou I) et l'on aurait alors R-F :



Cette méthode serait très sécuritaire et très facile comparativement à celles mentionnées plus bas. En effet, il n'existe pas beaucoup de méthodes de fluoration de composés organiques, et celles qui existent ne sont pas toujours très pratiques.

En général, on peut utiliser :

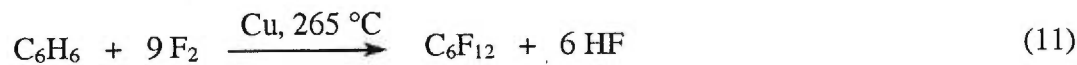
- des fluorures métalliques (CoF₃, SbF₃, AsF₅)⁴⁵



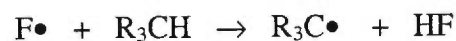
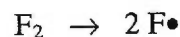
- l'acide fluorhydrique⁴⁶



- le fluor⁴⁶ (très dangereux)



- le fluor radicalaire⁴⁷ (très dangereux aussi)



Les composés organiques fluorés possèdent certaines propriétés chimiques particulières, provenant du fait que le fluor est très électronégatif. Le CF_3COOH est un acide plus fort ($\text{pK}_a = 0,5$) que le CH_3COOH ($\text{pK}_a = 4,8$).⁴⁸ Les composés $(\text{CF}_3)_3\text{N}$ et NF_3 ne sont pas du tout basiques contrairement à leurs analogues $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ et NH_3 .⁴⁹ Les liens C-F sont très forts (486 KJ/mol) et ne peuvent être facilement brisés, comparativement aux liens C-H et C-Cl, qui sont respectivement de 415 et de 332 KJ/mol.⁵⁰ C'est d'ailleurs pour cette raison que les chlorofluorocarbones étaient utilisés comme réfrigérants, vu qu'ils étaient non-toxiques et surtout très inertes (très stables). Le fluor est aussi très utilisé en médecine, la chimie médicinale l'utilise souvent pour modifier les propriétés d'une drogue. Le fait de changer un hydrogène par un fluor affecte peu l'effet stérique d'une molécule, par contre il augmente la lipophilicité, les interactions polaires et les liaisons hydrogène de cette molécule.⁵¹

Il existe beaucoup de complexes fluorés des métaux de transition, mais très peu ont été complètement caractérisés.⁵² Nous avons trouvé la structure cristallographique de seulement deux composés organométalliques fluorés (avec des métaux de la droite) dans la littérature récente. Un de ces composés vient du groupe de Vladimir V. Grushin : il s'agit du composé $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{R})\text{F}$, où R= phényle et méthyle.⁵³ Il peut être obtenu de deux façons différentes, soit en sonifiant ensemble $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{R})\text{I}$ et AgF , soit en faisant réagir le dimère $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}_2\text{R}_2(\mu\text{-OH})_2]$ avec $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$. Les auteurs mentionnent que le fait d'utiliser un solvant polaire (tel que méthanol) qui permet de dissoudre AgF ne donne aucun bon résultat, alors que la réaction se fait en utilisant le benzène.

L'autre composé est un complexe de platine, $[(\text{CH}_3)_3\text{PtF}]_4$, qui a été obtenu par le groupe de Lorberth.⁵⁴ Ce produit est obtenu à partir du $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$ et en utilisant XeF_2 comme source de fluorure. Ce qui est surprenant, c'est que dans les deux cas le dérivé fluoré est incolore.

Plusieurs tentatives de synthèse d'un complexe nickel-fluorure ont été faites, mais aucune n'a donné de bons résultats. La conversion d'un halogénure à l'aide d'un sel de fluorure a d'abord été tentée, mais aucun des composés (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)X (X=Cl, Br, I) n'a réagi avec CsF ou NaF dans C₆D₆. Ces résultats ne sont pas surprenants, car selon ce qui a été mentionné plus haut, il n'est pas possible dans notre système de convertir un halogénure en un autre de poids inférieur. De plus, s'il y avait eu conversion en fluorure à partir du complexe Ni-Cl et NaF, il y aurait alors eu formation de NaCl, qui lui pourrait reconverter le complexe Ni-F en complexe Ni-Cl. Il a donc fallu essayer avec d'autres composés, tels le (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)maléimidato. En présence de LiF ou de HF dans C₆D₆, le composé maléimidato se convertit en le composé cationique (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)₂⁺. Mais en présence de LiCl, LiBr ou de LiI, il y a conversion en l'halogénure correspondant.

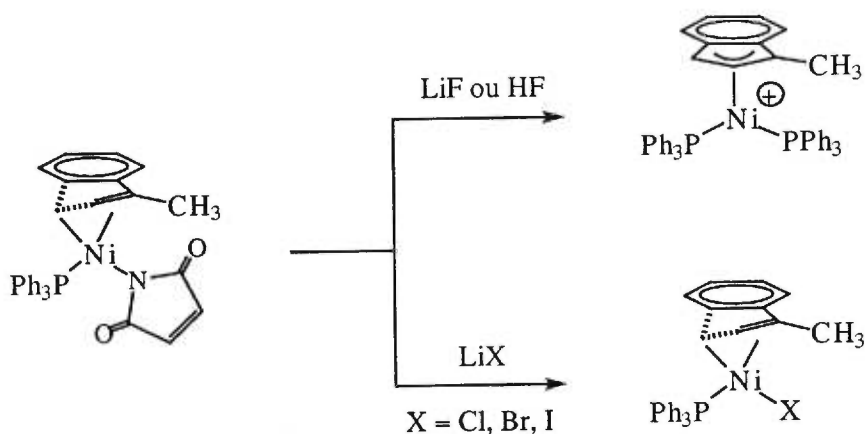


Schéma 4.1 Tentative de formation du composé fluoré à partir du dérivé maléimidato

Un autre composé utilisé est le dérivé méthylique, soit le (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)CH₃. Au départ, il n'y a aucune réaction entre ce composé et HF, tandis que 24 heures plus tard il y a apparition du dérivé chlorure (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl. On suppose qu'il y avait présence de LiCl dans notre composé de départ.

Après ces tentatives infructueuses, une modification de notre système s'imposait. La triphénylphosphine (PPh₃) du complexe (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)CH₃ a été remplacée par d'autres phosphines, soit la tributylphosphine (PBu₃), la tricyclohexylphosphine (PCy₃), la triméthylphosphine (PMe₃) ainsi qu'une phosphine fluorée P[(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₃. Ces quatre nouveaux composés en présence de HF dans C₆D₆ n'ont donné aucun bon résultat. Mais contrairement au composé avec PPh₃, il y avait réaction, c'est-à-dire que le signal du composé méthylique disparaissait au bout de 5 minutes et qu'il y avait apparition de nouveaux

signaux en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Par contre, aucun des nouveaux signaux ne correspondait au produit voulu qui aurait donné un doublet en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, dû au couplage ^2J qu'il y aurait entre la phosphine et le fluor.

La section suivante porte sur un autre type de ligand X^- , soit les imidatos $\text{N}[\text{C}(\text{O})\text{R}]_2$. Tout comme les halogénures, l'azote possède une autre paire d'électrons libre. Ce type de ligand est donc susceptible de faire de la donation π . Une seule conclusion pour les ligands halogénures et imidatos sera présentée à la toute fin de ce chapitre, plutôt qu'une conclusion pour chacun des ligands.

4.2 IMIDATOS

4.2.1 GÉNÉRALITÉS

Il y a deux buts principaux dans l'obtention de ce type de complexe, un étant la synthèse de complexe imidatos stables, et l'autre la formation de liens C-N promue par ces complexes. Il est plutôt rare de trouver des articles qui font mention d'amination à partir de complexe amido.⁵⁵ Les exemples d'amination se font surtout de façon catalytique, le complexe amido est un intermédiaire dans le cycle catalytique et n'est pas isolé. John F. Hartwig a travaillé beaucoup sur ce sujet.⁵⁶ Il arrive à aminer un halogénure d'aryle avec un complexe de palladium comme catalyseur, sa source d'amide étant le $\text{Bu}_3\text{Sn-NR}_2$.

Tous les auteurs s'entendent sur la difficulté de synthèse de complexes amido monomériques. Par exemple, Boncella⁵⁵ dit que la présence de substituants qui peuvent réduire la donation π est essentielle pour stabiliser la forme monomérique. Selon la structure du complexe $\text{trans-(PMe}_3)_2\text{Pd(Ph)[N(H)Ph]}$, la distance Pd-N est de 2,116(13) Å, tandis que la distance entre l'azote et le carbone du groupement phényle est plutôt courte (1,32(2) Å), ce qui expliquerait la stabilité du monomère. La stratégie de Roundhill⁵⁷ pour stabiliser la forme monomérique est d'utiliser un ligand donneur σ fort en position trans de l'amide et d'utiliser des phosphines pour bloquer la position cis. Les complexes obtenus sont de type $\text{PtR'-(NH}_2\text{)(PR}_3\text{)}_2$, où $\text{R}'=\text{CH}_3$ ou H, et $\text{PR}_3=\text{PPh}_3$, PEt_3 ou PMePh_2 . Leung⁵⁸ a quant à lui utilisé le groupement électroattracteur sulfonyle pour obtenir des complexes amido de ruthénium, de type $\text{(PPh}_3\text{)}_2\text{(Et}_2\text{dtc)Ru(CO)(NHSO}_2\text{Ar)}$. Dans

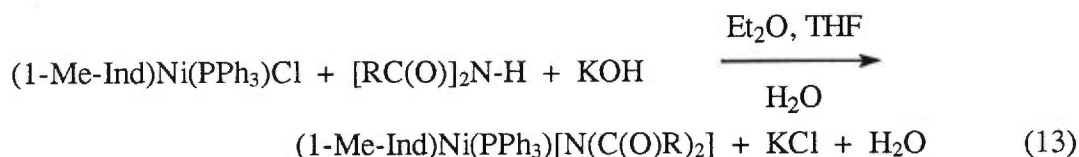
son complexe, où Ar est (2,4,6-*i*Pr₃)C₆H₂, la distance Ru-N est de 2,21(1) Å, tandis que la distance N-S est de 1,57(1) Å, ce qui donne un caractère semblable à une double liaison entre le soufre et l'azote.

4.2.2 HISTORIQUE

Le même problème s'est présenté dans notre laboratoire. Isabelle Dubuc, une ancienne étudiante à la maîtrise dans notre groupe de recherche, a essayé plusieurs amidos mais ceux-ci ne se coordonnaient pas au nickel. Les seuls complexes obtenus sont avec des ligands de types imidatos, c'est-à-dire du type N[C(O)R]₂. La présence des groupements carbonyles était essentielle pour la coordination au nickel, réduisant alors la donation π de l'azote vers le nickel.¹⁸ Tout comme Boncella⁵⁵, nous croyons que le problème dans la synthèse de ces complexes provenait de la présence de l'ion chlorure dans le complexe de départ, ainsi que du contre-ion de l'amide. L'emploi du lithium n'a jamais donné de bons résultats dans notre cas, le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(phtalimidato) a été obtenu avec le potassium comme contre-ion du phtalimide. De là est venue l'idée d'essayer la synthèse en présence d'eau et avec KOH comme base. Il n'y a pas de lithium et le KCl formé lors de la synthèse se retrouve dans la phase aqueuse, gênant moins la formation du complexe dans la phase organique.

4.2.3 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

Les composés maléimidato, succinimidato et 4,5-dichlorophthalimidato ont été obtenus selon la réaction suivante :



Le rendement obtenu pour ces trois complexes est de 40% environ. L'utilisation d'une phase aqueuse peut expliquer en partie ce faible rendement. Une partie du produit peut être perdue lors de l'extraction de la phase organique, lors du séchage de cette phase avec MgSO_4 , ainsi que dans l'étape de recristallisation. De plus, dans le cas du complexe maléimidato, il y avait toujours formation d'un produit secondaire qui comportait une phosphine, car on avait un signal à 12 ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. La séparation de ce produit ajoutait une étape de plus avant la recristallisation. La caractérisation de ce produit est présentée à la section 4.2.4.

Tout comme Leung, nous avons essayé d'utiliser un groupement sulfonyle très électroattracteur, soit le $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, pour diminuer la donation π . Dans notre cas, nous obtenons le composé cationique $[1\text{-Me-IndNi}(\text{PPh}_3)_2]^+ (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. Ce cation a déjà été obtenu et caractérisé par notre groupe⁵⁹ (avec BF_4^- comme anion). Ce ligand sulfonyle est tellement peu coordonnant qu'il se retrouve comme contre ion. Le groupement électroattracteur doit donc être assez fort pour empêcher un

peu la donation π , mais pas trop fort pour ne pas empêcher la coordination de l'amide au nickel.

La caractérisation complète des complexes obtenus est décrite dans le chapitre 5. On y retrouve les données des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et ^1H , ainsi que les données des spectres IR.

Pour ce qui est des spectres infrarouges, la seule bande importante et significative est celle que l'on retrouve vers 1650 cm^{-1} . Elle correspond à la bande de valence $\text{C}=\text{O}$ caractéristique des carbonyles dans les imides. Dans les imides non coordonnés à un métal, cette bande se retrouve généralement à une fréquence plus élevée. Par exemple, dans le phtalimide cette bande se retrouve à 1745 cm^{-1} , tandis que lorsque coordonné au métal, elle est à 1654 cm^{-1} .

Les spectres RMN (CDCl_3) des quatre composés sont très semblables, que ce soit en phosphore, proton ou carbone. Le signal de la triphénylphosphine se retrouve autour de $35,0\text{ ppm}$. On peut donc déduire que les ligands imidatos se comportent un peu comme un ligand bromure ($33,9\text{ ppm}$), c'est-à-dire que la force de la donation π est semblable à celle du bromure. En carbone, le signal des carbonyles varie un peu d'un composé à l'autre : celui du composé succinimidato est le plus déblindé à $189,1\text{ ppm}$, tandis que celui du 4,5-dichlorophtalimidato est à $177,8\text{ ppm}$. Pour le reste il n'y a pas de différences majeures.

4.2.4 CARACTÉRISATION DU PRODUIT SECONDAIRE DANS LA SYNTHÈSE DU COMPLEXE MALÉIMIDATO

Il a fallu beaucoup de temps avant de pouvoir isoler et caractériser le produit qui donnait le signal à 12 ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. C'est lors d'une extraction du composé maléimidato avec l'éther qu'est apparu un produit insoluble, de couleur beige et dont le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ne donnait que le signal de 12 ppm. Le spectre RMN proton ne montrait que des signaux aromatiques ainsi qu'un signal à 3,01 ppm. Ce spectre simple, ainsi que la couleur du composé mettait en doute la présence de l'indényle et du nickel dans ce composé. Des cristaux ont été obtenus mais l'étude cristallographique a révélé la présence de maléimide lié par pont hydrogène à l'oxyde de triphénylphosphine. Ceci n'était pas le composé attendu, car nous avons par la suite fait réagir le maléimide avec OPPh_3 et le produit ne donnait pas de signal à 12 ppm. Soit que le cristal choisi ne correspondait pas à l'inconnu mais plutôt à une espèce minoritaire de l'échantillon, ou encore que le produit s'est décomposé avant l'étude cristallographique. Nous avons donc essayé une réaction avec PPh_3 et le maléimide et le produit attendu a alors été obtenu. Nous avons déterminé (suite à une discussion avec le professeur Richard Giasson) que le composé inconnu est un ylure de phosphonium, qui était formé comme le démontre le schéma de la page suivante. La quantité de ce produit secondaire dépendait donc des excès de maléimide et de triphénylphosphine utilisés.

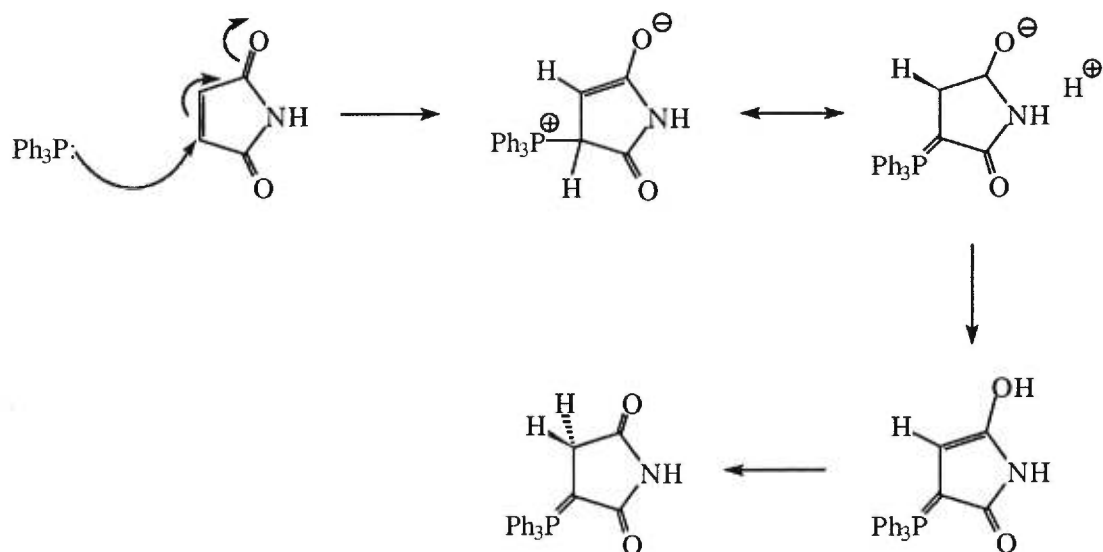


Schéma 4.2 Mécanisme de formation de l'ylure de phosphonium

4.2.5 DÉTERMINATION DE LA BARRIÈRE DE ROTATION Ni-N

Avec le complexe maléimidato, nous avons effectué une expérience RMN avec variation de température, pour déterminer la barrière de rotation autour du lien Ni-N. Tel que montré par le spectre RMN ^1H pris à la température de la pièce (figure 4.3), il n'y a qu'un seul signal pour les deux protons du maléimide (5,95 ppm). La rotation du maléimide est donc assez rapide pour que ses protons soient équivalents.

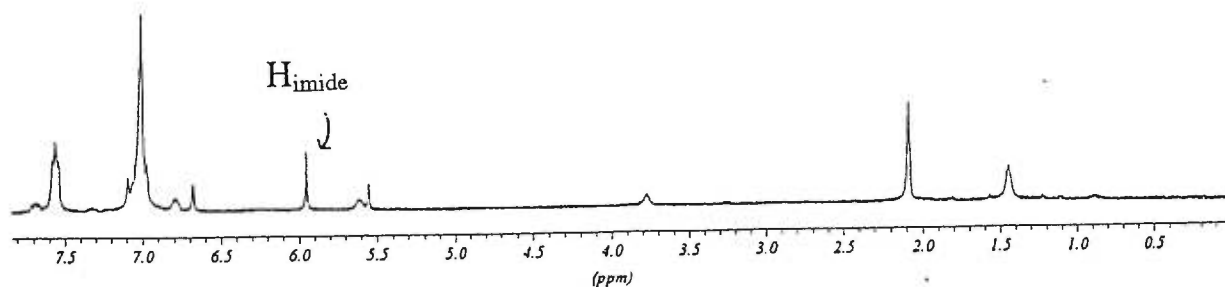


Figure 4.3 Spectre RMN ^1H du composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{maléimidato})$ à $22\text{ }^\circ\text{C}$

Le but ici est donc de refroidir l'échantillon RMN et d'observer la variation de ce signal. Plus la température baissera, plus la rotation sera ralentie jusqu'à ce qu'il y ait dédoublement du signal, pour alors donner deux signaux correspondant aux deux protons inéquivalents du maléimide. Les spectres de cette expérience sont présentés à la page suivante. Pour plus de clarté, seule la zone allant de 3,0 à 6,5 ppm est représentée.

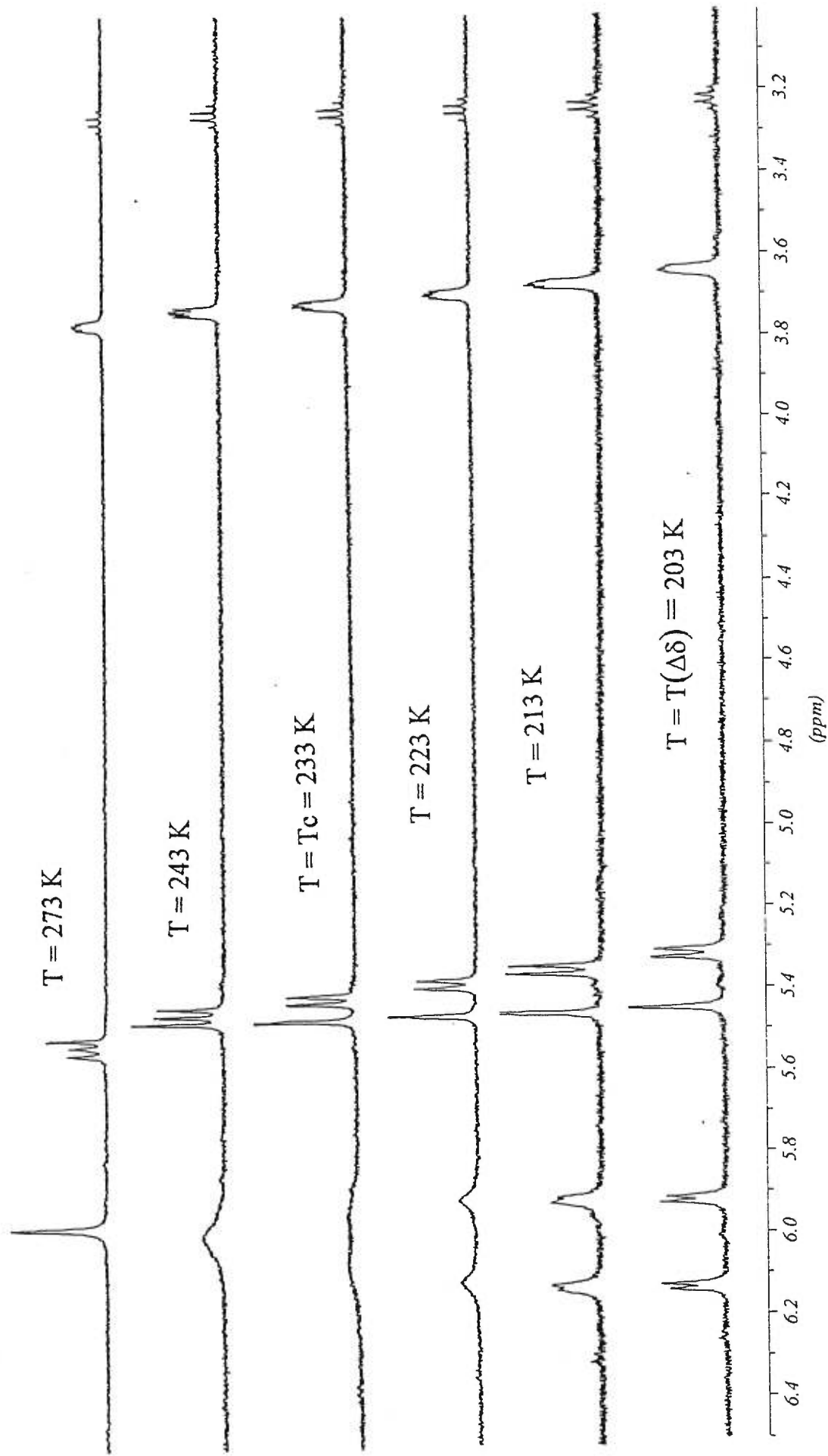


Figure 4.4 Expérience RMN ^1H du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh $_3$)(maléimidato) à température variable

On peut calculer la barrière de rotation selon l'équation de Holmes-Gutowski :

$$\Delta G^\ddagger = RT_c [22,96 + \ln (T_c/\Delta\delta)] \quad (6)$$

Selon les spectres obtenus, la température de coalescence est de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (233 K). La valeur maximale de la séparation entre les deux signaux a été prise lorsque $T = -70\text{ }^\circ\text{C}$ et est de 0,2015 ppm (80,6 Hz). La barrière de rotation trouvée est de 11,1 Kcal/mol. Cette valeur assez élevée vient donc renforcer notre hypothèse de donation π . Car plus un lien sera fort, plus sa barrière de rotation sera élevée. C'est le cas du lien Ni-N dans ce composé.

4.2.6 RÉACTIVITÉ

Isabelle Dubuc¹⁸ a démontré que le complexe phtalimidato était peu réactif. Aucune insertion d'oléfine ne se faisait dans le lien Ni-N lorsqu'elle faisait réagir ce complexe avec le styrène, le norbornylène et le 1-hexène. De plus, il n'y a pas eu évidence de formation de lien C-N en faisant réagir ce même complexe avec le bromobenzène et le bromure de benzyle. Dans notre cas, nous avons utilisé le complexe maléimidato pour quelques études de réactivité puisque c'est celui qui s'obtenait le plus aisément et qui était le mieux caractérisé. Il a déjà été mentionné dans la section sur les halogénures que ce complexe réagissait avec les sels de lithium pour se convertir en dérivé halogéné. Ceci démontre bien la difficulté de synthèse des complexes imidatos lorsque l'on utilise le lithium comme contre ion

de l'imide. Cela démontre aussi que la présence des halogénures peut ralentir la formation de ces complexes. Il n'y a aucune réaction avec le bromure de benzyle, mais en présence d'un grand excès d'iodométhane, on peut observer en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ une conversion partielle en dérivé iodé. Par contre, il n'y a pas évidence du composé N-méthylmaléimide (dans l'encadré), qui devrait alors être obtenu.

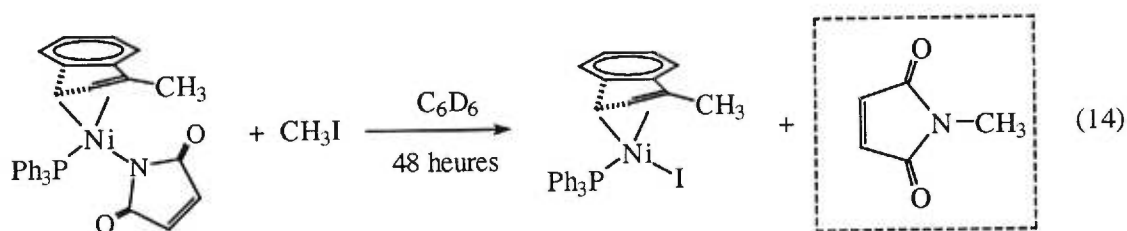


Figure 4.5 Réaction du composé maléimidato avec l'iodométhane

L'obtention de ce composé aurait été notre premier exemple de formation d'un lien C-N à partir d'un de nos composés du nickel.

4.3 CONCLUSION

Nous avons démontré que l'halogénure est important dans notre système. Par son influence trans sur le C3, il affecte la coordination de l'indényle. Selon nos résultats, l'iode est l'halogène qui semble le plus fortement coordonné au nickel, du moins c'est celui qui est le moins réactif. Malgré tous les succès, l'obtention du composé fluoré est toujours espérée, que ce soit pour tester sa réactivité ou pour en faire une étude structurale. Il viendrait compléter la série des halogénures et notre étude RMN sur l'influence trans de ceux-ci. Mais selon les résultats et les

hypothèses décrits dans ce mémoire, on peut affirmer que le ligand fluorure semble être un donneur π trop fort pour pouvoir se coordonner au nickel dans nos composés.

On peut faire la même constatation pour les amidos : ces derniers doivent avoir des groupements électroattracteurs pour diminuer la donation π et pouvoir alors se coordonner au nickel. La présence des groupements carbonyles dans les imidatos permet à ceux-ci de se coordonner aisément au nickel. L'utilisation d'une phase aqueuse a été une bonne méthode de synthèse pour la formation de complexes imidatos. Par leur caractérisation RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, nous avons conclu que ce type de ligand peut se comparer au bromure, en ce qui concerne la force de la donation π .

Ceci termine tous les sujets étudiés durant ma maîtrise. Le chapitre suivant contient les détails de la préparation et de la caractérisation de tous les composés que j'ai synthétisés. Une conclusion globale est présentée après ce dernier chapitre.

CHAPITRE 5

PARTIE EXPÉRIMENTALE

5.1 RÉACTIFS UTILISÉS

La plupart des produits de départ utilisés dans nos expériences proviennent de la compagnie Aldrich. Ils ont été utilisés tels que reçus, seul l'indène a été distillé avant son utilisation. La concentration du BuLi dans l'hexane est de 2,5 M. La préparation de tous les composés utilisés pour ce projet est décrite dans ce chapitre. Les exceptions sont le 2-méthylindényllithium ainsi que le 1,2-diméthylindényllithium, qui ont été synthétisés par une ancienne stagiaire postdoctorale du groupe, T. A. Huber, et ont été utilisés tels quels.

5.2 PROCÉDURES GÉNÉRALES DE SYNTHÈSE

Les composés $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ sont les seuls qui ont été synthétisés à l'air ambiant. Tous les autres complexes ont été préparés sous atmosphère inerte d'azote ultra pur, en utilisant les techniques standards de Schlenk et une boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon prépurifié. Tous les produits sensibles à l'air et à l'eau ont été entreposés dans cette dernière. Le work-up des ligands indènes substitués a été effectué à l'air ambiant. Les solvants tels l'éther diéthylique, l'hexane, le benzène et le toluène ont été séchés sur sodium-benzophénone et distillés sous azote. Le tétrahydrofurane a aussi été séché sur sodium-benzophénone, mais a été distillé sous vide. Le dichlorométhane a été séché sur le pentoxide de phosphore (P_2O_5) et le dihydrure de calcium (CaH_2), puis

distillé sous vide. L'eau et l'éthanol désoxygénés ont été préparés en chauffant à ébullition durant dix minutes, puis en y faisant barboter de l'azote pour dix minutes.

5.3 SPECTROSCOPIE

Tous les spectres RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker ARX-400 (400 MHz pour ^1H , 162,1 MHz pour ^{31}P et 100,6 MHz pour ^{13}C), sauf pour les expériences de température variable des composés (2-Ph-Ind)Ni(PPh₃)Cl, (1,3-Me₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl, [(1,3-Me₂-2-Ph)Ind]Ni(PPh₃)Cl, qui se sont faites sur un spectromètre Varian VXR-300 (300 MHz pour ^1H). Tous les échantillons RMN, excepté ceux des indènes, ont été préparés dans la boîte à gants. Tous les solvants deutérés pour les études RMN ont été dégazés et séchés sur tamis moléculaires (4 Å). Le signal résiduel des solvants deutérés a servi de référence interne : CDCl₃ à 7,24 ppm (^1H) et 77,0 ppm (^{13}C), C₆D₆ à 7,15 ppm (^1H), CD₃CN à 1,93 ppm (^1H) et C₇D₈ à 2,09 ppm (^1H). L'acide phosphorique (H₃PO₄, 85%) a été utilisé comme référence externe pour tous les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Les échantillons pour les spectres IR ont été faits à partir de pastille de KBr et les spectres ont été enregistrés avec un spectrophotomètre à transformée de Fourier ATI Mattson, Genesis Series FTIR.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4.

5.4 SYNTHÈSE

5.4.1 COMPOSÉS $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$

$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ ⁶⁰

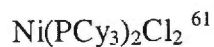
Dissoudre 2,5 g de NiBr_2 (11,4 mmol) dans 100 mL de n-butanol très chaud et dissoudre d'autre part 6,6 g de PPh_3 (25,2 mmol, 2,2 équiv.) dans un minimum de n-butanol chaud. Ajouter la solution de PPh_3 à celle du nickel, et chauffer à ébullition pour au moins 30 minutes. Laisser refroidir et placer dans un bain de glace pour quelques heures, puis filtrer. Laver avec de l'éther froid. Obtention d'un solide vert foncé (5,80 g, 68%).

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

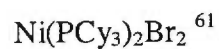
Le composé $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ a été obtenu selon la même méthode que celle de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ mentionnée dans la littérature.⁶⁰ On utilise 4,16 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17,5 mmol) et 9,64 g de PPh_3 (36,8 mmol, 2,1 équiv.). Obtention d'un solide vert noir (9,50 g, 83%).

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

Ajouter 50 mL d'éthanol désoxygéné à 2,0 g de NiCl_2 (15,4 mmol), ajouter ensuite 3,3 mL de PMe_3 (32,3 mmol, 2,1 équiv.). Laisser agiter 30 minutes puis évaporer le solvant. Sécher sous vide durant 3 heures. Obtention d'un solide rouge (2,99 g, 68%). RMN (C_6D_6) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = -22,25$ (s) et $^1\text{H} = 0,93$ (s).



Mélanger ensemble 278 mg de NiCl_2 (2,1 mmol) et 1,20 g de PCy_3 (4,3 mmol, 2,0 équiv.) dans 100 mL d'éthanol désoxygéné. Chauffer à 75 °C toute une nuit (18 h), puis laisser reposer à la température de la pièce. Filtrer et sécher sous vide le solide rose (1,09 g, 74%).



Se fait comme $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2$. Utiliser 468 mg de NiBr_2 (2,1 mmol) et 1,20 g de PCy_3 (4,3 mmol, 2,0 équiv.). Obtention d'un solide brun rouille (1,34 g, 80%).

5.4.2 LIGANDS INDÈNES ET INDÉNYLES

5.4.2.1 PRÉPARATION DES INDÈNES

Indényllithium ($\text{Ind}^- \text{Li}^+$, à grande échelle)

Dissoudre 20,0 g d'indène (172,2 mmol) dans 300 mL d'hexane puis refroidir cette solution jaune à 0 °C. Canuler 69,0 mL de BuLi (172,2 mmol, 1,0 équiv.) dans un schlenk gradué, puis l'ajouter goutte à goutte à l'indène. Laisser agiter le mélange toute la nuit (environ 18 h). Laisser reposer la solution durant 30 minutes avant de filtrer. Effectuer deux lavages du solide avec 40 mL d'hexane ou jusqu'à ce que la solution de lavage soit incolore. Sécher ensuite le produit sous vide pour au moins 2 h. Obtention d'un solide blanchâtre (16,0 g, 76%).

Méthode générale d'alkylation pour obtenir les composés R-indène

Refroidir à -40 °C une solution d' $\text{Ind}^- \text{Li}^+$ dans Et_2O (0,15M). Ajouter lentement l'halogénure d'alkyle (R-X). Laisser réchauffer le bain graduellement, puis laisser agiter toute la nuit à la température de la pièce. Le lendemain matin, ajouter un volume égal d'eau un peu acidifié avec HCl à la solution d'éther. Extraire la phase organique et laver celle-ci avec une solution aqueuse saturée de thiosulfate de sodium. Sécher ensuite sur MgSO_4 . Filtrer et évaporer le solvant, puis sécher sous vide durant au moins 2 heures.

Tableau VIII Détails des synthèses des indènes

Produit	Quantité de sel d'indényle	Quantité de R-X	Rendement et apparence
1-Me-Ind	2,0 g de Ind ⁻ Li ⁺ 16,3 mmol	1,53 mL de MeI 24,5 mmol	1,79 g d'huile jaune, R=84%
1-Et-Ind	1,0 g de Ind ⁻ Li ⁺ 8,15 mmol	0,78 mL de EtI 9,78 mmol	860 mg d'huile jaune, R=73%
1-iPr-Ind	2,0 g de Ind ⁻ Li ⁺ 16,3 mmol	1,54 mL de (CH ₃) ₂ CHBr 16,4 mmol	2,24 g d'huile orangée, R=86%
*1,3-Me ₂ -Ind	1,36 g de 1-Me-Ind ⁻ Li ⁺ 10,0 mmol	1,24 mL de MeI 20,0 mmol	920 mg d'huile jaune, R=64%
(1-Me-2-Ph)Ind	500 mg de 2-Ph-Ind ⁻ Li ⁺ (2,5 mmol)	200 µL de MeI 3,0 mmol	400 mg de solide orangé, R=77%
(1,3-Me ₂ -2-Ph)Ind	250 mg de (1-Me-2-Ph)Ind ⁻ Li ⁺ (1,2 mmol)	100 µL de MeI 1,6 mmol	260 mg de solide orangé, R=99%

* Il y avait présence de 1,1-diméthylindène dans le produit final, il a donc fallu distiller sous vide (66 °C, 0,001 mmHg) pour obtenir le 1,3-diméthylindène pur.

(1-Isopropylidène)indène [Ind=CMe₂]

Chauffer à reflux (80 °C) 2,32 g d'indène (20,0 mmol), 1,76 mL d'acétone (24,0 mmol, 1,2 équiv.) et 2,0 mL de pyrrolidine (24,0 mmol, 1,2 équiv.) dans 10 mL de méthanol durant toute une nuit. Évaporer tout le solvant le lendemain, puis extraire le produit avec de l'éther. Laver la phase organique avec de l'acide acétique dilué, puis séparer les phases. Sécher la phase organique avec du MgSO₄

et filtrer par la suite. Évaporer le solvant. Distiller le produit noir obtenu sous vide (124 °C, 0,001 mmHg), pour obtenir une huile jaune pâle (1,56 g, 50%).

3-*tert*-Butylindène

Dissoudre 1,5 g du (1-isopropylidène)indène (9,6 mmol) dans 20 mL d'Et₂O. Refroidir cette solution à 0 °C. Ajouter 10 mL de MeLi (14,3 mmol, 1,5 équiv.) goutte à goutte à la seringue, puis laisser revenir à température de la pièce graduellement. Laisser agiter toute une nuit. Le lendemain, ajouter 20 mL d'eau un peu acidifiée par HCl, puis extraire la phase organique. Sécher cette dernière par MgSO₄, filtrer ensuite et évaporer le solvant. Obtention d'une huile rouge. Distiller le produit sous vide (64 °C, 0,001 mmHg) pour obtenir une huile jaune (600 mg, 36%).

1-Triméthylsilylindène

Dissoudre 1,50 g d'Ind⁻ Li⁺ (12,3 mmol) dans 20 mL de THF et refroidir cette solution à -10 °C. Y ajouter 1,72 mL de chlorotriméthylsilane (13,5 mmol, 1,1 équiv.). Laisser revenir à température de la pièce puis chauffer à reflux toute la nuit (16 h). Le lendemain, ajouter 25 mL d'eau et 30 mL d'Et₂O (pour bien séparer les deux phases). Extraire la phase organique et laver celle-ci avec une solution aqueuse saturée de thiosulfate de sodium, puis sécher sur MgSO₄. Filtrer et évaporer le solvant. Sécher sous vide. On obtient une huile jaune (2,01 g, 86%).

3-Benzylindène

Une solution de 2,0 g d'Ind⁻ Li⁺ (16,4 mmol) dans 100 mL de THF est refroidie à -10 °C. Y ajouter 2,0 mL de PhCH₂Br (16,4 mmol) lentement à l'aide d'une seringue, laisser ensuite revenir à la température de la pièce. Chauffer à reflux pour toute la nuit (80 °C, environ 16 h). Le lendemain, ajouter 120 mL d'Et₂O et 200 mL d'eau. Extraire la phase organique et laver celle-ci avec une solution aqueuse saturée de thiosulfate de sodium. Sécher sur MgSO₄, filtrer et évaporer le solvant. Sécher sous vide. S'il reste du PhCH₂Br dans l'échantillon, faire réagir ce mélange avec 1,4 mL de benzylamine (12,9 mmol, 5,0 équiv.) dans 40 mL de CH₃CN, puis chauffer à reflux toute la nuit. Le lendemain, ajouter 30 mL d'Et₂O et 50 mL d'eau. Extraire la phase organique et laver celle-ci avec une solution aqueuse saturée de thiosulfate de sodium. Sécher sur MgSO₄, filtrer et évaporer le solvant. Sécher sous vide. Séparer les produits à l'aide d'une colonne chromatographique de silice, avec l'hexane comme éluant. Utiliser l'iode comme révélateur. Évaporer le solvant des portions contenant le 3-benzylindène. Obtention d'une huile jaune-orange (823 mg, 25%).

5.4.2.2 CARACTÉRISATION DES INDÈNES

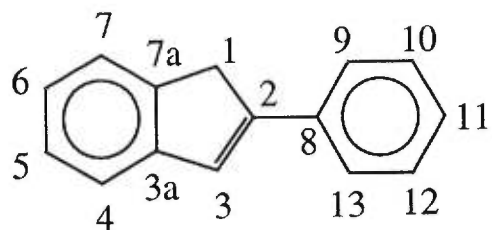


Figure 5.1 Numérotation des atomes pour les indènes

Tableau IX Données spectroscopiques RMN ^1H (CDCl_3) d'indènes monosubstitués

	Ind	1-Me-Ind	1-Et-Ind	1-Me ₃ Si-Ind	1-iPr-Ind	3-t-Bu-Ind
H1	3,39 (s)	3,50 (qt, $^3J_{\text{H-H(CH}_3\text{)}}=7,6$, $^3J_{\text{H-H}_2}$ et $^4J_{\text{H-H}_3}=1,9$)	3,40 (m)	3,53 (s)	3,41 (br)	---
H2	6,55 (dt, $^3J_{\text{H-H}_3}$ $\text{H}_3=5,6$, $^3J_{\text{H-H}_1}=2,1$)	6,49 (dd, $^3J_{\text{H-H}_3}=5,5$, $^3J_{\text{H-H}_1}=1,8$)	6,54 (dd, $^3J_{\text{H-H}_3}=5,5$, $^3J_{\text{H-H}_1}=1,8$)	6,65 (dd, $^3J_{\text{H-H}_3}=$ 5,3, $^3J_{\text{H-H}_1}=1,8$)	6,49 (dd, $^3J_{\text{H-H}_3}=5,6$, $^3J_{\text{H-H}_1}=1,8$)	6,19 (t, $^3J_{\text{H-H}_3}=2,1$)
H3	6,87 (d, $^3J_{\text{H-H}}=5,6$)	6,78 (dd, $^3J_{\text{H-H}_2}=5,4$, $^4J_{\text{H-H}_1}=1,6$)	6,81 (dd, $^3J_{\text{H-H}_3}=5,6$, $^3J_{\text{H-H}_1}=1,8$)	6,92 (d, $^3J_{\text{H-H}_2}=$ 5,4)	6,82 (dd, $^3J_{\text{H-H}_3}=5,6$, $^3J_{\text{H-H}_1}=1,8$)	3,28 (d, $^3J_{\text{H-H}_2}=2,0$)
H4/H7	7,39 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,5$) 7,46 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,5$)	7,36 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,1$) 7,42 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,1$)	7,34 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,3$) 7,40 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)	7,47 (pt, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)	7,32 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,2$) 7,39 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,3$)	7,45 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,1$) 7,62 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,7$)
H5/H6	7,18 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$) 7,26 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)	7,21 (td, $^3J_{\text{H-H}}=7,3$, $^4J_{\text{H-H}}=1,2$) 7,26 (td, $^3J_{\text{H-H}}=7,3$, $^4J_{\text{H-H}}=1,2$)	7,18 (td, $^3J_{\text{H-H}}=7,3$, $^4J_{\text{H-H}}=1,3$) 7,25 (td, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$, $^4J_{\text{H-H}}=1,1$)	7,18 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,3$) 7,25 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,3$)	7,17 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$) 7,24 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)	7,18 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,8$) 7,28 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,9$)
CH ₃	---	1,32 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$)	0,96 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)	-0,03 (s)	0,61 (d, $^3J_{\text{H-H}}=6,8$) 1,12 (d, $^3J_{\text{H-H}}=6,8$)	1,38 (s)
Autre	---	---	CH ₂ : 1,56 (m) et 1,97 (m)	---	CH : 2,34 (sept d, $^3J_{\text{H-H}}=6,8$, $^3J_{\text{H-H}}=4,4$)	---

Tableau X Données spectroscopiques RMN ¹H (CDCl₃) d'indènes substitués

	1-isopropylidène-Ind	3-Bz-Ind	1,3-Me ₂ -Ind	2-Ph-Ind	(1-Me-2-Ph)Ind	(1,3-Me ₂ -2-Ph)Ind
H1	---	3,36 (d, ³ J _{H-H2} =2,0)	3,51 (qm, ³ J _{H-H} =7,5)	3,81 (s)	3,91 (q, ³ J _{H-H} =7,5)	3,86 (q, ³ J _{H-H} =7,5)
H2	6,78 (d, ³ J _{H-H} =5,6) ou 6,85 (d, ³ J _{H-H} =5,6)	6,14 (q, ³ J _{H-H} et ⁴ J _{H-CH2} =1,7)	6,23 (br)	---	---	---
H3	6,78 (d, ³ J _{H-H} =5,6) ou 6,85 (d, ³ J _{H-H} =5,6)	---	---	7,26 (s)	7,08 (s)	---
H4/H7	7,32 (dd, ³ J _{H-H} =5,6, ⁴ J _{H-H} =2,8) 7,73 (dd, ³ J _{H-H} =5,6, ⁴ J _{H-H} =2,8)	7,46 (d, ³ J _{H-H} =7,2) et n.o.	7,48 (d, ³ J _{H-H} =7,3) et n.o.	7,43 ou 7,50 (d, ³ J _{H-H} =7,5)	7,44 (d, ³ J _{H-H} =7,3) et n.o.	7,43 (d, ³ J _{H-H} =7,0) et n.o.
H5/H6	7,20 (m)	7,22 (m)	n.o.	7,31 (m)	7,27 (t, ³ J _{H-H} =7,0) 7,28 (t, ³ J _{H-H} =7,3)	7,28 (t, ³ J _{H-H} =7,2) et n.o.
CH ₃	2,28 (s) 2,42 (s)	---	1,39 (d, ³ J _{H-H} =7,5) 2,24 (m)	---	1,34 (d, ³ J _{H-H} =7,5)	1,18 (d, ³ J _{H-H} =7,6) 2,23 (d, ³ J _{H-H} =1,9)
Autre	---	CH ₂ : 3,92 (d, ⁴ J _{H-H2} =1,7) Ph: n.o.	---	7,66 (d, ³ J _{H-H} =7,1) 7,42 (t, ³ J _{H-H} =7,5) 7,23 (t, ³ J _{H-H} =7,4)	7,53 (d, ³ J _{H-H} =7,2) 7,38 (t, ³ J _{H-H} =7,8) 7,21 (t, ³ J _{H-H} =7,4)	7,40 (d, ³ J _{H-H} =7,3) 7,35 (t, ³ J _{H-H} =7,3) 7,23 (t, ³ J _{H-H} =7,1)

5.4.2.3 PRÉPARATION DES INDÉNYLES

Méthode générale de déprotonation pour obtenir 1-R-ind⁻ Li⁺

Dissoudre l'indène dans l'hexane (0,15M) et refroidir la solution à 0 °C. Ajouter lentement le BuLi à l'aide d'une seringue. Laisser agiter le mélange pendant toute la nuit (environ 18 h). Le lendemain, laisser reposer la solution durant 30 minutes et filtrer par la suite. Effectuer des lavages du solide avec de l'hexane jusqu'à ce que la solution de lavage soit incolore. Sécher ensuite le solide sous vide pour au moins 2 heures.

Tableau XI Détails des synthèses des indényles

Produit	Quantité de R-indène	Quantité de BuLi	Rendement et apparence
1-Me-Ind ⁻ Li ⁺	1,79 g 13,7 mmol	6,6 mL 16,4 mmol	1,68 g de solide jaunâtre, R=90%
1-Et-Ind ⁻ Li ⁺	860 mg 5,94 mmol	2,9 mL 7,10 mmol	700 mg de solide jaunâtre, R=78%
1-iPr-Ind ⁻ Li ⁺	2,24 g 14,1 mmol	7,9 mL 19,8 mmol	1,42 g de solide jaune, R=61%
*1- <i>t</i> -Bu-Ind ⁻ Li ⁺	600 mg 3,5 mmol	1,7 mL 4,20 mmol	626 mg de solide jaunâtre, R=66%
1-Me ₃ Si-Ind ⁻ Li ⁺	1,30 g 6,9 mmol	2,8 mL 6,9 mmol	1,16 g de solide jaunâtre, R=87%
1-Bz-Ind ⁻ Li ⁺	823 mg 4,1 mmol	1,8 mL 4,1 mmol	744 mg de solide jaune, R=88%
1,3-Me ₂ -Ind ⁻ Li ⁺	900 mg 6,2 mmol	3,3 mL 8,1 mmol	290 mg de solide jaune, R=31%

* Chauffer la solution à 65 °C durant toute la nuit, car la réaction est trop lente à la température de la pièce.

Méthode de déprotonation d'un 2-phénylindène

Dissoudre le 2-Ph-indène dans un mélange de benzène et d'hexane (3:1, 0,15M, ce n'est pas soluble dans l'hexane seul) et refroidir la solution à 5 °C. Ajouter lentement le BuLi, puis laisser agiter la solution toute la nuit. Laisser reposer une heure et filtrer la solution ensuite. Laver le solide obtenu avec de l'hexane jusqu'à ce que la solution de lavage soit incolore. Sécher sous vide pour deux heures.

Tableau XII Détails des synthèses des indényles avec un phényle en position

2

Produit	Quantité d'indène	Quantité de BuLi	Rendement et apparence
2-Ph-Ind ⁻ Li ⁺	2,0 g 10,4 mmol	6,2 mL 15,6 mmol	1,95 g de solide jaune, R=94%
(1-Me-2-Ph)Ind ⁻ Li ⁺	400 mg 1,9 mmol	0,9 mL 2,3 mmol	252 mg de solide jaune-orange, R=61%
(1,3-Me ₂ -2-Ph)Ind ⁻ Li ⁺	260 mg 1,2 mmol	0,95 mL 2,4 mmol	170 mg de solide jaunâtre, R=63%

5.4.3 COMPLEXES INDÉNYLES DU NICKEL

5.4.3.1 PRÉPARATION

Méthode générale de coordination d'un indényle au nickel

Dissoudre l'Ind⁻ Li⁺ dans suffisamment d'Et₂O pour obtenir une solution assez diluée (environ 0,02M), puis ajouter lentement cette solution jaune à une suspension verte de Ni(PPh₃)Cl₂ dans un peu d'Et₂O. Laisser agiter 20 minutes après la fin de l'addition et laisser reposer 15 minutes par la suite. Filtrer la solution rouge et évaporer le solvant. On peut faire une recristallisation dans CH₂Cl₂/hexane ou Et₂O/hexane si on veut obtenir une très bonne pureté, mais le rendement est diminué. On peut aussi simplement laver le solide rouge avec 20 mL d'eau, 30 mL d'hexane et 30 mL d'Et₂O pour obtenir un meilleur rendement, mais avec une moins bonne pureté.

Tableau XIII Détails des synthèses des composés indényles du nickel

Produit	Quantité de Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Quantité d'indényle	Rendement et apparence
A(Me)-Cl	2,88 g 4,4 mmol	500 mg de 1-Me-Ind ⁻ Li ⁺ (3,7 mmol)	1,16 g de solide rouge, R=65%
A(Et)-Cl	1,18 g 1,8 mmol	226 mg de 1-Et-Ind ⁻ Li ⁺ (1,5 mmol)	300 mg de solide rouge, R=45%
A(iPr)-Cl	1,43 g 2,2 mmol	300 mg de 1-iPr-Ind ⁻ Li ⁺ (1,8 mmol)	620 mg de solide rouge, R=65%
A(<i>t</i> -Bu)-Cl	1,18 g 1,8 mmol	268 mg de 1- <i>t</i> -Bu-Ind ⁻ Li ⁺ (1,5 mmol)	306 mg de solide rouge, R=39%

Tableau XIII suite

Produit	Quantité de Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Quantité d'indényle	Rendement et apparence
A(SiMe ₃)-Cl	1,21 g 1,8 mmol	300 mg de 1-Me ₃ Si- Ind ⁻ Li ⁺ (1,5 mmol)	565 mg de solide rouge, R=67%
A(Bz)-Cl	1,11 g 1,7 mmol	300 mg de 1-Bz-Ind ⁻ Li ⁺ (1,4 mmol)	520 mg de solide rouge, R=65%
A(1,2-Me ₂)-Cl	785 mg 1,2 mmol	150 mg de 1,2-Me ₂ - Ind ⁻ Li ⁺ (1,0 mmol)	38 mg de solide rouge foncé, R=8%
A(1,3-Me ₂)-Cl	1,04 g 1,6 mmol	200 mg de 1,3-Me ₂ - Ind ⁻ Li ⁺ (1,3 mmol)	325 mg de solide rouge, R=50%
A(2-Ph)-Cl	1,57 g 2,4 mmol	398 mg de 2-Ph-Ind ⁻ Li ⁺ (2,0 mmol)	668 mg de solide rougeâtre, R=61%
A(1-Me-2-Ph)-Cl	785 mg 1,2 mmol	212 mg de (1-Me-2- Ph)Ind ⁻ Li ⁺ (1,0 mmol)	411 mg de solide rouge, R=73%
A(1,3-Me ₂ -2-Ph)- Cl	1,04 g de 1,6 mmol	300 mg de (1,3-Me ₂ -2- Ph)Ind ⁻ Li ⁺ (1,3 mmol)	600 mg de solide brun rouille, R=79%

(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Br

Dissoudre 463 mg de 1-Me-Ind⁻ Li⁺ (3,4 mmol) dans 140 mL d'Et₂O, puis ajouter lentement cette solution jaune à une suspension de 3,03 g de Ni(PPh₃)₂Br₂ (4,08 mmol, 1,2 équiv) dans 50 mL d'Et₂O. Continuer l'agitation durant 30 minutes après la fin de l'addition, puis laisser reposer 15 minutes. Filtrer la solution rouge et évaporer le solvant. Recristallisation Et₂O/hexane. Obtention d'un solide rouge (300 mg, 17%).

(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)I

Dissoudre 480 mg de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl (1,0 mmol) dans 20 mL de toluène et ajouter 0,5 mL de CH₃I (8,0 mmol, 8,0 équiv.). Laisser agiter toute la nuit et rajouter le lendemain encore 8,0 équiv. de CH₃I. Laisser agiter encore 24 heures. Évaporer le solvant. Recristallisation dans Et₂O/hexane. Obtention d'un solide rouge (300 mg, 52%).

5.4.3.2 CARACTÉRISATION

Les composés indényles du nickel ont tous été caractérisés par la spectroscopie RMN ¹H et ³¹P{¹H}. Dans certains cas, la RMN ¹³C{¹H} a aussi été utilisée, tel que décrit ci-dessous.

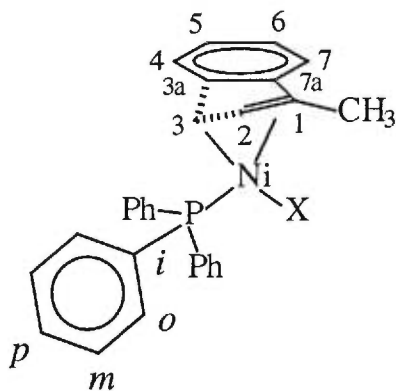


Figure 5.2 Numérotation des atomes des composés indényles du nickel

Tableau XIV Données spectroscopiques RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de composés indényles monosubstitués du nickel

Solvant	A(Me)-Cl	A(Et)-Cl	A(Bz)-Cl	A(iPr)-Cl	A(<i>t</i> -Bu)-Cl	A(SiMe ₃)-Cl
CDCl ₃	31,15	30,84	30,71	30,64	29,91	28,71
CD ₃ CN	32,91	32,53	32,30	32,30	31,68	30,47

Tableau XV Données spectroscopiques RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃) du composé

(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl

	A(Me)-Cl
CH ₃	12,15 (s)
C1	103,33 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 11,8$)
C2	104,34 (s)
C3	66,25 (s)
C4/C7 C5/C6	[116,54 / 117,80 ou 126,12 / 126,52] (s)
C3a C7a	125,88 129,62 (s)
C ipso PPh ₃	131,44 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 43,7$)
C ortho PPh ₃	133,93 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 11,1$)
C méta PPh ₃	128,14 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 9,7$)
C para PPh ₃	130,20 (s)

Tableau XVI Données spectroscopiques RMN ¹H (CD₃CN) de composés indényles monosubstitués du nickel

	A(Me)-Cl	A(Et)-Cl	A(iPr)-Cl	A(<i>t</i> -Bu)-Cl	A(SiMe ₃)-Cl	A(Bz)-Cl
H2	6,58 (d, ³ J _{H-H} =2,7)	6,64 (d, ³ J _{H-H} =2,6)	6,59 (d, ³ J _{H-H} =2,8)	6,67 (d, ³ J _{H-H} =2,3)	6,77 (d, ³ J _{H-H} =2,8)	6,41 (d, ³ J _{H-H} =2,3)
H3	3,59 (s)	3,59 (s)	3,60 (s)	3,43 (s)	3,65 (m)	3,58 (s)
H4	6,18 (d, ³ J _{H-H} =7,6)	6,21 (d, ³ J _{H-H} =7,4)	6,30 (d, ³ J _{H-H} =7,6)	6,25 (d, ³ J _{H-H} =7,7)	6,46 (d, ³ J _{H-H} =7,8)	6,27 (d, ³ J _{H-H} =7,4)
H5	6,94 (t, ³ J _{H-H} =7,6)	6,94 (t, ³ J _{H-H} =7,5)	6,95 (t, ³ J _{H-H} =7,1)	6,93 (t, ³ J _{H-H} =7,3)	6,77 (t, ³ J _{H-H} =7,0)	6,94 (t, ³ J _{H-H} =7,4)
H6	7,21 (t, ³ J _{H-H} =7,6)	7,21 (t, ³ J _{H-H} =7,4)	7,24 (t, ³ J _{H-H} =7,2)	7,20 (t, ³ J _{H-H} =7,8)	7,21 (t, ³ J _{H-H} =7,0)	7,20 (t, ³ J _{H-H} =7,5)
H7	7,12 (d, ³ J _{H-H} =7,6)	7,13 (d, ³ J _{H-H} =7,8)	7,17 (d, ³ J _{H-H} =7,7)	n.o.	7,27 (d, ³ J _{H-H} =7,8)	7,26 (d, ³ J _{H-H} =7,0)
CH ₃	1,38 (d, ³ J _{H-P} =5,5)	1,33 (t, ³ J _{H-H} =7,4)	1,30 (d, ³ J _{H-H} =7,0) 1,39 (d, ³ J _{H-H} =6,7)	1,49 (s)	0,39 (s)	---
PPh ₃	7,40 et 7,49 (m)	7,39-7,51 (m)	7,41-7,48 (m)	7,42-7,58 (m)	7,40-7,46 (m)	7,39-7,52 (m)
Autre	---	CH ₂ : 1,75 (m) / 1,82 (m)	CH : 2,30 (m)	---	---	CH ₂ 3,17 (m) H10/H12 : 7,35 (t, ³ J _{H-H} =7,2) H11 : 7,16 (t, ³ J _{H-H} =7,2) H9/H13 n.o.

Tableau XVII Données spectroscopiques RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des composés halogénés

SOLVANT	A(Me)-Cl	A(Me)-Br	A(Me)-I
C_6D_6	31,18	33,92	38,61

Tableau XVIII Données spectroscopiques RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de composés indényles disubstitués du nickel

Solvant	A(1,2-Me ₂)-Cl	A(1,3-Me ₂)-Cl
CDCl_3	32,66	33,90
Toluène-d ₈	---	38,71

Tableau XIX Données spectroscopiques RMN ^1H (C_6D_6) des composés halogénés

	A(Me)-Cl	A(Me)-Br	A(Me)-I
H2	6,27 (s)	6,21 (s)	6,13 (d, $^3J_{\text{H-H}}=2,6$)
H3	3,38 (s)	3,55 (s)	3,86 (pt, $^3J_{\text{H-H}}$ et $^3J_{\text{H-P}}=3,4$)
H4	6,06 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,7$)	6,06 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,2$)	6,09 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,8$)
H5	6,83 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$)	6,84 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,1$)	6,88 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,5$)
H6	7,08 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$)	7,08 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,2$)	7,07 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,3$)
H7	n.o.	n.o.	7,12 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$)
CH_3	1,53 (d, $^4J_{\text{H-P}}=5,6$)	1,75 (d, $^4J_{\text{H-P}}=4,1$)	2,20 (d, $^4J_{\text{H-P}}=5,5$)
PPh_3	6,97 et 7,63 (m)	6,97 et 7,61 (m)	6,96 et 7,59 (m)

Tableau XX Données spectroscopiques RMN ^1H de composés indényles disubstitués du nickel

	A(1,2-Me ₂)-Cl CDCl ₃	A(1,3-Me ₂)-Cl Toluène-d ₈
H2	---	6,02 (s)
H3	3,36 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 4,7$)	---
H4	5,93 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$)	6,32 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,0$)
H5	6,82 (m)	6,89 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)
H6	n.o.	n.o.
H7	n.o.	n.o.
CH ₃	1,37 (d, $^4J_{\text{H-P}} = 5,8$)	-0,13 (s, br)
CH ₃	2,55 (s)	1,46 (d, $^3J_{\text{H-P}}=4,4$)
PPh ₃	7,34 et 7,53 (m)	[6,90 et 7,66] (m)

Tableau XXI Données spectroscopiques RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de composés indényles symétriques du nickel

Solvant	A(1-Me-2-Ph)-Cl	A(2-Ph)-Cl	A(1,3-Me ₂ -2Ph)-Cl
CDCl ₃	31,98	29,26	34,28
Toluène-d ₈	---	34,04	38,95

Tableau XXII Données spectroscopiques RMN ^1H de composés 2-phénylindényles du nickel

	A(2-Ph)-Cl Toluène- d_8	A(1-Me-2-Ph)-Cl CDCl_3	A(1,3-Me $_2$ -2Ph)-Cl Toluène- d_8
H1	6,04 (m)	---	---
H3	3,63 (m)	3,65 (d, $^3J_{\text{H-P}}=4,4$)	---
H4	6,25 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)	6,04 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$)	6,37 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,8$)
H5	6,82 (td, $^3J_{\text{H-H}}=7,5$, $^4J_{\text{H-H}}=0,6$)	6,91 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)	n.o.
H6	7,07 (td, $^3J_{\text{H-H}}=7,5$, $^4J_{\text{H-H}}=1,0$)	7,18 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)	n.o.
H7	7,27 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,8$)	7,22 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,0$)	n.o.
H9/H13	7,47 (dd, $^3J_{\text{H-H}}=7,2$, $^3J_{\text{H-H}}=1,2$)	7,63 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,0$)	7,81 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,0$)
H10/H12	7,19 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,5$)	n.o.	7,29 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$)
H11	7,10 (tt, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$, $^3J_{\text{H-H}}=1,2$)	n.o.	n.o.
CH_3	---	1,53 (d, $^4J_{\text{H-P}}=5,6$)	0,01 (d, $^3J_{\text{H-P}}=2,4$), 1,47 (d, $^3J_{\text{H-P}}=5,4$)
PPh_3	[6,95 et 7,58] (m)	[7,31 et 7,48] (m)	[6,98 et 7,61] (m)

5.4.4 COMPOSÉS AVEC D'AUTRES PHOSPHINES

5.4.4.1 PRÉPARATION

(1-Me-Ind)Ni(PMe₃)Cl

Dissoudre 477 mg de 1-Me-Ind⁻ Li⁺ (3,5 mmol) dans 130 mL de THF. Ajouter lentement cette solution jaune à une solution rouge de 1,0 g de Ni(PMe₃)₂Cl₂ (3,5 mmol, 1,0 équiv.) dans 40 mL de THF. Chauffer le mélange tout au long de l'addition à 42 °C et mettre sous vide quelques secondes à tous les 20 minutes, pour permettre d'enlever la PMe₃ libre du milieu réactionnel. Agiter 20 minutes après la fin de l'addition et évaporer le solvant ensuite. Bien sécher sous vide. Obtention d'un solide rouge (940 mg, 90%).

(1-Me-Ind)Ni{P[(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₃}Cl

Mélanger ensemble 180 mg de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl (0,37 mmol) et 400 mg de P[(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₃ (0,37 mmol, 1,0 équiv.) dans 30 mL d'Et₂O, puis agiter durant 2 heures. Évaporer le solvant et sécher sous vide. Laver le solide obtenu avec 3 portions de 15 mL d'Et₂O, puis sécher encore sous vide. Obtention d'un solide orangé (250 mg, 52%).

(1-Me-Ind)Ni(PBu₃)Cl

Ajouter 206 µL de PBu₃ (0,82 mmol, 1,0 équiv.) à une solution de 400 mg de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl (0,82 mmol) dans 40 mL d'Et₂O. Laisser agiter 1 heure et demie et ensuite évaporer le solvant. Extraction du produit avec 2 portions de 10

mL d'hexane, puis évaporer la moitié du solvant. Faire précipiter le produit en plaçant la solution dans un bain acétone-glace sèche (-50 °C) et filtrer. Obtention d'un peu d'huile noire car le solide fond lorsque retiré du bain froid, aucun rendement calculé.

(1-Me-Ind)Ni(PCy₃)Cl

Mélanger ensemble 400 mg de (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)Cl (1,34 mmol) et 376 mg de PCy₃ (1,34 mmol, 1,0 équiv.) dans 40 mL d'Et₂O, puis agiter durant 2 heures et demie. Évaporer le solvant et sécher sous vide. Obtention d'un solide rouge (400 mg, 59%) sans purification.

(Ind)Ni(PCy₃)Br

Mélanger ensemble 350 mg de Ni(PCy₃)₂Br₂ (0,45 mmol, 1,05 équiv.) et 53 mg de Ind⁻ Li⁺ (0,43 mmol) dans 60 mL d'Et₂O, durant 1 heure. Laisser reposer, puis filtrer la solution rougeâtre. Évaporer le solvant et laver le solide avec un peu d'EtOH et d'hexane. Obtention d'un solide rougeâtre (70 mg, 30%).

(1-Me₃Si-Ind)Ni(PCy₃)Cl

Mélanger ensemble 1,0 g de Ni(PCy₃)₂Cl₂ (1,5 mmol) et 282 mg de 1-Me₃Si-Ind⁻ Li⁺ (1,5 mmol, 1,0 équiv.) dans 100 mL d'Et₂O durant 3 heures. Laisser reposer et filtrer la solution rouge par la suite. Évaporer le solvant et laver le solide avec un peu d'EtOH et d'hexane. Obtention d'un solide rouge pâle (200 mg, 25%).

(1,2-Me₂-Ind)Ni(PCy₃)Cl

Mélanger ensemble 505 mg de Ni(PCy₃)₂Cl₂ (0,74 mmol, 1,1 équiv.) et 100 mg de 1,2-Me₂-Ind⁻ Li⁺ (0,67 mmol) dans 65 mL d'Et₂O. Agiter durant 2 heures. Laisser reposer le Ni(PCy₃)₂Cl₂ qui n'a pas réagi, puis filtrer la solution. Évaporer le solvant, puis dissoudre le solide dans de l'hexane. Évaporer jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques mL de solution. Placer dans un bain acétone-glace sèche pour 2 heures, filtrer le solide obtenu. Obtention d'un solide rouge (21 mg, 5%).

[(1-Me-2-Ph)Ind]Ni(PCy₃)Cl

Dissoudre 125 mg de (1-Me-2-Ph)Ind⁻ Li⁺ (0,59 mmol) dans 40 mL d'Et₂O. Ajouter cette solution à une solution suspension de 449 mg de Ni(PCy₃)₂Cl₂ (0,65 mmol, 1,1 équiv.) dans 10 mL d'Et₂O. Laisser agiter durant 1 heure, puis évaporer le solvant. Extraire le produit avec de l'hexane, puis évaporer jusqu'à ce qu'il ne reste plus quelques mL. Placer dans un bain acétone-glace sèche pour 1 heure et demie, puis filtrer le solide obtenu. Obtention d'un solide rouge (87 mg, 25%).

5.4.4.2 CARACTÉRISATION

Tableau XXIII Données spectroscopiques RMN ³¹P{¹H} de composés indényles du nickel avec PCy₃

Solvant	C(H)-Br	C(Me)-Cl	C(SiMe ₃)-Cl	C(1,2-Me ₂)-Cl	C(1-Me-2-Ph)-Cl
CDCl ₃	34,42	37,24 (C ₆ D ₆)	33,53	37,98	36,06

Tableau XXIV Données spectroscopiques RMN ^1H (CDCl_3) de composés indényles du nickel avec PCy_3

	C(H)-Br	C(Me)-Cl (C_6D_6)	C(SiMe_3)-Cl	C(1,2-Me $_2$)-Cl	C(1-Me-2-Ph)-Cl
H1	5,47 (br)	---	---	---	---
H2	6,68 (t, $^3J_{\text{H-H}}=3,1$)	6,32 (s)	6,53 (s)	---	---
H3	4,50 (br)	4,11 (s)	4,41 (br)	4,20 (d, $^3J_{\text{H-P}}=3,9$)	4,39 (d, $^3J_{\text{H-P}}=3,4$)
H4/H7	6,99 à 7,05 (br)	6,86 ou 7,00 (s)	6,86 (m)	6,71 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,8$) 6,95 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,8$)	6,88 (br) ou 7,06 (br)
H5/H6	6,99 à 7,05 (br)	6,86 ou 7,00 (s)	7,11 (s, br)	6,79 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,2$) 6,91 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,3$)	6,88 (br) ou 7,06 (br)
CH_3	---	n.o.	0,37	1,26 (d, $^4J_{\text{H-P}}=5,4$) 2,55 (s)	1,46 (t, $^4J_{\text{H-P}}=5,1$)
PCy_3	1,20 à 1,78 (m)	1,05 à 1,94 (m)	1,20 à 1,93 (m)	1,21 à 1,92 (m)	1,1 à 1,8 (m)
Autre	---	---	---	---	H8 / H12 7,70 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,1$) H9 / H11 7,42 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$) H10 7,31 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)

Tableau XXV Données spectroscopiques RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de composés indényles du nickel avec d'autres phosphines

Solvant	M(Me)-Cl	B(Me)-Cl	P(Me)-Cl
C_6D_6	-10,74	15,09	---
CDCl_3	---	---	22,01

Tableau XXVI Données spectroscopiques RMN ^1H de composés indényles du nickel avec d'autres phosphines

	M(Me)-Cl C_6D_6	B(Me)-Cl C_6D_6	P(Me)-Cl CDCl_3
H2	6,13 (br)	6,24	6,34 (d, $^3J_{\text{H-H}}=2,6$)
H3	3,61 (br)	3,75	4,25 (pt, $^3J_{\text{H-H}}$ et $^3J_{\text{H-P}}=3,4$)
H4/H7	6,58 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,0$) 7,04 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,2$)	6,24 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,3$) 7,00 (m)	6,83 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$) 7,14 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,8$)
H5/H6	6,90 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,2$) 6,98 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)	6,88 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,8$) 7,00 (m)	7,04 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$) 7,14 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,5$)
CH_2 (P)	---	1,24 à 1,48 (m)	1,88 (m, br) 2,18 (m, br)
CH_3 (P)	0,74 (d, $^2J_{\text{H-P}}=9,9$)	0,84 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,1$)	---
CH_3	1,61 (d, $^4J_{\text{H-P}}=4,4$)	1,60 (d, $^4J_{\text{H-P}}=5,4$)	1,53 (d, $^3J_{\text{H-P}}=6,0$)

5.4.5 COMPLEXES ALKYLÉS DU NICKEL

5.4.5.1 PRÉPARATION

Pour certains de ces produits, aucun rendement n'a été calculé. Ces réactions ont été faites à petite échelle et les produits obtenus ont été utilisés directement pour faire une seule réaction dans un tube RMN.

(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Me

Refroidir une solution de 800 mg de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl (1,65 mmol) dans 60 mL d'Et₂O à 0 °C, puis ajouter goutte à goutte 1,9 mL de MeLi (2,64 mmol, 1,6 équiv.) à la seringue. Laisser agiter 1 heure puis évaporer le solvant. Extraction du produit avec 3 portions de 20 mL d'Et₂O, puis réduire le volume à environ 10 mL. Ajouter 150 mL d'hexane et évaporer la moitié du solvant, puis placer au congélateur pour une nuit. Filtrer le solide obtenu. Obtention d'un solide rouge-brun (768 mg, 56%).

(1-Me-Ind)Ni(PMe₃)Me

Dissoudre 125 mg de (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)Cl (0,42 mmol) dans 5 mL d'Et₂O et ajouter ensuite 0,6 mL de MeLi (0,85 mmol, 2,0 équiv.) à la seringue. Agiter durant 3 heures et évaporer le solvant. Laver le solide obtenu avec 10 mL d'hexane, puis sécher complètement le solide. Obtention d'un solide rouge (50 mg, 45%).

(1-Me-Ind)Ni(PBu₃)Me

Dissoudre 75 mg de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Me (0,16 mmol) dans 10 mL d'Et₂O et ajouter ensuite 40 µL de PBu₃ à la seringue. Laisser agiter 2 heures 30 minutes et évaporer le solvant. Obtention d'une huile noire. Aucun rendement calculé.

(1-Me-Ind)Ni(PCy₃)Me

Dissoudre ensemble 100 mg de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Me (0,21 mmol) et 73 mg de PCy₃ (0,26 mmol, 1,2 équiv.) dans 10 mL de benzène. Chauffer cette solution à 70 °C pour 48 heures. Évaporer le solvant. Aucun rendement calculé.

(1-Me-Ind)Ni{P[(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₃}Me

Dissoudre d'une part 50 mg de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Me (0,11 mmol) dans 5 mL d'Et₂O et d'autre part 115 mg de P[(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₃ (0,11 mmol, 1,0 équiv.) dans 3 mL d'Et₂O. Ajouter la solution de la phosphine à celle du nickel, puis laisser agiter 3h. Évaporer le solvant, extraire le produit avec 5 mL d'hexane et placer au congélateur. Filtrer le solide orange pâle obtenu (44 mg, 30 %).

5.4.5.2 CARACTÉRISATION

Tableau XXVII Données spectroscopiques RMN ³¹P{¹H} (C₆D₆) des composés alkylés du nickel

Solvant	A(Me)-Me	B(Me)-Me	C(Me)-Me	M(Me)-Me	P(Me)-Me
C ₆ D ₆	48,09	24,48	48,31	-3,71	35,52 (CDCl ₃)

Tableau XXVIII Données spectroscopiques RMN ^1H (C_6D_6) des composés alkylés du nickel

	A(Me)-Me	B(Me)-Me	C(Me)-Me	M(Me)-Me	P(Me)-Me (CDCl_3)
H2	6,23 (d, $^3J_{\text{H-H}}=2,9$)	6,16 (d, $^3J_{\text{H-H}}=2,8$)	6,25 (s)	6,07 (d, $^3J_{\text{H-H}}=3,0$)	5,99 (d, $^3J_{\text{H-H}}=2,8$)
H3	4,17 (pt, $^3J_{\text{H-H}}$ et $^4J_{\text{H-P}}=2,5$)	4,53 (pt, $^3J_{\text{H-H}}$ et $^4J_{\text{H-P}}=2,5$)	4,72 (s)	4,44 (pt, $^3J_{\text{H-H}}$ et $^4J_{\text{H-P}}=2,8$)	4,65 (pt, $^3J_{\text{H-H}}$ et $^4J_{\text{H-P}}=2,4$)
H4 / H7	6,47 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,9$) 7,22 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,9$)	n.o.	n.o.	6,97 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$) 7,17 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,9$)	7,09 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$) et n.o.
H5 / H6	7,19 (td, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$ et $^4J_{\text{H-H}}=1,0$) et n.o.	n.o.	n.o.	7,01 (td, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$, $^4J_{\text{H-H}}=1,3$) 7,08 (td, $^3J_{\text{H-H}}=7,2$, $^4J_{\text{H-H}}=1,4$)	4,65 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,9$) et n.o.
CH_3 (Ind)	1,89 (d, $^4J_{\text{H-P}}=3,9$)	1,9 (d, $^4J_{\text{H-P}}=3,6$)	n.o.	1,94 (d, $^4J_{\text{H-P}}=3,7$)	1,86 (d, $^4J_{\text{H-P}}=4,2$)
CH_3 (Ni)	-0,73 (d, $^3J_{\text{H-P}}=5,4$)	-0,83 (d, $^3J_{\text{H-P}}=5,3$)	-0,87 (d, $^3J_{\text{H-P}}=4,2$)	-0,79 (d, $^3J_{\text{H-P}}=6,0$)	-1,29 (d, $^3J_{\text{H-P}}=6,0$)
PR_3	R = Ph [6,99 et 7,45] (m)	R = Bu [1,1 à 1,5] (m)	R = Cy [1,1 à 1,9] (m)	R = Me 0,63 (d, $^2J_{\text{H-P}}=9,0$)	R = $[(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5(\text{CF}_3)]$ 1,72 (m) et 2,19 (m)

5.4.6 COMPLEXES IMIDATOS DU NICKEL

5.4.6.1 PRÉPARATION

(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(maléimidato)

Dissoudre 300 mg (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl (0,62 mmol) et 97 mg de PPh₃ (0,37 mmol, 0,6 équiv.) dans 30 mL d'Et₂O et 10 mL de THF. Ajouter 15 mL d'eau désoxygénée, 720 mg de maléimide (7,4 mmol, 12 équiv.) et 383 mg de KOH (6,8 mmol, 11,0 équiv.). Laisser agiter durant 6 heures. Extraire la phase organique et sécher celle-ci avec MgSO₄. Filtrer et évaporer le solvant. Extraire le produit avec de l'Et₂O, un solide beige insoluble peut être présent. Filtrer la solution et y ajouter beaucoup d'hexane. Laisser précipiter à froid ou à température de la pièce pour la nuit, puis filtrer le solide obtenu. Sécher sous vide. Obtention d'un solide rouge foncé (135 mg, 40%).

(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(4,5-dichlorophtalimidato)

Même méthode que pour le maléimidato en utilisant 400 mg de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl (0,82 mmol), 213 mg de 4,5-dichlorophtalimide (0,98 mmol, 1,2 équiv.) et 77 mg de KOH (0,90 mmol, 1,1 équiv.). Obtention d'un solide orangé impur par recristallisation dans l'hexane à froid (218 mg, 40 %).

(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(succinimidato)

Même méthode que pour le maléimidato en utilisant 350 mg de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl (0,72 mmol), 143 mg de succinimide (1,44 mmol, 2,0 équiv.) et 77

mg de KOH (1,37 mmol, 1,9 équiv.). Obtention de solide rouge (120 mg, 30%) par recristallisation Et₂O/hexane.

Tentative de formation du (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)[(CF₃SO₂)₂N]

Même méthode que pour le maléimidato en utilisant 80 mg de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)Cl (0,16 mmol), 48 mg de bis(trifluorométhane sulfonique) amine (0,17 mmol, 1,1 équiv) et 10 mg de KOH (0,17 mmol, 1,1 équiv.). Un solide orange a précipité entre les deux phases. Ce solide a été isolé par filtration puis dissous dans 10 mL de CH₂Cl₂. Cette solution a été séchée avec MgSO₄ et un peu de celle-ci a été filtrée vers un schlenk RMN. Le solvant a été évaporé et un échantillon RMN a été préparé, pour confirmer que c'était bien le composé cationique [(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)₂]⁺ [(CF₃SO₂)₂N]⁻ qui était obtenu.

5.4.6.2 CARACTÉRISATION

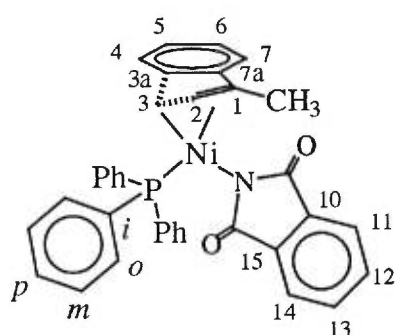
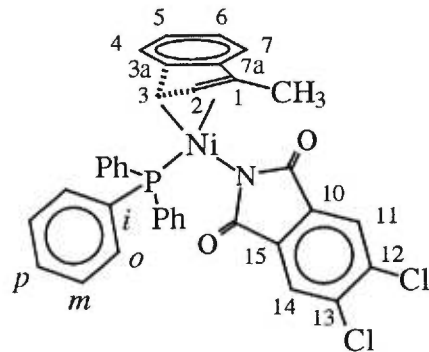
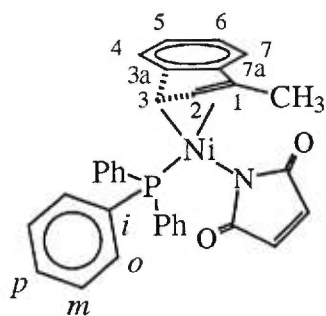
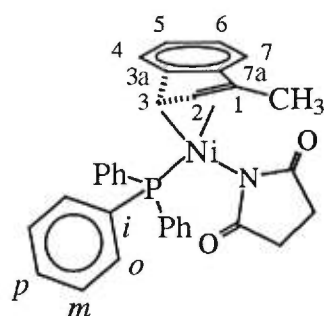
(1-MeInd)Ni(PPh₃)(phthalimidato)(1-MeInd)Ni(PPh₃)4,5-(dichlorophthalimidato)(1-MeInd)Ni(PPh₃)(maléimidato)(1-MeInd)Ni(PPh₃)(succinimidato)

Figure 5.3 Numérotation des atomes des composés imidatos

Tableau XXIX Données spectroscopiques infrarouges des composés imidatos

COMPOSÉ	(KBr, cm ⁻¹)
Phtalimidato	3060 (w) 1654 (s) 1631 (sh) 1605 (sh) 1475 (m) 1440 (m) 1372 (m) 1124 (m) 725 (m)
4,5-dichloro-phtalimidato	3052 (w) 1729 (m) 1655 (s) 1601 (m) 1430 (m) 1338 (s) 1161 (m) 1094 (m) 748 (s)
Maléimidato	3056 (m) 1717 (sh) 1646 (s) 1598 (s) 1436 (m) 1347 (m) 1182 (m) 1120 (m) 695 (s)
Succinimidato	3047 (br, w) 1637 (s) 1601 (s) 1472 (m) 1437 (s) 1350 (s) 1277 (m) 1232 (s) 1095 (m) 758 (s)

Tableau XXX Données spectroscopiques RMN ³¹P{¹H} des composés imidatos

Solvant	Phtalimidato	4,5-Dichloro-phtalimidato	Maléimidato	Succinimidato
CDCl ₃	34,97	35,18	34,82	35,42
CD ₃ CN	36,51	36,75	36,35	36,74

Tableau XXXI Données spectroscopiques RMN ^1H (CD_3CN) des composés

imidatos

	Phtalimidato	4,5-Dichloro-phtalimidato	Maléimidato	Succinimidato
H2	6,92 (d, $^3J_{\text{H-H}}=2,6$)	6,90 (d, $^3J_{\text{H-H}}=2,6$)	6,87 (d, $^3J_{\text{H-H}}=2,6$)	6,83 (br)
H3	4,18 (s)	4,22 (br)	4,08 (br)	4,15 (br)
H4	5,72 (d, $^3J_{\text{H-H}}=6,9$)	5,74 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,0$)	5,67 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,1$)	5,68 (br)
H5	6,83 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,0$)	6,86 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,2$)	6,80 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)	6,79 (br)
H6	7,09 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,0$)	7,10 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$)	7,07 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$)	7,05 (t, $^3J_{\text{H-H}}=7,1$)
H7	6,97 (d, $^3J_{\text{H-H}}=6,9$)	6,99 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$)	6,96 (d, $^3J_{\text{H-H}}=7,0$)	6,99 (br)
H _{imide}	7,20 (b)	n.o.	6,09 (s)	1,90-1,92 (br)
CH ₃	1,41 (d, $^4J_{\text{P-H}}=4,8$)	1,40 (d, $^4J_{\text{P-H}}=4,9$)	1,39 (d, $^4J_{\text{P-H}}=5,4$)	1,45 (d, $^4J_{\text{P-H}}=4,9$)
PPh ₃	7,30 et 7,42 (m)	7,30 (m)	7,36 (m)	7,40-7,43 (m)

Tableau XXXII Données spectroscopiques RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) des composés

imidatos

	Phtalimidato	4,5-Dichloro-phtalimidato	Maléimidato	Succinimidato
C1	102,3 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ $c=12,4$)	102,5 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ $c=11,8$)	102,7 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ $c=11,8$)	101,4 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ $c=11,8$)
C2	104,6	104,6	104,4	104,8
C3	62,6	63,0	62,5	62,7
C3a/C7a	n.o./126,2	n.o.	128,1/126,3	128,4/126,7
C4 à C7	126,4/126,3 118,2/117,8	126,7/126,6 118,2/118,1	126,5/126,3 118,2/117,9	126,5/126,4 118,1/117,9
CH ₃	12,2	12,2	12,2	12,1
C _{imidato}	137,4 (C10-C15)	136,6 (C10-C15)	136,8 (CH _{maléim})	31,5 (CH _{2succin})
	130,3 (C12-C13)	134,9 (C12-C13)	---	---
	119,6 (C11-C14)	121,9 (C11-C14)	---	---
<i>i</i> -C (PPh ₃)	130,9 (d, $^1J_{\text{P-C}}$ =43,3)	130,9 (d, $^1J_{\text{P-C}}$ =43,7)	131,1 (d, $^1J_{\text{P-C}}$ =43,7)	131,4 (d, $^1J_{\text{P-C}}$ =39,5)
<i>o</i> -C (PPh ₃)	133,6 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ =11,7)	133,6 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ =11,1)	133,8 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ =11,1)	133,8 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ =11,8)
<i>m</i> -C (PPh ₃)	128,0 (d, $^3J_{\text{P-C}}$ =10,3)	128,2 (d, $^3J_{\text{P-C}}$ =9,7)	128,3 (d, $^3J_{\text{P-C}}$ =9,7)	128,2 (d, $^3J_{\text{P-C}}$ =9,7)
<i>p</i> -C (PPh ₃)	129,6 (d, $^4J_{\text{P-C}}$ =2,3)	129,9 (d, $^4J_{\text{P-C}}$ =2,1)	129,9 (d, $^4J_{\text{P-C}}$ =2,0)	129,9
C=O	180,0	177,8	183,4	189,1

5.5 RÉACTIONS EN TUBE RMN

- Halogénéation du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(maléimidato)

À l'intérieur de la boîte à gants, mélanger ensemble le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(maléimidato) avec 3-4 équivalents de LiX (X = Cl, Br, I) dans C₆D₆.

- Tentative de formation du Ni-F au moyen de M-F (M= Na, Cs, Li)

À l'intérieur de la boîte à gants, mélanger ensemble le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)X (X = Cl, Br, I) avec à peu près 5 équivalents de CsF, NaF ou LiF dans C₆D₆.

Dans la boîte à gants, mélanger ensemble le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(maléimidato) avec à peu près 5 équivalents de LiF dans C₆D₆. Mettre dans un bain sonifiant pour environ une heure.

- Tentative de formation du Ni-F au moyen de HF

À l'intérieur de la boîte à gants, dissoudre les composés (1-Me-Ind)Ni(PR₃)Me (PR₃ = PPh₃, PMe₃, PBu₃, PCy₃) dans C₆D₆. Boucher le tube RMN avec un septum. Ajouter au tube RMN environ 50 µL de HF, avec une seringue préalablement purgée à l'azote.

Dans la boîte à gants, dissoudre le composé (1-Me-Ind)Ni[P(CH₂)₂(CF₂)₅(CF₃)₃]Me dans CDCl₃, puis boucher le tube RMN avec un septum. Ajouter au tube RMN environ 50 µL de HF, avec une seringue préalablement purgée à l'azote.

- Tentative de formation de lien C-N

Dans la boîte à gants, dissoudre le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(maléimidato) dans C₆D₆, puis boucher le tube RMN avec un septum. Ajouter au tube RMN environ 50 µL de CH₃I ou 50 µL de PhCH₂Br selon la réaction désirée, avec une seringue préalablement purgée à l'azote.

5.6 POLYMÉRISATION DE L'ÉTHYLÈNE

Exemple : (1-iPr-Ind)Ni(PPh₃)Cl Ni : Al = 1:400

Transférer sous azote 300 mL de toluène purifié dans un réacteur préalablement purgé à l'azote et chauffé à 40 °C. Préparer dans la boîte à gants une solution de MAO solide dans environ 10 mL de toluène, puis transférer celle-ci dans ce que l'on appelle une bombe. Connecter cette bombe au réacteur, puis transférer son contenu dans ce dernier. Saturer ensuite le réacteur avec l'éthylène et préparer une solution du catalyseur. Ajouter un volume correspondant à 6,7 µmol du catalyseur dans la seconde bombe. Lorsque la saturation est terminée, transférer le catalyseur au réacteur et laisser réagir 30 minutes. Vider par la suite le réacteur et laver l'intérieur pour récupérer tout le polyéthylène. Prendre un échantillon de la solution pour effectuer un GC-MS et filtrer le reste.

Tableau XXXIII Détails des expériences de polymérisation de l'éthylène

Composé	Quantité de catalyseur	Quantité de MAO	Masse de polymère obtenu
PPh₃			
R1 = CH(CH ₃) ₂	7,2 mL (0,93mM)	38	0,0310 g
R1 = CH(CH ₃) ₂	7,2 mL (0,93mM)	150 mg	1,8596 g
R1 = CH(CH ₃) ₂	7,2 mL (0,93mM)	300 mg	0,9857 g
R1 = CH ₃	4,1 mL (1,6mM)	150 mg	0,1320 g
R1 = Si(CH ₃) ₃	23,1 mL (0,29mM)	150 mg	0,1948 g
R1, R2 = CH ₃	7,0 mL (0,96mM)	150 mg	0,2680 g
R1, R3 = CH ₃	25 mL (0,25mM)	150 mg	0,1990 g
R2 = Ph	26,3 mL (0,26 mM)		
R1, R3 = CH ₃ , R2 = Ph	24 mL (0,28mM)	150 mg	0,3432 g
PMe₃			
R1 = CH ₃	6,3 mL (1,07mM)	150 mg	1,0856 g
PCy₃			
R1 = CH ₃	20,9 mL (0,32mM)	150 mg	1,8982 g
R1, R2 = CH ₃	6,7 mL (1,0mM)	38 mg	0
R1 = CH ₃ , R2 = Ph	39 mL (0,17mM)	150 mg	0

CHAPITRE 6

CONCLUSION GLOBALE

Trente composés indényles du nickel ont été synthétisés, dont vingt-trois sont nouveaux. La barrière de rotation de trois nouveaux composés a été mesurée et ceci a permis de confirmer que la présence de substituants sur l'indényle affecte sa rotation autour du nickel. Cette barrière est très élevée dans nos complexes, dépassant même les 17 Kcal/mol pour le composé [(1,3-Me₂-2-Ph)Ind]Ni(PPh₃)Cl. La phosphine présente dans le composé affecte aussi la rotation. Quelques expériences restent à faire dans ce domaine, soit l'obtention de nouveaux complexes (Ind)Ni(PR₃)Cl contenant diverses phosphines. L'effet de la phosphine sur la rotation de l'indényle pourrait alors être mieux déterminé. La barrière de rotation des composés (1,3-R₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl avec R = Et, iPr et *t*-Bu serait aussi intéressante à évaluer, pour la comparer avec celle des composés (Ind)Ni(PPh₃)Cl et (1,3-Me₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl.

Parmi les composés halogénures, le fluorure est notre seul élément manquant. Une raison possible pour son absence de coordination au nickel serait sa trop forte donation π . L'obtention et la caractérisation de ce composé permettraient de déterminer si le fluorure est effectivement le moins bon donneur σ (ayant la moins bonne influence trans) et le meilleur donneur π des halogénures parmi nos composés.

Pour ce qui est des complexes imidatos du type (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(imidato), une bonne méthode de synthèse a été établie. Une autre

évidence de la forte liaison Ni-N a été rapportée, soit la haute barrière rotationnelle de ce lien dans le complexe maléimidato (11,1 Kcal/mol), déterminée par une expérience RMN ^1H à température variable. La faible réactivité de ces composés donne malheureusement peu d'espoir pour la formation de liaisons C-N à partir de ceux-ci. Par contre, aucune étude n'a été faite en utilisant une autre phosphine que PPh_3 .

Finalement, avec les résultats intéressants obtenus dans la polymérisation de l'éthylène, nous venons d'ouvrir la porte vers ce nouveau domaine. Jusqu'à présent, notre meilleure activité est de $111 \text{ KgPE} [\text{mol}(\text{Ni}) \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}]^{-1}$. Le plus long polymère que l'on a obtenu a une masse moléculaire moyenne de $5,79 \times 10^5 \text{ g/mol}$. Il reste maintenant à tester plusieurs composés, afin de bien définir l'effet des substituants sur l'indényle et l'effet de la phosphine. Il faudra ensuite optimiser la méthode expérimentale en faisant varier la température, la pression d'éthylène, la quantité de catalyseur et d'initiateur.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ Ege, S. *Organic Chemistry, Structure and Reactivity*, D. C. Heath and Company, 3^e édition, Lexington, 1994, p. 312.
- ² Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987, p. 568.
- ³ Tamao, K.; Sumitani K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 4374.
- ⁴ O'Connor, J. M.; Casey, C. P. *Chem. Rev.* 1987, 87, 307.
- ⁵ Rerek, M. E.; Ji, L.-N.; Basolo, F. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 1208.
- ⁶ Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987, p. 256.
- ⁷ Ege, S. *Organic Chemistry, Structure and Reactivity*, D. C. Heath and Company, 3^e édition, Lexington, 1994, p. 84.
- ⁸ Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2956.
- ⁹ Tolman, C. A. *Chemical Reviews* 1977, 77 no. 3, 313.
- ¹⁰ Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987, pp. 578-579.
- ¹¹ Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987, p. 584.

-
- ¹² Brookhart, M. Congrès ACS, mars 1999, Anaheim.
- ¹³ Ege, S. *Organic Chemistry, Structure and Reactivity*, D. C. Heath and Company, 3^e édition, Lexington, 1994, p. 260.
- ¹⁴ Ege, S. *Organic Chemistry, Structure and Reactivity*, D. C. Heath and Company, 3^e édition, Lexington, 1994, p. 265.
- ¹⁵ Holland, P. L.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1092.
- ¹⁶ Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, 3^e édition, New-York, 1995, p. 229.
- ¹⁷ Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987, p. 58.
- ¹⁸ Dubuc, I. *Mémoire de maîtrise* **1998**, Université de Montréal.
- ¹⁹ Dubuc, I.; Dubois, M.-A.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 30.
- ²⁰ Huber, T. A.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1995**, *14*, 4997.
- ²¹ Weidler, A.-M. *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 2724.
- ²² Huber, T. A.; Bayrakdarian, M.; Dion, S.; Dubuc, I.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 5811.
- ²³ Kemp, W. *Organic Spectroscopy*, W. H. Freeman and Company, 3^e édition, New-York, 1991, p. 125.

-
- ²⁴ Kemp, W. *Organic Spectroscopy*, W. H. Freeman and Company, 3^e édition, New-York, 1991, p. 174.
- ²⁵ Westcott, S. A.; Kakkar, A. K.; Stringer, G.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 777.
- ²⁶ Li, C.; Nolan, S. P.; Horváth, I. T. *Organometallics* **1998**, *17*, 452.
- ²⁷ Rahman, Md. M.; Liu, H. Y.; Prock, A.; Giering, W. P. *Organometallics* **1987**, *6*, 650.
- ²⁸ Aresta, M.; Nobile, C.F.; Sacco, A. *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 167.
- ²⁹ Abraham, R.J.; Loftus, P. *Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy, an integrated approach*, John Wiley and Sons, Toronto, 1985, pp. 165-168.
- ³⁰ Dion, S.; Zargarian, D., résultats non publiés.
- ³¹ Marder, T. B.; Calabrese, J. C.; Roe, D. C.; Tulip, T. H. *Organometallics* **1987**, *6*, 2012.
- ³² Kakkar, A. K.; Taylor, N. J.; Calabrese, J. C.; Nugent, W. A.; Roe, D. C.; Connaway, E. A.; Marder, T. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 990.
- ³³ Baker, R. T.; Tulip, T. H. *Organometallics* **1986**, *5*, 839.
- ³⁴ Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428.
- ³⁵ Fontaine, F.-G.; Kadkhodazadeh, T.; Zargarian, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1253.
- ³⁶ Kadkhodazadeh, T.; Zargarian, D., résultats non publiés.

-
- ³⁷ Ege, S. *Organic Chemistry, Structure and Reactivity*, D. C. Heath and Company, 3^e édition, Lexington, 1994, p. 940.
- ³⁸ Kaminsky, W.; Steiger, R. *Polyhedron* **1988**, 7 no 22/23, 2375.
- ³⁹ Gomes, P. T.; Green, M. L.H.; Martins, A. M.; Mountford, P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 121.
- ⁴⁰ Lee, I.-M.; Gauthier, W. J.; Ball, J.A. M.; Iyengar, B.; Collins, S. *Organometallics* **1992**, 11, 2115.
- ⁴¹ Cloke, F. G. N.; Geldbach, T. J.; Hitchcock, P. B.; Love, J. B. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 343.
- ⁴² Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414.
- ⁴³ Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623.
- ⁴⁴ Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987, pp. 242-243.
- ⁴⁵ Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, 3^e édition, New-York, 1995, pp. 467-468.
- ⁴⁶ Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, 3^e édition, New-York, 1995, p. 475.
- ⁴⁷ Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Chimie Organique Avancée, volume A*, De Boeck Université, 3^e édition, Paris, 1996, p. 691

-
- ⁴⁸ Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, 14^e édition, New-York, 1992, table 8.8.
- ⁴⁹ Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, 3^e édition, New-York, 1995, p. 469.
- ⁵⁰ Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, 3^e édition, New-York, 1995, pp. 478-479.
- ⁵¹ Pilcher, A. S.; Ammon, H. L.; DeShong,
J. Am. Chem. Soc. **1995**, *117*, 5166.
- ⁵² Doherty, N. M.; Hoffman, N. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 553.
- ⁵³ Fraser, S. L.; Antipin, M. Y.; Khrostalyov, V. N.; Grushin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4769.
- ⁵⁴ Donath, H.; Avtomonov, E. V.; Sarraje, I.; von Dahlen, K.-H.; El-Essawi, M.; Lorberth, J.; Seo, B.-S. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 191.
- ⁵⁵ Villanueva, L. A.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M. *Organometallics* **1994**, *13*, 3921.
- ⁵⁶ a) Hartwig, J. F.; Richards, S.; Barañano, D.; Paul, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3626.
b) Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4206.
c) Louie, J.; Paul, F.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **1996**, *15*, 2794. d) Mann, G.; Hartwig, J. F.; Driver, M. S.; Fernández-Rivas, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 827.
- ⁵⁷ Park, S.; Rheingold, A. L.; Roundhill, D. M. *Organometallics* **1991**, *10*, 615.

-
- ⁵⁸ Leung, W.-H.; Wu, M.-C.; Chim, J. L. C.; Wong, W.-T. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4801.
- ⁵⁹ Vollmerhaus, R.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 4762.
- ⁶⁰ Venanzy, L. M. *J. Chem. Soc.* **1958**, *1*, 719.
- ⁶¹ American Chemical Society, *Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 5223e.

ANNEXE I

Tableau I.1 Données cristallographiques pour le complexe (1-iPr-Ind)Ni(PPh₃)Cl

Formule	C ₃₀ H ₂₈ ClNiP
Masse molaire	513,654
Groupe spatial	Monoclinique, P2 ₁ /n
a, Å	10,157(9)
b, Å	27,89(3)
c, Å	10,262(7)
α, °	90
β, °	117,05(6)
γ, °	90
Volume, Å ³	2589(4)
D _{calc} , g cm ⁻³	1,3178
Z	4
Température, K	293(2)
μ, mm ⁻¹	2,718
Dimension du cristal, mm	0,68 x 0,57 x 0,41
θ max, °	69,86
Nombre de réflexions mesurées	17994
Nombre de réflexions indépendantes	4907
Nombre de réflexions observées	3487
Variation des standards	aucune
hkl mesurées	-12 ≤ h ≤ 12 -33 ≤ k ≤ 33 -12 ≤ l ≤ 12
R	0,0834
wR	0,1999
S	1,180

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

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

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

Tableau I.2 Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes équivalents
 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (1-*i*-Pr-Ind)Ni(PPh₃)Cl

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

Atome	X	Y	Z	Ueq
Ni	0,26873(8)	0,08964(2)	0,73291(7)	4,55(3)
P	0,30909(12)	0,15396(3)	0,63624(10)	4,18(3)
Cl	0,45228(14)	0,09909(4)	0,95139(11)	6,30(4)
C(1)	0,1919(5)	0,02299(15)	0,7778(5)	4,78(9)
C(2)	0,0774(5)	0,05522(17)	0,6979(6)	5,82(11)
C(3)	0,0798(5)	0,06587(17)	0,5647(5)	6,17(13)
C(3A)	0,1796(5)	0,03288(15)	0,5460(4)	5,13(11)
C(4)	0,2169(6)	0,0248(2)	0,4344(5)	6,80(15)
C(5)	0,3165(8)	-0,0102(2)	0,4510(6)	8,32(18)
C(6)	0,3872(8)	-0,0361(2)	0,5798(7)	7,99(16)
C(7)	0,3552(6)	-0,02783(17)	0,6960(5)	5,98(12)
C(7A)	0,2495(5)	0,00613(15)	0,6784(4)	4,62(10)
C(8)	0,2352(6)	0,00109(17)	0,9241(5)	5,77(12)
C(9)	0,1903(9)	0,0321(3)	1,0211(7)	9,8(2)
C(10)	0,1708(6)	-0,04984(19)	0,9056(6)	7,43(16)
C(21)	0,5039(5)	0,16461(14)	0,6916(4)	4,48(9)
C(22)	0,5626(6)	0,20992(17)	0,7010(5)	5,88(12)
C(23)	0,7072(6)	0,2159(2)	0,7309(6)	7,00(14)
C(24)	0,7980(6)	0,1769(3)	0,7501(6)	7,71(16)
C(25)	0,7388(7)	0,1312(2)	0,7396(7)	7,89(16)
C(26)	0,5966(6)	0,12523(18)	0,7141(5)	6,11(12)
C(31)	0,2439(5)	0,20862(16)	0,6842(5)	4,98(10)
C(32)	0,2447(8)	0,2109(2)	0,8206(7)	8,49(19)
C(33)	0,1986(11)	0,2518(3)	0,8622(9)	12,0(3)
C(34)	0,1516(9)	0,2908(3)	0,7744(10)	10,9(3)
C(35)	0,1503(8)	0,2894(2)	0,6382(8)	9,2(2)
C(36)	0,1946(7)	0,24825(18)	0,5942(6)	6,79(14)
C(41)	0,2324(5)	0,15580(14)	0,4362(5)	5,19(11)
C(42)	0,3196(6)	0,14848(17)	0,3684(5)	5,88(12)
C(43)	0,2593(8)	0,1463(2)	0,2155(5)	7,90(17)
C(44)	0,1101(8)	0,1513(2)	0,1349(6)	8,00(18)
C(45)	0,0205(7)	0,15882(17)	0,1981(6)	7,18(16)
C(46)	0,0800(6)	0,16122(16)	0,3499(5)	5,77(12)

Tableau I.3 Facteurs de température anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^2$) pour le complexe
(1-iPr-Ind)Ni(PPh₃)Cl

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	4,95(4)	4,27(4)	3,09(4)	0,38(3)	0,66(3)	-0,31(3)
P	4,86(6)	3,79(5)	2,74(5)	0,23(4)	0,72(4)	0,13(4)
Cl	7,10(8)	5,97(7)	3,27(5)	0,59(4)	0,14(5)	-1,26(5)
C(1)	5,0(2)	4,8(2)	4,4(2)	0,28(18)	1,91(19)	-0,65(18)
C(2)	4,8(2)	6,0(3)	6,1(3)	0,4(2)	2,1(2)	-0,3(2)
C(3)	5,1(3)	5,3(3)	5,6(3)	1,2(2)	0,2(2)	-0,5(2)
C(3A)	5,7(2)	4,6(2)	2,91(19)	-0,12(17)	0,08(18)	-1,48(19)
C(4)	9,1(4)	6,9(3)	2,6(2)	-0,2(2)	1,1(2)	-1,8(3)
C(5)	13,2(6)	7,7(4)	4,7(3)	-0,8(3)	4,5(3)	-0,2(4)
C(6)	10,6(5)	7,2(3)	6,9(4)	-0,5(3)	4,6(4)	1,4(3)
C(7)	7,2(3)	5,3(3)	4,5(2)	0,2(2)	1,9(2)	0,6(2)
C(7A)	5,2(2)	4,6(2)	2,76(18)	0,20(16)	0,62(17)	-0,61(17)
C(8)	6,8(3)	6,4(3)	4,0(2)	0,3(2)	2,4(2)	-1,0(2)
C(9)	14,2(6)	10,4(5)	7,8(4)	-0,8(4)	7,7(5)	-1,8(5)
C(10)	8,1(4)	7,3(3)	5,9(3)	2,3(3)	2,3(3)	-1,4(3)
C(21)	5,0(2)	4,6(2)	2,72(18)	-0,10(15)	0,84(17)	-0,27(17)
C(22)	7,3(3)	5,1(2)	4,4(2)	-0,3(2)	1,9(2)	-0,7(2)
C(23)	7,0(3)	7,6(3)	5,9(3)	-0,7(3)	2,5(3)	-2,3(3)
C(24)	5,8(3)	11,0(5)	5,2(3)	1,3(3)	1,5(2)	-1,2(3)
C(25)	7,1(4)	8,6(4)	7,8(4)	1,8(3)	3,2(3)	1,8(3)
C(26)	6,1(3)	5,4(3)	5,9(3)	0,5(2)	1,9(2)	0,4(2)
C(31)	5,7(3)	4,7(2)	3,9(2)	-0,36(17)	1,65(19)	0,34(19)
C(32)	13,4(6)	7,6(4)	5,4(3)	0,9(3)	5,1(4)	3,1(4)
C(33)	19,8(10)	10,3(6)	8,8(5)	-0,5(4)	9,1(6)	3,9(6)
C(34)	12,8(6)	8,4(5)	12,7(7)	-2,0(5)	6,8(6)	3,3(4)
C(35)	9,5(5)	5,8(3)	9,5(5)	-0,1(3)	1,9(4)	2,6(3)
C(36)	8,4(4)	5,4(3)	5,4(3)	0,6(2)	2,2(3)	1,3(3)
C(41)	6,2(3)	3,7(2)	3,9(2)	0,27(16)	0,8(2)	0,13(18)
C(42)	7,4(3)	5,9(3)	2,9(2)	-0,23(19)	1,1(2)	0,3(2)
C(43)	11,6(5)	7,9(4)	3,4(2)	-0,6(2)	2,6(3)	0,4(3)
C(44)	11,0(5)	6,9(3)	3,3(2)	-0,4(2)	0,8(3)	0,1(3)
C(45)	7,4(3)	5,6(3)	4,0(3)	0,3(2)	-1,3(2)	0,4(2)
C(46)	6,1(3)	5,0(2)	4,0(2)	0,54(18)	0,4(2)	0,5(2)

Tableau I.4 Longueur des liaisons (Å) et angles (°) pour le complexe (1-iPr-Ind)Ni(PPh₃)Cl

Ni-C(3)	2,022(5)	Ni-C(2)	2,048(5)
Ni-C(1)	2,145(5)	Ni-P	2,177(2)
Ni-Cl	2,184(2)	Ni-C(3A)	2,329(4)
Ni-C(7A)	2,382(5)	P-C(31)	1,817(5)
P-C(21)	1,817(5)	P-C(41)	1,836(5)
C(1)-C(2)	1,402(6)	C(1)-C(7A)	1,465(6)
C(1)-C(8)	1,490(6)	C(2)-C(3)	1,411(7)
C(3)-C(3A)	1,445(7)	C(3A)-C(4)	1,379(7)
C(3A)-C(7A)	1,424(5)	C(4)-C(5)	1,361(9)
C(5)-C(6)	1,386(8)	C(6)-C(7)	1,390(7)
C(7)-C(7A)	1,381(6)	C(8)-C(9)	1,536(7)
C(8)-C(10)	1,539(7)	C(21)-C(22)	1,382(6)
C(21)-C(26)	1,396(6)	C(22)-C(23)	1,368(7)
C(23)-C(24)	1,381(9)	C(24)-C(25)	1,393(9)
C(25)-C(26)	1,356(7)	C(31)-C(36)	1,380(6)
C(31)-C(32)	1,397(7)	C(32)-C(33)	1,374(9)
C(33)-C(34)	1,353(11)	C(34)-C(35)	1,391(11)
C(35)-C(36)	1,382(8)	C(41)-C(42)	1,367(7)
C(41)-C(46)	1,399(7)	C(42)-C(43)	1,402(6)
C(43)-C(44)	1,364(9)	C(44)-C(45)	1,353(9)
C(45)-C(46)	1,393(7)		
C(3)-Ni-C(2)	40,6(2)	C(3)-Ni-C(1)	66,60(18)
C(2)-Ni-C(1)	38,99(17)	C(3)-Ni-P	100,56(15)
C(2)-Ni-P	131,82(15)	C(1)-Ni-P	166,88(12)
C(3)-Ni-Cl	162,10(15)	C(2)-Ni-Cl	122,38(16)
C(1)-Ni-Cl	96,21(13)	P-Ni-Cl	96,81(6)
C(3)-Ni-C(3A)	37,97(19)	C(2)-Ni-C(3A)	63,6(2)
C(1)-Ni-C(3A)	62,92(17)	P-Ni-C(3A)	105,54(13)
Cl-Ni-C(3A)	139,29(12)	C(3)-Ni-C(7A)	62,25(17)
C(2)-Ni-C(7A)	62,00(18)	C(1)-Ni-C(7A)	37,28(16)
P-Ni-C(7A)	135,30(12)	Cl-Ni-C(7A)	107,44(10)
C(3A)-Ni-C(7A)	35,16(13)	C(31)-P-C(21)	104,9(2)
C(31)-P-C(41)	105,0(2)	C(21)-P-C(41)	101,1(2)
C(31)-P-Ni	113,62(17)	C(21)-P-Ni	113,33(14)
C(41)-P-Ni	117,42(14)	C(2)-C(1)-C(7A)	106,7(4)
C(2)-C(1)-C(8)	129,6(4)	C(7A)-C(1)-C(8)	122,8(4)
C(2)-C(1)-Ni	66,8(3)	C(7A)-C(1)-Ni	80,2(2)
C(8)-C(1)-Ni	127,0(3)	C(1)-C(2)-C(3)	109,0(4)
C(1)-C(2)-Ni	74,3(3)	C(3)-C(2)-Ni	68,7(3)
C(2)-C(3)-C(3A)	108,5(4)	C(2)-C(3)-Ni	70,7(3)
C(3A)-C(3)-Ni	82,6(3)	C(4)-C(3A)-C(7A)	120,1(5)
C(4)-C(3A)-C(3)	133,5(4)	C(7A)-C(3A)-C(3)	106,4(4)
C(4)-C(3A)-Ni	130,1(3)	C(7A)-C(3A)-Ni	74,5(2)
C(3)-C(3A)-Ni	59,4(2)	C(5)-C(4)-C(3A)	118,8(5)
C(4)-C(5)-C(6)	121,8(5)	C(5)-C(6)-C(7)	120,6(6)
C(7A)-C(7)-C(6)	118,2(5)	C(7)-C(7A)-C(3A)	120,3(4)
C(7)-C(7A)-C(1)	131,4(4)	C(3A)-C(7A)-C(1)	108,2(4)
C(7)-C(7A)-Ni	131,6(3)	C(3A)-C(7A)-Ni	70,4(2)
C(1)-C(7A)-Ni	62,5(2)	C(1)-C(8)-C(9)	112,5(5)

C(1)-C(8)-C(10)	109,9(4)	C(9)-C(8)-C(10)	111,4(5)
C(22)-C(21)-C(26)	118,1(5)	C(22)-C(21)-P	123,0(4)
C(26)-C(21)-P	118,7(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120,8(5)
C(22)-C(23)-C(24)	121,1(5)	C(23)-C(24)-C(25)	118,3(5)
C(26)-C(25)-C(24)	120,7(6)	C(25)-C(26)-C(21)	121,0(5)
C(36)-C(31)-C(32)	118,0(5)	C(36)-C(31)-P	123,8(4)
C(32)-C(31)-P	118,2(4)	C(33)-C(32)-C(31)	120,1(6)
C(34)-C(33)-C(32)	121,8(6)	C(33)-C(34)-C(35)	119,0(6)
C(36)-C(35)-C(34)	119,7(6)	C(31)-C(36)-C(35)	121,3(5)
C(42)-C(41)-C(46)	118,7(4)	C(42)-C(41)-P	121,4(4)
C(46)-C(41)-P	119,7(4)	C(41)-C(42)-C(43)	121,4(5)
C(44)-C(43)-C(42)	118,2(6)	C(45)-C(44)-C(43)	122,0(5)
C(44)-C(45)-C(46)	120,0(5)	C(45)-C(46)-C(41)	119,7(5)

Tableau I.5 Angles de torsion (°) pour le complexe (1-*i*Pr-Ind)Ni(PPh₃)Cl

C(3)-Ni-P-C(31)	97,1(2)	C(2)-Ni-P-C(31)	67,6(3)
C(1)-Ni-P-C(31)	108,5(6)	Cl-Ni-P-C(31)	-78,54(18)
C(3A)-Ni-P-C(31)	135,8(2)	C(7A)-Ni-P-C(31)	158,1(2)
C(3)-Ni-P-C(21)	-143,2(2)	C(2)-Ni-P-C(21)	-172,8(2)
C(1)-Ni-P-C(21)	-131,9(6)	Cl-Ni-P-C(21)	41,09(16)
C(3A)-Ni-P-C(21)	-104,6(2)	C(7A)-Ni-P-C(21)	-82,3(2)
C(3)-Ni-P-C(41)	-25,8(2)	C(2)-Ni-P-C(41)	-55,3(3)
C(1)-Ni-P-C(41)	-14,5(6)	Cl-Ni-P-C(41)	158,50(19)
C(3A)-Ni-P-C(41)	12,9(2)	C(7A)-Ni-P-C(41)	35,1(3)
C(3)-Ni-C(1)-C(2)	-38,6(3)	P-Ni-C(1)-C(2)	-50,8(7)
Cl-Ni-C(1)-C(2)	136,2(3)	C(3A)-Ni-C(1)-C(2)	-80,6(3)
C(7A)-Ni-C(1)-C(2)	-113,0(4)	C(3)-Ni-C(1)-C(7A)	74,4(3)
C(2)-Ni-C(1)-C(7A)	113,0(4)	P-Ni-C(1)-C(7A)	62,2(7)
Cl-Ni-C(1)-C(7A)	-110,8(2)	C(3A)-Ni-C(1)-C(7A)	32,4(2)
C(3)-Ni-C(1)-C(8)	-161,6(5)	C(2)-Ni-C(1)-C(8)	-123,0(6)
P-Ni-C(1)-C(8)	-173,8(4)	Cl-Ni-C(1)-C(8)	13,2(4)
C(3A)-Ni-C(1)-C(8)	156,4(5)	C(7A)-Ni-C(1)-C(8)	124,0(5)
C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	-10,9(5)	C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	180,0(4)
Ni-C(1)-C(2)-C(3)	60,3(3)	C(7A)-C(1)-C(2)-Ni	-71,2(3)
C(8)-C(1)-C(2)-Ni	119,7(5)	C(3)-Ni-C(2)-C(1)	118,2(4)
P-Ni-C(2)-C(1)	166,4(2)	Cl-Ni-C(2)-C(1)	-54,6(3)
C(3A)-Ni-C(2)-C(1)	78,8(3)	C(7A)-Ni-C(2)-C(1)	39,2(3)
C(1)-Ni-C(2)-C(3)	-118,2(4)	P-Ni-C(2)-C(3)	48,1(4)
Cl-Ni-C(2)-C(3)	-172,8(2)	C(3A)-Ni-C(2)-C(3)	-39,4(3)
C(7A)-Ni-C(2)-C(3)	-79,1(3)	C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	11,1(5)
Ni-C(2)-C(3)-C(3A)	74,9(3)	C(1)-C(2)-C(3)-Ni	-63,8(3)
C(1)-Ni-C(3)-C(2)	37,2(3)	P-Ni-C(3)-C(2)	-145,6(3)
Cl-Ni-C(3)-C(2)	20,2(7)	C(3A)-Ni-C(3)-C(2)	112,6(4)
C(7A)-Ni-C(3)-C(2)	78,4(3)	C(2)-Ni-C(3)-C(3A)	-112,6(4)
C(1)-Ni-C(3)-C(3A)	-75,4(3)	P-Ni-C(3)-C(3A)	101,8(2)
Cl-Ni-C(3)-C(3A)	-92,4(6)	C(7A)-Ni-C(3)-C(3A)	-34,2(2)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	175,1(5)	Ni-C(3)-C(3A)-C(4)	-118,1(5)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	-6,6(5)	Ni-C(3)-C(3A)-C(7A)	60,1(3)
C(2)-C(3)-C(3A)-Ni	-66,7(3)	C(3)-Ni-C(3A)-C(4)	123,2(6)
C(2)-Ni-C(3A)-C(4)	165,3(5)	C(1)-Ni-C(3A)-C(4)	-150,8(5)
P-Ni-C(3A)-C(4)	35,9(5)	Cl-Ni-C(3A)-C(4)	-84,9(5)
C(7A)-Ni-C(3A)-C(4)	-116,5(6)	C(3)-Ni-C(3A)-C(7A)	-120,3(4)
C(2)-Ni-C(3A)-C(7A)	-78,2(3)	C(1)-Ni-C(3A)-C(7A)	-34,3(3)
P-Ni-C(3A)-C(7A)	152,4(2)	Cl-Ni-C(3A)-C(7A)	31,6(4)
C(2)-Ni-C(3A)-C(3)	42,1(3)	C(1)-Ni-C(3A)-C(3)	86,0(3)
P-Ni-C(3A)-C(3)	-87,3(3)	Cl-Ni-C(3A)-C(3)	151,9(2)
C(7A)-Ni-C(3A)-C(3)	120,3(4)	C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	2,6(7)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	-179,4(5)	Ni-C(3A)-C(4)-C(5)	97,4(6)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	-3,7(9)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	1,8(10)
C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	1,1(9)	C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	-2,1(7)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	-179,8(5)	C(6)-C(7)-C(7A)-Ni	-92,0(6)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	0,3(7)	C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-178,2(4)
Ni-C(3A)-C(7A)-C(7)	-127,4(4)	C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	178,4(4)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-0,1(5)	Ni-C(3A)-C(7A)-C(1)	50,7(3)
C(4)-C(3A)-C(7A)-Ni	127,7(4)	C(3)-C(3A)-C(7A)-Ni	-50,8(3)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	-175,4(5)	C(8)-C(1)-C(7A)-C(7)	-5,4(7)
Ni-C(1)-C(7A)-C(7)	122,6(5)	C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	6,7(5)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(3A)	176,7(4)	Ni-C(1)-C(7A)-C(3A)	-55,3(3)

C(2)-C(1)-C(7A)-Ni	62,0(3)	C(8)-C(1)-C(7A)-Ni	-128,0(4)
C(3)-Ni-C(7A)-C(7)	150,5(5)	C(2)-Ni-C(7A)-C(7)	-163,4(5)
C(1)-Ni-C(7A)-C(7)	-122,4(5)	P-Ni-C(7A)-C(7)	74,2(4)
Cl-Ni-C(7A)-C(7)	-45,4(4)	C(3A)-Ni-C(7A)-C(7)	113,6(5)
C(3)-Ni-C(7A)-C(3A)	36,9(3)	C(2)-Ni-C(7A)-C(3A)	83,1(3)
C(1)-Ni-C(7A)-C(3A)	124,0(4)	P-Ni-C(7A)-C(3A)	-39,4(3)
Cl-Ni-C(7A)-C(3A)	-159,0(2)	C(3)-Ni-C(7A)-C(1)	-87,1(3)
C(2)-Ni-C(7A)-C(1)	-41,0(3)	P-Ni-C(7A)-C(1)	-163,4(2)
Cl-Ni-C(7A)-C(1)	77,0(3)	C(3A)-Ni-C(7A)-C(1)	-124,0(4)
C(2)-C(1)-C(8)-C(9)	-26,1(7)	C(7A)-C(1)-C(8)-C(9)	166,3(5)
Ni-C(1)-C(8)-C(9)	62,9(6)	C(2)-C(1)-C(8)-C(10)	98,7(6)
C(7A)-C(1)-C(8)-C(10)	-68,9(6)	Ni-C(1)-C(8)-C(10)	-172,3(4)
C(31)-P-C(21)-C(22)	-26,0(4)	C(41)-P-C(21)-C(22)	82,9(4)
Ni-P-C(21)-C(22)	-150,5(3)	C(31)-P-C(21)-C(26)	159,3(4)
C(41)-P-C(21)-C(26)	-91,7(4)	Ni-P-C(21)-C(26)	34,9(4)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0,4(7)	P-C(21)-C(22)-C(23)	-174,3(4)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	1,0(8)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0,5(9)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1,4(9)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	2,8(9)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-2,2(7)	P-C(21)-C(26)-C(25)	172,6(4)
C(21)-P-C(31)-C(36)	86,2(5)	C(41)-P-C(31)-C(36)	-19,9(5)
Ni-P-C(31)-C(36)	-149,5(4)	C(21)-P-C(31)-C(32)	-93,2(5)
C(41)-P-C(31)-C(32)	160,6(5)	Ni-P-C(31)-C(32)	31,1(5)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-0,5(10)	P-C(31)-C(32)-C(33)	179,0(7)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-0,1(14)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-0,1(15)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	0,9(13)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	1,4(9)
P-C(31)-C(36)-C(35)	-178,1(5)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-1,6(10)
C(31)-P-C(41)-C(42)	129,9(4)	C(21)-P-C(41)-C(42)	21,0(4)
Ni-P-C(41)-C(42)	-102,9(4)	C(31)-P-C(41)-C(46)	-55,0(4)
C(21)-P-C(41)-C(46)	-163,9(3)	Ni-P-C(41)-C(46)	72,3(4)
C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	-0,1(7)	P-C(41)-C(42)-C(43)	175,1(4)
C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-0,5(8)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	0,8(9)
C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-0,5(9)	C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	-0,1(7)
C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	0,3(7)	P-C(41)-C(46)-C(45)	-175,0(3)

Tableau I.6 Description des plans pour le complexe (1-iPr-Ind)Ni(PPh₃)Cl

(* indique les atomes utilisés pour définir le plan)

Plan no 1

* 0,000 (0,000) C1
 * 0,000 (0,000) C2
 * 0,000 (0,000) C3
 1,712 (0,005) Ni
 -0,264 (0,013) C3A
 -0,266 (0,012) C7A
 0,000 (0,009) C8

Déviatiion "rms" des atomes utilisés = 0,000

Plan no 2

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif) = 10,99 (0,70)

* 0,000 (0,002) C1
 * 0,000 (0,002) C3
 * 0,000 (0,003) C3A
 * 0,000 (0,003) C7A
 1,738 (0,004) Ni
 -0,156 (0,007) C2
 0,032 (0,008) C4
 0,037 (0,009) C7
 -0,071 (0,008) C8
 0,009 (0,011) C5
 0,029 (0,012) C6

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 3

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif) = 0,50 (0,41)

* -0,005 (0,003) C3A
 * 0,019 (0,004) C4
 * -0,016 (0,005) C5
 * -0,001 (0,005) C6
 * 0,014 (0,004) C7
 * -0,011 (0,003) C7A
 1,741 (0,006) Ni
 -0,001 (0,007) C1
 -0,146 (0,008) C2
 0,006 (0,008) C3

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,013

Plan no 4

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif) = 10,53 (0,68)

- * 0,000 (0,000) C1
- * 0,000 (0,000) C2
- * 0,000 (0,000) C3

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 5

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif) = 11,74 (0,77)

- * 0,004 (0,002) C4
- * -0,007 (0,004) C5
- * 0,007 (0,004) C6
- * -0,004 (0,002) C7

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,006

Plan no 6

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif) = 3,63 (0,55)

- * 0,051 (0,003) C1
- * -0,064 (0,003) C2
- * 0,051 (0,003) C3
- * -0,018 (0,003) C3A
- * -0,019 (0,003) C7A

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,045

Plan no 7

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 2,42 (0,36)

- * 0,019 (0,004) C4
- * -0,016 (0,005) C5
- * -0,001 (0,005) C6
- * 0,014 (0,004) C7
- * -0,011 (0,003) C7A
- * -0,005 (0,003) C3A

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,013

Plan no 8

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 75,05 (0,19)

- * -0,006 (0,003) C21
- * -0,005 (0,003) C22
- * 0,008 (0,004) C23
- * 0,000 (0,004) C24
- * -0,011 (0,004) C25
- * 0,014 (0,004) C26
- 0,174 (0,006) P

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,009

Plan no 9

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 76,11 (0,24)

- * 0,004 (0,004) C31
- * 0,001 (0,006) C32
- * -0,003 (0,007) C33
- * -0,001 (0,007) C34
- * 0,006 (0,005) C35
- * -0,008 (0,005) C36
- 0,037 (0,009) P

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,004

Plan no 10

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 62,55 (0,22)

- * -0,002 (0,003) C41
- * -0,001 (0,004) C42
- * 0,004 (0,004) C43
- * -0,004 (0,004) C44
- * 0,001 (0,004) C45
- * 0,002 (0,003) C46
- 0,141 (0,006) P

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,002

ANNEXE II

Tableau II.1 Données cristallographiques pour le complexe [(1,3-Me₂-2-Ph)Ind]Ni(PPh₃)Cl

Formule	C ₇₀ H ₆₀ Cl ₂ Ni ₂ P ₂
Masse molaire	1151,440
Groupe spatial	triclinique, P1
a, Å	12,146(6)
b, Å	12,848(7)
c, Å	20,358(9)
α, °	108,12(4)
β, °	106,05(4)
γ, °	91,38(4)
Volume, Å ³	2881(2)
D _{calc} , g cm ⁻³	1,3276
Z	2
Température, K	293(2)
μ, mm ⁻¹	2,506
Dimension du cristal, mm	0,26 x 0,14 x 0,03
θ max, °	49,92
Nombre de réflexions mesurées	4032
Nombre de réflexions indépendantes	3812
Nombre de réflexions observées	1980 avec >2σ(I)
Variation des standards	aucune
hkl mesurées	-12 ≤ h ≤ 12 0 ≤ k ≤ 12 -9 ≤ l ≤ 9
R	0,1883
wR	0,5099
S	2,202

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

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

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

Tableau II.2 Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^2$) pour le
 complexe [(1,3-Me₂-2-Ph)Ind]Ni(PPh₃)Cl

Atome	X	Y	Z	Uiso
Ni(1)	0,2745(5)	0,9966(5)	0,1905(4)	5,3(3) ^a
Cl(1)	0,4635(7)	1,0193(8)	0,2276(6)	7,0(4) ^a
P(1)	0,2559(7)	1,0287(7)	0,2977(7)	4,5(3)
C(2)	0,178(2)	1,030(3)	0,097(2)	5,8(11)
C(3)	0,103(3)	0,970(2)	0,122(2)	5,8(12)
C(3A)	0,134(2)	0,859(2)	0,107(2)	4,5(10)
C(4)	0,084(3)	0,759(2)	0,113(2)	6,8(13)
C(5)	0,130(3)	0,658(3)	0,086(2)	8,5(15)
C(6)	0,222(3)	0,653(2)	0,063(2)	6,6(13)
C(7)	0,276(3)	0,747(2)	0,054(2)	6,4(12)
C(7A)	0,232(2)	0,854(2)	0,078(2)	4,5(10)
C(1)	0,264(3)	0,961(2)	0,075(2)	5,5(11)
C(8)	0,359(3)	0,985(3)	0,050(2)	8,3(14)
C(9)	-0,008(3)	0,999(3)	0,133(2)	6,9(13)
C(10)	0,1771(19)	1,1452(14)	0,1020(14)	5,0(11)
C(11)	0,0744(16)	1,1770(16)	0,0677(14)	5,9(12)
C(12)	0,0668(16)	1,2873(18)	0,0742(14)	5,0(11)
C(13)	0,162(2)	1,3658(13)	0,1150(15)	7,9(14)
C(14)	0,2645(17)	1,3340(17)	0,1493(14)	7,9(14)
C(15)	0,2722(15)	1,2236(19)	0,1428(14)	5,8(12)
C(21)	0,1137(13)	1,020(2)	0,3064(16)	8,0(14)
C(22)	0,0505(18)	1,1097(15)	0,3138(16)	4,5(10)
C(23)	-0,0655(17)	1,0949(18)	0,3090(16)	7,7(14)
C(24)	-0,1185(13)	0,991(2)	0,2967(17)	7,0(13)
C(25)	-0,055(2)	0,9012(16)	0,2893(18)	11,3(18)
C(26)	0,0607(19)	0,9159(17)	0,2941(17)	6,1(12)
C(31)	0,3165(19)	1,1652(13)	0,3618(13)	5,5(11)
C(32)	0,380(2)	1,234(2)	0,3413(11)	6,7(12)
C(33)	0,419(2)	1,3425(19)	0,3862(16)	10,4(17)
C(34)	0,394(2)	1,3817(13)	0,4517(15)	9,2(15)
C(35)	0,331(2)	1,313(2)	0,4723(11)	6,7(13)
C(36)	0,2919(18)	1,2044(18)	0,4273(15)	6,8(13)
C(41)	0,324(2)	0,929(2)	0,3369(19)	7,2(13)
C(42)	0,354(3)	0,942(2)	0,4102(17)	11,8(19)
C(43)	0,412(3)	0,864(3)	0,4358(14)	14(2)
C(44)	0,441(2)	0,773(2)	0,388(2)	9,0(15)
C(45)	0,412(2)	0,7607(19)	0,3148(19)	16(3)
C(46)	0,354(2)	0,839(3)	0,2892(14)	7,6(13)
Ni(5)	0,2981(4)	0,4922(4)	0,7767(4)	4,5(3) ^a
Cl(5)	0,4440(7)	0,4774(7)	0,7354(6)	6,3(4) ^a
P(5)	0,1709(7)	0,4495(7)	0,6710(6)	4,8(3)
C(51)	0,402(2)	0,548(2)	0,891(2)	3,2(9)
C(52)	0,302(3)	0,469(3)	0,877(2)	4,6(11)
C(53)	0,205(3)	0,523(3)	0,854(3)	7,1(13)
C(53A)	0,244(3)	0,631(3)	0,862(2)	4,2(10)
C(54)	0,185(3)	0,719(3)	0,849(2)	6,0(12)
C(55)	0,241(3)	0,815(3)	0,853(2)	5,3(11)
C(56)	0,356(3)	0,819(3)	0,868(2)	6,2(12)

C(57)	0,418(3)	0,740(3)	0,882(2)	5,7(11)
C(57A)	0,367(3)	0,645(3)	0,881(2)	5,5(11)
C(58)	0,519(2)	0,525(3)	0,911(2)	4,5(10)
C(59)	0,083(3)	0,478(3)	0,843(2)	7,0(13)
C(60)	0,305(2)	0,3577(15)	0,8855(14)	5,9(12)
C(61)	0,2439(17)	0,3336(17)	0,9284(13)	4,0(10)
C(62)	0,248(2)	0,233(2)	0,9400(13)	7,4(13)
C(63)	0,313(2)	0,1556(16)	0,9088(15)	8,6(15)
C(64)	0,3741(19)	0,1797(18)	0,8659(14)	7,2(13)
C(65)	0,3704(19)	0,281(2)	0,8542(13)	6,1(12)
C(71)	0,168(2)	0,3091(13)	0,6147(14)	6,2(12)
C(72)	0,253(2)	0,247(2)	0,6370(13)	8,7(15)
C(73)	0,248(2)	0,136(2)	0,5963(17)	10,9(18)
C(74)	0,157(3)	0,0887(13)	0,5333(16)	10,1(17)
C(75)	0,072(2)	0,151(2)	0,5110(12)	9,7(16)
C(76)	0,077(2)	0,2614(19)	0,5517(15)	8,3(14)
C(81)	0,2018(19)	0,5434(17)	0,6263(15)	3,8(10)
C(82)	0,2666(19)	0,644(2)	0,6694(11)	6,0(12)
C(83)	0,2930(18)	0,7192(14)	0,6376(15)	6,5(12)
C(84)	0,255(2)	0,693(2)	0,5628(16)	8,1(14)
C(85)	0,190(2)	0,592(2)	0,5197(11)	7,8(14)
C(86)	0,1636(18)	0,5173(15)	0,5515(14)	7,5(14)
C(91)	0,0219(13)	0,4630(19)	0,6670(16)	5,7(11)
C(92)	-0,0199(16)	0,5647(16)	0,6762(16)	4,5(10)
C(93)	-0,1299(18)	0,5764(16)	0,6833(15)	8,4(15)
C(94)	-0,1981(14)	0,486(2)	0,6814(15)	5,6(11)
C(95)	-0,1563(18)	0,3847(17)	0,6723(17)	9,4(16)
C(96)	-0,0463(19)	0,3730(15)	0,6651(16)	6,6(12)

^a Atomes affinis en mode anisotrope, $U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$.

Tableau II.3 Facteurs de température anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^2$) pour le complexe
[(1,3-Me₂-2-Ph)Ind]Ni(PPh₃)Cl

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	5,1(4)	4,7(4)	5,1(8)	1,0(4)	0,6(4)	0,9(3)
Cl(1)	5,1(6)	8,2(7)	4,0(11)	-1,5(6)	-0,4(6)	0,0(5)
Ni(5)	5,1(4)	3,8(4)	2,4(8)	-0,6(3)	-0,3(3)	0,2(3)
Cl(5)	6,0(6)	5,1(6)	4,5(12)	-1,0(6)	-0,7(6)	-0,1(5)

Tableau II.4 Longueur des liaisons (Å) et angles (°) pour le complexe

[(1,3-Me₂-2-Ph)Ind]Ni(PPh₃)Cl^b

Ni(1)-C(3)	2,11(3)	Ni(1)-C(2)	2,11(4)
Ni(1)-P(1)	2,169(15)	Ni(1)-Cl(1)	2,190(10)
Ni(1)-C(1)	2,22(4)	Ni(1)-C(3A)	2,30(3)
Ni(1)-C(7A)	2,36(3)	P(1)-C(21)	1,789(14)
P(1)-C(41)	1,812(15)	P(1)-C(31)	1,818(14)
C(2)-C(1)	1,47(3)	C(2)-C(3)	1,47(3)
C(2)-C(10)	1,45(4)	C(3)-C(3A)	1,44(3)
C(3)-C(9)	1,46(3)	C(3A)-C(7A)	1,46(4)
C(3A)-C(4)	1,48(3)	C(4)-C(5)	1,43(3)
C(5)-C(6)	1,32(5)	C(6)-C(7)	1,44(3)
C(7)-C(7A)	1,48(3)	C(7A)-C(1)	1,45(3)
C(1)-C(8)	1,45(3)	C(10)-C(11)	1,3900
C(10)-C(15)	1,3900	C(11)-C(12)	1,3900
C(12)-C(13)	1,3900	C(13)-C(14)	1,3900
C(14)-C(15)	1,3900	C(21)-C(22)	1,3900
C(21)-C(26)	1,3900	C(22)-C(23)	1,3900
C(23)-C(24)	1,3900	C(24)-C(25)	1,3900
C(25)-C(26)	1,3900	C(31)-C(32)	1,3900
C(31)-C(36)	1,3900	C(32)-C(33)	1,3900
C(33)-C(34)	1,3900	C(34)-C(35)	1,3900
C(35)-C(36)	1,3900	C(41)-C(42)	1,3900
C(41)-C(46)	1,3900	C(42)-C(43)	1,3900
C(43)-C(44)	1,3900	C(44)-C(45)	1,3900
C(45)-C(46)	1,3900	Ni(5)-Cl(5)	2,151(12)
Ni(5)-C(52)	2,14(5)	Ni(5)-C(53)	2,13(4)
Ni(5)-P(5)	2,169(13)	Ni(5)-C(51)	2,19(4)
Ni(5)-C(53A)	2,32(3)	Ni(5)-C(57A)	2,33(4)
P(5)-C(71)	1,804(14)	P(5)-C(91)	1,805(13)
P(5)-C(81)	1,811(14)	C(51)-C(57A)	1,37(4)
C(51)-C(52)	1,46(4)	C(51)-C(58)	1,44(4)
C(52)-C(53)	1,42(4)	C(52)-C(60)	1,50(4)
C(53)-C(53A)	1,40(5)	C(53)-C(59)	1,51(5)
C(53A)-C(57A)	1,43(4)	C(53A)-C(54)	1,41(4)
C(54)-C(55)	1,37(4)	C(55)-C(56)	1,33(4)
C(56)-C(57)	1,34(4)	C(57)-C(57A)	1,35(4)
C(60)-C(61)	1,3900	C(60)-C(65)	1,3900
C(61)-C(62)	1,3900	C(62)-C(63)	1,3900
C(63)-C(64)	1,3900	C(64)-C(65)	1,3900
C(71)-C(72)	1,3900	C(71)-C(76)	1,3900
C(72)-C(73)	1,3900	C(73)-C(74)	1,3900
C(74)-C(75)	1,3900	C(75)-C(76)	1,3900
C(81)-C(82)	1,3900	C(81)-C(86)	1,3900
C(82)-C(83)	1,3900	C(83)-C(84)	1,3900
C(84)-C(85)	1,3900	C(85)-C(86)	1,3900
C(91)-C(92)	1,3900	C(91)-C(96)	1,3900
C(92)-C(93)	1,3900	C(93)-C(94)	1,3900
C(94)-C(95)	1,3900	C(95)-C(96)	1,3900

^b Des contraintes ont été appliqués aux cycles benzéniques (C-C = 1,390 Å, angle = 120,0°)

C(3)-Ni(1)-C(2)	40,7(9)	C(3)-Ni(1)-P(1)	103,9(11)
C(2)-Ni(1)-P(1)	133,4(7)	C(3)-Ni(1)-Cl(1)	161,2(11)
C(2)-Ni(1)-Cl(1)	122,6(8)	P(1)-Ni(1)-Cl(1)	94,9(5)
C(3)-Ni(1)-C(1)	67,3(14)	C(2)-Ni(1)-C(1)	39,5(8)
P(1)-Ni(1)-C(1)	171,2(9)	Cl(1)-Ni(1)-C(1)	93,9(9)
C(3)-Ni(1)-C(3A)	37,9(9)	C(2)-Ni(1)-C(3A)	63,4(12)
P(1)-Ni(1)-C(3A)	110,0(9)	Cl(1)-Ni(1)-C(3A)	135,6(7)
C(1)-Ni(1)-C(3A)	63,2(11)	C(3)-Ni(1)-C(7A)	63,4(11)
C(2)-Ni(1)-C(7A)	62,1(12)	P(1)-Ni(1)-C(7A)	140,3(8)
Cl(1)-Ni(1)-C(7A)	102,9(7)	C(1)-Ni(1)-C(7A)	36,6(9)
C(3A)-Ni(1)-C(7A)	36,4(11)	C(21)-P(1)-C(41)	103,7(13)
C(21)-P(1)-C(31)	101,1(13)	C(41)-P(1)-C(31)	107,3(14)
C(21)-P(1)-Ni(1)	118,5(11)	C(41)-P(1)-Ni(1)	109,7(12)
C(31)-P(1)-Ni(1)	115,4(11)	C(1)-C(2)-C(3)	110(3)
C(1)-C(2)-C(10)	124(2)	C(3)-C(2)-C(10)	125(2)
C(1)-C(2)-Ni(1)	74(2)	C(3)-C(2)-Ni(1)	70(2)
C(10)-C(2)-Ni(1)	117(2)	C(3A)-C(3)-C(9)	124(3)
C(3A)-C(3)-C(2)	106(3)	C(9)-C(3)-C(2)	127(3)
C(3A)-C(3)-Ni(1)	78,1(19)	C(9)-C(3)-Ni(1)	135(3)
C(2)-C(3)-Ni(1)	70(2)	C(7A)-C(3A)-C(3)	108,8(18)
C(7A)-C(3A)-C(4)	119,2(17)	C(3)-C(3A)-C(4)	132(2)
C(7A)-C(3A)-Ni(1)	74,1(16)	C(3)-C(3A)-Ni(1)	64,0(18)
C(4)-C(3A)-Ni(1)	130(3)	C(5)-C(4)-C(3A)	117(3)
C(6)-C(5)-C(4)	123(2)	C(5)-C(6)-C(7)	123(2)
C(6)-C(7)-C(7A)	118(3)	C(3A)-C(7A)-C(1)	109,4(17)
C(3A)-C(7A)-C(7)	119,0(18)	C(1)-C(7A)-C(7)	132(3)
C(3A)-C(7A)-Ni(1)	69,5(18)	C(1)-C(7A)-Ni(1)	66(2)
C(7)-C(7A)-Ni(1)	133(3)	C(8)-C(1)-C(7A)	124(3)
C(8)-C(1)-C(2)	130(3)	C(7A)-C(1)-C(2)	106(2)
C(8)-C(1)-Ni(1)	124(3)	C(7A)-C(1)-Ni(1)	77(2)
C(2)-C(1)-Ni(1)	66(2)	C(11)-C(10)-C(15)	120,0
C(11)-C(10)-C(2)	118(2)	C(15)-C(10)-C(2)	122(2)
C(10)-C(11)-C(12)	120,0	C(13)-C(12)-C(11)	120,0
C(14)-C(13)-C(12)	120,0	C(15)-C(14)-C(13)	120,0
C(14)-C(15)-C(10)	120,0	C(22)-C(21)-C(26)	120,0
C(22)-C(21)-P(1)	122,1(15)	C(26)-C(21)-P(1)	117,1(15)
C(23)-C(22)-C(21)	120,0	C(22)-C(23)-C(24)	120,0
C(25)-C(24)-C(23)	120,0	C(24)-C(25)-C(26)	120,0
C(25)-C(26)-C(21)	120,0	C(32)-C(31)-C(36)	120,0
C(32)-C(31)-P(1)	118,5(18)	C(36)-C(31)-P(1)	121,3(18)
C(33)-C(32)-C(31)	120,0	C(32)-C(33)-C(34)	120,0
C(35)-C(34)-C(33)	120,0	C(36)-C(35)-C(34)	120,0
C(35)-C(36)-C(31)	120,0	C(42)-C(41)-C(46)	120,0
C(42)-C(41)-P(1)	124(2)	C(46)-C(41)-P(1)	116(2)
C(43)-C(42)-C(41)	120,0	C(42)-C(43)-C(44)	120,0
C(45)-C(44)-C(43)	120,0	C(46)-C(45)-C(44)	120,0
C(45)-C(46)-C(41)	120,0	Cl(5)-Ni(5)-C(52)	122,9(9)
Cl(5)-Ni(5)-C(53)	158,5(12)	C(52)-Ni(5)-C(53)	39,0(13)
Cl(5)-Ni(5)-P(5)	94,7(5)	C(52)-Ni(5)-P(5)	134,8(9)
C(53)-Ni(5)-P(5)	106,8(12)	Cl(5)-Ni(5)-C(51)	94,9(9)
C(52)-Ni(5)-C(51)	39,5(12)	C(53)-Ni(5)-C(51)	63,6(14)
P(5)-Ni(5)-C(51)	169,8(9)	Cl(5)-Ni(5)-C(53A)	134,1(9)
C(52)-Ni(5)-C(53A)	61,8(13)	C(53)-Ni(5)-C(53A)	36,4(12)
P(5)-Ni(5)-C(53A)	111,0(9)	C(51)-Ni(5)-C(53A)	59,4(12)
Cl(5)-Ni(5)-C(57A)	101,0(10)	C(52)-Ni(5)-C(57A)	63,0(14)
C(53)-Ni(5)-C(57A)	62,3(15)	P(5)-Ni(5)-C(57A)	138,6(9)

C(51)-Ni(5)-C(57A)	35,1(11)	C(53A)-Ni(5)-C(57A)	35,8(10)
C(71)-P(5)-C(91)	104,0(12)	C(71)-P(5)-C(81)	109,7(14)
C(91)-P(5)-C(81)	102,6(12)	C(71)-P(5)-Ni(5)	113,1(11)
C(91)-P(5)-Ni(5)	118,2(11)	C(81)-P(5)-Ni(5)	108,6(10)
C(57A)-C(51)-C(52)	111(3)	C(57A)-C(51)-C(58)	125(3)
C(52)-C(51)-C(58)	123(3)	C(57A)-C(51)-Ni(5)	78(2)
C(52)-C(51)-Ni(5)	68(2)	C(58)-C(51)-Ni(5)	120(2)
C(53)-C(52)-C(51)	104(3)	C(53)-C(52)-C(60)	129(3)
C(51)-C(52)-C(60)	127(3)	C(53)-C(52)-Ni(5)	70(3)
C(51)-C(52)-Ni(5)	72(2)	C(60)-C(52)-Ni(5)	122(2)
C(53A)-C(53)-C(52)	109(3)	C(53A)-C(53)-C(59)	126(3)
C(52)-C(53)-C(59)	123(4)	C(53A)-C(53)-Ni(5)	80(2)
C(52)-C(53)-Ni(5)	71(2)	C(59)-C(53)-Ni(5)	128(3)
C(57A)-C(53A)-C(53)	109(3)	C(57A)-C(53A)-C(54)	119(3)
C(53)-C(53A)-C(54)	132(3)	C(57A)-C(53A)-Ni(5)	72(2)
C(53)-C(53A)-Ni(5)	64(2)	C(54)-C(53A)-Ni(5)	126(3)
C(55)-C(54)-C(53A)	122(3)	C(56)-C(55)-C(54)	116(3)
C(55)-C(56)-C(57)	126(4)	C(56)-C(57)-C(57A)	121(4)
C(51)-C(57A)-C(57)	137(3)	C(51)-C(57A)-C(53A)	106(3)
C(57)-C(57A)-C(53A)	117(3)	C(51)-C(57A)-Ni(5)	67(2)
C(57)-C(57A)-Ni(5)	123(3)	C(53A)-C(57A)-Ni(5)	72(2)
C(61)-C(60)-C(65)	120,0	C(61)-C(60)-C(52)	118(2)
C(65)-C(60)-C(52)	122(2)	C(60)-C(61)-C(62)	120,0
C(61)-C(62)-C(63)	120,0	C(64)-C(63)-C(62)	120,0
C(63)-C(64)-C(65)	120,0	C(64)-C(65)-C(60)	120,0
C(72)-C(71)-C(76)	120,0	C(72)-C(71)-P(5)	119,5(18)
C(76)-C(71)-P(5)	120,4(18)	C(73)-C(72)-C(71)	120,0
C(74)-C(73)-C(72)	120,0	C(75)-C(74)-C(73)	120,0
C(74)-C(75)-C(76)	120,0	C(75)-C(76)-C(71)	120,0
C(82)-C(81)-C(86)	120,0	C(82)-C(81)-P(5)	117,8(17)
C(86)-C(81)-P(5)	122,2(17)	C(83)-C(82)-C(81)	120,0
C(84)-C(83)-C(82)	120,0	C(83)-C(84)-C(85)	120,0
C(86)-C(85)-C(84)	120,0	C(85)-C(86)-C(81)	120,0
C(92)-C(91)-C(96)	120,0	C(92)-C(91)-P(5)	121,1(13)
C(96)-C(91)-P(5)	118,3(14)	C(91)-C(92)-C(93)	120,0
C(94)-C(93)-C(92)	120,0	C(93)-C(94)-C(95)	120,0
C(96)-C(95)-C(94)	120,0	C(95)-C(96)-C(91)	120,0

Tableau II.5 Angles de torsion (°) pour le complexe [(1,3-Me₂-2-Ph)Ind]Ni(PPh₃)Cl

C(3)-Ni(1)-P(1)-C(21)	3,1(13)	C(2)-Ni(1)-P(1)-C(21)	35,8(17)
Cl(1)-Ni(1)-P(1)-C(21)	-178,7(10)	C(1)-Ni(1)-P(1)-C(21)	3(5)
C(3A)-Ni(1)-P(1)-C(21)	-36,1(12)	C(7A)-Ni(1)-P(1)-C(21)	-61,7(15)
C(3)-Ni(1)-P(1)-C(41)	121,8(12)	C(2)-Ni(1)-P(1)-C(41)	154,5(16)
Cl(1)-Ni(1)-P(1)-C(41)	-59,9(10)	C(1)-Ni(1)-P(1)-C(41)	121(5)
C(3A)-Ni(1)-P(1)-C(41)	82,6(12)	C(7A)-Ni(1)-P(1)-C(41)	57,0(15)
C(3)-Ni(1)-P(1)-C(31)	-116,9(12)	C(2)-Ni(1)-P(1)-C(31)	-84,2(16)
Cl(1)-Ni(1)-P(1)-C(31)	61,3(9)	C(1)-Ni(1)-P(1)-C(31)	-117(5)
C(3A)-Ni(1)-P(1)-C(31)	-156,1(11)	C(7A)-Ni(1)-P(1)-C(31)	178,3(13)
C(3)-Ni(1)-C(2)-C(1)	-119(3)	P(1)-Ni(1)-C(2)-C(1)	-172,4(13)
Cl(1)-Ni(1)-C(2)-C(1)	50(2)	C(3A)-Ni(1)-C(2)-C(1)	-79,4(18)
C(7A)-Ni(1)-C(2)-C(1)	-38,2(15)	P(1)-Ni(1)-C(2)-C(3)	-54(2)
Cl(1)-Ni(1)-C(2)-C(3)	168,5(14)	C(1)-Ni(1)-C(2)-C(3)	119(3)
C(3A)-Ni(1)-C(2)-C(3)	39,5(17)	C(7A)-Ni(1)-C(2)-C(3)	80,6(19)
C(3)-Ni(1)-C(2)-C(10)	120(2)	P(1)-Ni(1)-C(2)-C(10)	66(2)
Cl(1)-Ni(1)-C(2)-C(10)	-71,5(18)	C(1)-Ni(1)-C(2)-C(10)	-121(2)
C(3A)-Ni(1)-C(2)-C(10)	159,6(19)	C(7A)-Ni(1)-C(2)-C(10)	-159,3(19)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	-7(4)	C(10)-C(2)-C(3)-C(3A)	-180(3)
Ni(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	-70(3)	C(1)-C(2)-C(3)-C(9)	-165(4)
C(10)-C(2)-C(3)-C(9)	22(6)	Ni(1)-C(2)-C(3)-C(9)	132(4)
C(1)-C(2)-C(3)-Ni(1)	64(3)	C(10)-C(2)-C(3)-Ni(1)	-109(4)
C(2)-Ni(1)-C(3)-C(3A)	112(3)	P(1)-Ni(1)-C(3)-C(3A)	-104,9(18)
Cl(1)-Ni(1)-C(3)-C(3A)	81(3)	C(1)-Ni(1)-C(3)-C(3A)	75,0(19)
C(7A)-Ni(1)-C(3)-C(3A)	34,8(18)	C(2)-Ni(1)-C(3)-C(9)	-122(4)
P(1)-Ni(1)-C(3)-C(9)	21(3)	Cl(1)-Ni(1)-C(3)-C(9)	-153(3)
C(1)-Ni(1)-C(3)-C(9)	-159(3)	C(3A)-Ni(1)-C(3)-C(9)	126(4)
C(7A)-Ni(1)-C(3)-C(9)	161(3)	P(1)-Ni(1)-C(3)-C(2)	143,0(16)
Cl(1)-Ni(1)-C(3)-C(2)	-32(4)	C(1)-Ni(1)-C(3)-C(2)	-37,1(18)
C(3A)-Ni(1)-C(3)-C(2)	-112(3)	C(7A)-Ni(1)-C(3)-C(2)	-77,4(19)
C(9)-C(3)-C(3A)-C(7A)	163(4)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	4(4)
Ni(1)-C(3)-C(3A)-C(7A)	-61(3)	C(9)-C(3)-C(3A)-C(4)	-15(7)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	-174(4)	Ni(1)-C(3)-C(3A)-C(4)	122(4)
C(9)-C(3)-C(3A)-Ni(1)	-137(4)	C(2)-C(3)-C(3A)-Ni(1)	65(3)
C(3)-Ni(1)-C(3A)-C(7A)	121(3)	C(2)-Ni(1)-C(3A)-C(7A)	78,3(16)
P(1)-Ni(1)-C(3A)-C(7A)	-152,3(13)	Cl(1)-Ni(1)-C(3A)-C(7A)	-32(2)
C(1)-Ni(1)-C(3A)-C(7A)	33,9(15)	C(2)-Ni(1)-C(3A)-C(3)	-42,5(18)
P(1)-Ni(1)-C(3A)-C(3)	87(2)	Cl(1)-Ni(1)-C(3A)-C(3)	-153,0(18)
C(1)-Ni(1)-C(3A)-C(3)	-87(2)	C(7A)-Ni(1)-C(3A)-C(3)	-121(3)
C(3)-Ni(1)-C(3A)-C(4)	-124(3)	C(2)-Ni(1)-C(3A)-C(4)	-167(3)
P(1)-Ni(1)-C(3A)-C(4)	-37(3)	Cl(1)-Ni(1)-C(3A)-C(4)	83(3)
C(1)-Ni(1)-C(3A)-C(4)	149(3)	C(7A)-Ni(1)-C(3A)-C(4)	115(3)
C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	-3(6)	C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	174(4)
Ni(1)-C(3A)-C(4)-C(5)	-97(4)	C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	7(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-9(7)	C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	6(6)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	1(5)	C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	178(3)
Ni(1)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-54(3)	C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-177(3)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	1(6)	Ni(1)-C(3A)-C(7A)-C(7)	128(3)
C(3)-C(3A)-C(7A)-Ni(1)	55(3)	C(4)-C(3A)-C(7A)-Ni(1)	-128(3)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	-2(6)	C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	-178(4)
C(6)-C(7)-C(7A)-Ni(1)	86(4)	C(3)-Ni(1)-C(7A)-C(3A)	-36,2(15)
C(2)-Ni(1)-C(7A)-C(3A)	-82,2(15)	P(1)-Ni(1)-C(7A)-C(3A)	43,2(19)
Cl(1)-Ni(1)-C(7A)-C(3A)	157,5(14)	C(1)-Ni(1)-C(7A)-C(3A)	-123(2)

C(3)-Ni(1)-C(7A)-C(1)	87(2)	C(2)-Ni(1)-C(7A)-C(1)	41,2(15)
P(1)-Ni(1)-C(7A)-C(1)	166,6(14)	Cl(1)-Ni(1)-C(7A)-C(1)	-79,0(16)
C(3A)-Ni(1)-C(7A)-C(1)	123(2)	C(3)-Ni(1)-C(7A)-C(7)	-147(3)
C(2)-Ni(1)-C(7A)-C(7)	167(3)	P(1)-Ni(1)-C(7A)-C(7)	-68(3)
Cl(1)-Ni(1)-C(7A)-C(7)	47(3)	C(1)-Ni(1)-C(7A)-C(7)	126(3)
C(3A)-Ni(1)-C(7A)-C(7)	-111(3)	C(3A)-C(7A)-C(1)-C(8)	179(4)
C(7)-C(7A)-C(1)-C(8)	-4(7)	Ni(1)-C(7A)-C(1)-C(8)	123(4)
C(3A)-C(7A)-C(1)-C(2)	-5(4)	C(7)-C(7A)-C(1)-C(2)	172(4)
Ni(1)-C(7A)-C(1)-C(2)	-61(3)	C(3A)-C(7A)-C(1)-Ni(1)	56(3)
C(7)-C(7A)-C(1)-Ni(1)	-127(4)	C(3)-C(2)-C(1)-C(8)	-176(4)
C(10)-C(2)-C(1)-C(8)	-3(7)	Ni(1)-C(2)-C(1)-C(8)	-116(5)
C(3)-C(2)-C(1)-C(7A)	7(4)	C(10)-C(2)-C(1)-C(7A)	-180(3)
Ni(1)-C(2)-C(1)-C(7A)	68(3)	C(3)-C(2)-C(1)-Ni(1)	-61(3)
C(10)-C(2)-C(1)-Ni(1)	112(4)	C(3)-Ni(1)-C(1)-C(8)	162(2)
C(2)-Ni(1)-C(1)-C(8)	124(3)	P(1)-Ni(1)-C(1)-C(8)	162(4)
Cl(1)-Ni(1)-C(1)-C(8)	-16(2)	C(3A)-Ni(1)-C(1)-C(8)	-157(3)
C(7A)-Ni(1)-C(1)-C(8)	-123(3)	C(3)-Ni(1)-C(1)-C(7A)	-75,4(16)
C(2)-Ni(1)-C(1)-C(7A)	-114(2)	P(1)-Ni(1)-C(1)-C(7A)	-75(6)
Cl(1)-Ni(1)-C(1)-C(7A)	106,4(15)	C(3A)-Ni(1)-C(1)-C(7A)	-33,7(15)
C(3)-Ni(1)-C(1)-C(2)	38,2(18)	P(1)-Ni(1)-C(1)-C(2)	39(6)
Cl(1)-Ni(1)-C(1)-C(2)	-140,0(17)	C(3A)-Ni(1)-C(1)-C(2)	79,9(18)
C(7A)-Ni(1)-C(1)-C(2)	114(2)	C(1)-C(2)-C(10)-C(11)	129(3)
C(3)-C(2)-C(10)-C(11)	-59(4)	Ni(1)-C(2)-C(10)-C(11)	-141,9(14)
C(1)-C(2)-C(10)-C(15)	-55(5)	C(3)-C(2)-C(10)-C(15)	117(4)
Ni(1)-C(2)-C(10)-C(15)	34(2)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	0,0
C(2)-C(10)-C(11)-C(12)	176(3)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0,0
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0,0	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0,0
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0,0	C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	0,0
C(2)-C(10)-C(15)-C(14)	-176(3)	C(41)-P(1)-C(21)-C(22)	150,8(18)
C(31)-P(1)-C(21)-C(22)	40(2)	Ni(1)-P(1)-C(21)-C(22)	-87,4(17)
C(41)-P(1)-C(21)-C(26)	-39(2)	C(31)-P(1)-C(21)-C(26)	-150,1(17)
Ni(1)-P(1)-C(21)-C(26)	82,8(17)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0,0
P(1)-C(21)-C(22)-C(23)	170(2)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0,0
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0,0	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0,0
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0,0	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	0,0
P(1)-C(21)-C(26)-C(25)	-170(2)	C(21)-P(1)-C(31)-C(32)	-135,7(15)
C(41)-P(1)-C(31)-C(32)	116,0(16)	Ni(1)-P(1)-C(31)-C(32)	-6,6(15)
C(21)-P(1)-C(31)-C(36)	38,4(17)	C(41)-P(1)-C(31)-C(36)	-69,9(17)
Ni(1)-P(1)-C(31)-C(36)	167,5(10)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	0,0
P(1)-C(31)-C(32)-C(33)	174,2(17)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0,0
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0,0	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	0,0
C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	0,0	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	0,0
P(1)-C(31)-C(36)-C(35)	-174,0(17)	C(21)-P(1)-C(41)-C(42)	-69,2(18)
C(31)-P(1)-C(41)-C(42)	37,2(19)	Ni(1)-P(1)-C(41)-C(42)	163,3(13)
C(21)-P(1)-C(41)-C(46)	114,4(17)	C(31)-P(1)-C(41)-C(46)	-139,1(16)
Ni(1)-P(1)-C(41)-C(46)	-13,1(17)	C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	0,0
P(1)-C(41)-C(42)-C(43)	-176(2)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	0,0
C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	0,0	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	0,0
C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	0,0	C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	0,0
P(1)-C(41)-C(46)-C(45)	176,5(19)		

Cl(5)-Ni(5)-P(5)-C(71)	65,9(11)	C(52)-Ni(5)-P(5)-C(71)	-82,4(16)
C(53)-Ni(5)-P(5)-C(71)	-114,7(15)	C(51)-Ni(5)-P(5)-C(71)	-134(5)
C(53A)-Ni(5)-P(5)-C(71)	-152,9(13)	C(57A)-Ni(5)-P(5)-C(71)	178,5(18)
Cl(5)-Ni(5)-P(5)-C(91)	-172,4(10)	C(52)-Ni(5)-P(5)-C(91)	39,4(16)
C(53)-Ni(5)-P(5)-C(91)	7,1(15)	C(51)-Ni(5)-P(5)-C(91)	-12(5)
C(53A)-Ni(5)-P(5)-C(91)	-31,2(14)	C(57A)-Ni(5)-P(5)-C(91)	-59,8(19)
Cl(5)-Ni(5)-P(5)-C(81)	-56,2(9)	C(52)-Ni(5)-P(5)-C(81)	155,6(14)
C(53)-Ni(5)-P(5)-C(81)	123,3(14)	C(51)-Ni(5)-P(5)-C(81)	104(5)
C(53A)-Ni(5)-P(5)-C(81)	85,0(13)	C(57A)-Ni(5)-P(5)-C(81)	56,4(18)
Cl(5)-Ni(5)-C(51)-C(57A)	102(2)	C(52)-Ni(5)-C(51)-C(57A)	-119(3)
C(53)-Ni(5)-C(51)-C(57A)	-79(2)	P(5)-Ni(5)-C(51)-C(57A)	-58(6)
C(53A)-Ni(5)-C(51)-C(57A)	-37(2)	Cl(5)-Ni(5)-C(51)-C(52)	-138,9(17)
C(53)-Ni(5)-C(51)-C(52)	40,3(19)	P(5)-Ni(5)-C(51)-C(52)	61(6)
C(53A)-Ni(5)-C(51)-C(52)	81,6(19)	C(57A)-Ni(5)-C(51)-C(52)	119(3)
Cl(5)-Ni(5)-C(51)-C(58)	-22(2)	C(52)-Ni(5)-C(51)-C(58)	117(3)
C(53)-Ni(5)-C(51)-C(58)	157(3)	P(5)-Ni(5)-C(51)-C(58)	178(4)
C(53A)-Ni(5)-C(51)-C(58)	-161(3)	C(57A)-Ni(5)-C(51)-C(58)	-124(4)
C(57A)-C(51)-C(52)-C(53)	3(5)	C(58)-C(51)-C(52)-C(53)	-176(4)
Ni(5)-C(51)-C(52)-C(53)	-63(3)	C(57A)-C(51)-C(52)-C(60)	-177(4)
C(58)-C(51)-C(52)-C(60)	4(7)	Ni(5)-C(51)-C(52)-C(60)	117(4)
C(57A)-C(51)-C(52)-Ni(5)	67(3)	C(58)-C(51)-C(52)-Ni(5)	-113(4)
Cl(5)-Ni(5)-C(52)-C(53)	164,2(19)	P(5)-Ni(5)-C(52)-C(53)	-54(3)
C(51)-Ni(5)-C(52)-C(53)	113(3)	C(53A)-Ni(5)-C(52)-C(53)	38(2)
C(57A)-Ni(5)-C(52)-C(53)	79(2)	Cl(5)-Ni(5)-C(52)-C(51)	51(2)
C(53)-Ni(5)-C(52)-C(51)	-113(3)	P(5)-Ni(5)-C(52)-C(51)	-167,4(13)
C(53A)-Ni(5)-C(52)-C(51)	-75,0(18)	C(57A)-Ni(5)-C(52)-C(51)	-34,4(17)
Cl(5)-Ni(5)-C(52)-C(60)	-71(2)	C(53)-Ni(5)-C(52)-C(60)	124(3)
P(5)-Ni(5)-C(52)-C(60)	70(3)	C(51)-Ni(5)-C(52)-C(60)	-123(3)
C(53A)-Ni(5)-C(52)-C(60)	162(3)	C(57A)-Ni(5)-C(52)-C(60)	-157(3)
C(51)-C(52)-C(53)-C(53A)	-7(5)	C(60)-C(52)-C(53)-C(53A)	174(4)
Ni(5)-C(52)-C(53)-C(53A)	-71(3)	C(51)-C(52)-C(53)-C(59)	-172(4)
C(60)-C(52)-C(53)-C(59)	8(7)	Ni(5)-C(52)-C(53)-C(59)	123(4)
C(51)-C(52)-C(53)-Ni(5)	65(3)	C(60)-C(52)-C(53)-Ni(5)	-115(4)
Cl(5)-Ni(5)-C(53)-C(53A)	76(4)	C(52)-Ni(5)-C(53)-C(53A)	114(3)
P(5)-Ni(5)-C(53)-C(53A)	-103(2)	C(51)-Ni(5)-C(53)-C(53A)	73(2)
C(57A)-Ni(5)-C(53)-C(53A)	34(2)	Cl(5)-Ni(5)-C(53)-C(52)	-39(4)
P(5)-Ni(5)-C(53)-C(52)	142,9(18)	C(51)-Ni(5)-C(53)-C(52)	-40,8(19)
C(53A)-Ni(5)-C(53)-C(52)	-114(3)	C(57A)-Ni(5)-C(53)-C(52)	-80(2)
Cl(5)-Ni(5)-C(53)-C(59)	-156(2)	C(52)-Ni(5)-C(53)-C(59)	-117(4)
P(5)-Ni(5)-C(53)-C(59)	26(4)	C(51)-Ni(5)-C(53)-C(59)	-158(4)
C(53A)-Ni(5)-C(53)-C(59)	128(5)	C(57A)-Ni(5)-C(53)-C(59)	162(4)
C(52)-C(53)-C(53A)-C(57A)	8(5)	C(59)-C(53)-C(53A)-C(57A)	172(4)
Ni(5)-C(53)-C(53A)-C(57A)	-58(3)	C(52)-C(53)-C(53A)-C(54)	-179(4)
C(59)-C(53)-C(53A)-C(54)	-14(8)	Ni(5)-C(53)-C(53A)-C(54)	116(5)
C(52)-C(53)-C(53A)-Ni(5)	66(3)	C(59)-C(53)-C(53A)-Ni(5)	-130(5)
Cl(5)-Ni(5)-C(53A)-C(57A)	-28(3)	C(52)-Ni(5)-C(53A)-C(57A)	82(2)
C(53)-Ni(5)-C(53A)-C(57A)	123(3)	P(5)-Ni(5)-C(53A)-C(57A)	-147(2)
C(51)-Ni(5)-C(53A)-C(57A)	37(2)	Cl(5)-Ni(5)-C(53A)-C(53)	-150(2)
C(52)-Ni(5)-C(53A)-C(53)	-41(2)	P(5)-Ni(5)-C(53A)-C(53)	90(2)
C(51)-Ni(5)-C(53A)-C(53)	-86(3)	C(57A)-Ni(5)-C(53A)-C(53)	-123(3)
Cl(5)-Ni(5)-C(53A)-C(54)	85(3)	C(52)-Ni(5)-C(53A)-C(54)	-165(3)
C(53)-Ni(5)-C(53A)-C(54)	-124(4)	P(5)-Ni(5)-C(53A)-C(54)	-34(3)
C(51)-Ni(5)-C(53A)-C(54)	149(3)	C(57A)-Ni(5)-C(53A)-C(54)	113(4)
C(57A)-C(53A)-C(54)-C(55)	1(6)	C(53)-C(53A)-C(54)-C(55)	-172(5)
Ni(5)-C(53A)-C(54)-C(55)	-87(4)	C(53A)-C(54)-C(55)-C(56)	1(6)
C(54)-C(55)-C(56)-C(57)	-3(7)	C(55)-C(56)-C(57)-C(57A)	1(7)

C(52)-C(51)-C(57A)-C(57)	-175(5)	C(58)-C(51)-C(57A)-C(57)	4(8)
Ni(5)-C(51)-C(57A)-C(57)	-114(6)	C(52)-C(51)-C(57A)-C(53A)	1(5)
C(58)-C(51)-C(57A)-C(53A)	-180(4)	Ni(5)-C(51)-C(57A)-C(53A)	62(3)
C(52)-C(51)-C(57A)-Ni(5)	-61(3)	C(58)-C(51)-C(57A)-Ni(5)	118(4)
C(56)-C(57)-C(57A)-C(51)	178(5)	C(56)-C(57)-C(57A)-C(53A)	2(6)
C(56)-C(57)-C(57A)-Ni(5)	87(5)	C(53)-C(53A)-C(57A)-C(51)	-5(5)
C(54)-C(53A)-C(57A)-C(51)	180(4)	Ni(5)-C(53A)-C(57A)-C(51)	-59(3)
C(53)-C(53A)-C(57A)-C(57)	172(4)	C(54)-C(53A)-C(57A)-C(57)	-3(6)
Ni(5)-C(53A)-C(57A)-C(57)	118(4)	C(53)-C(53A)-C(57A)-Ni(5)	53(3)
C(54)-C(53A)-C(57A)-Ni(5)	-121(4)	Cl(5)-Ni(5)-C(57A)-C(51)	-83(2)
C(52)-Ni(5)-C(57A)-C(51)	39(2)	C(53)-Ni(5)-C(57A)-C(51)	83(2)
P(5)-Ni(5)-C(57A)-C(51)	166,8(16)	C(53A)-Ni(5)-C(57A)-C(51)	117(3)
Cl(5)-Ni(5)-C(57A)-C(57)	50(3)	C(52)-Ni(5)-C(57A)-C(57)	171(3)
C(53)-Ni(5)-C(57A)-C(57)	-145(3)	P(5)-Ni(5)-C(57A)-C(57)	-61(3)
C(51)-Ni(5)-C(57A)-C(57)	132(4)	C(53A)-Ni(5)-C(57A)-C(57)	-111(4)
Cl(5)-Ni(5)-C(57A)-C(53A)	160(2)	C(52)-Ni(5)-C(57A)-C(53A)	-78(2)
C(53)-Ni(5)-C(57A)-C(53A)	-34(2)	P(5)-Ni(5)-C(57A)-C(53A)	50(3)
C(51)-Ni(5)-C(57A)-C(53A)	-117(3)	C(53)-C(52)-C(60)-C(61)	-54(5)
C(51)-C(52)-C(60)-C(61)	126(4)	Ni(5)-C(52)-C(60)-C(61)	-143,0(17)
C(53)-C(52)-C(60)-C(65)	129(4)	C(51)-C(52)-C(60)-C(65)	-51(5)
Ni(5)-C(52)-C(60)-C(65)	39(3)	C(65)-C(60)-C(61)-C(62)	0,0
C(52)-C(60)-C(61)-C(62)	-178(3)	C(60)-C(61)-C(62)-C(63)	0,0
C(61)-C(62)-C(63)-C(64)	0,0	C(62)-C(63)-C(64)-C(65)	0,0
C(63)-C(64)-C(65)-C(60)	0,0	C(61)-C(60)-C(65)-C(64)	0,0
C(52)-C(60)-C(65)-C(64)	177(3)	C(91)-P(5)-C(71)-C(72)	-138,5(16)
C(81)-P(5)-C(71)-C(72)	112,3(16)	Ni(5)-P(5)-C(71)-C(72)	-9,1(18)
C(91)-P(5)-C(71)-C(76)	37,6(19)	C(81)-P(5)-C(71)-C(76)	-71,6(18)
Ni(5)-P(5)-C(71)-C(76)	167,0(13)	C(76)-C(71)-C(72)-C(73)	0,0
P(5)-C(71)-C(72)-C(73)	176(2)	C(71)-C(72)-C(73)-C(74)	0,0
C(72)-C(73)-C(74)-C(75)	0,0	C(73)-C(74)-C(75)-C(76)	0,0
C(74)-C(75)-C(76)-C(71)	0,0	C(72)-C(71)-C(76)-C(75)	0,0
P(5)-C(71)-C(76)-C(75)	-176(2)	C(71)-P(5)-C(81)-C(82)	-146,1(14)
C(91)-P(5)-C(81)-C(82)	103,9(14)	Ni(5)-P(5)-C(81)-C(82)	-22,0(13)
C(71)-P(5)-C(81)-C(86)	33,7(17)	C(91)-P(5)-C(81)-C(86)	-76,4(15)
Ni(5)-P(5)-C(81)-C(86)	157,7(10)	C(86)-C(81)-C(82)-C(83)	0,0
P(5)-C(81)-C(82)-C(83)	179,7(15)	C(81)-C(82)-C(83)-C(84)	0,0
C(82)-C(83)-C(84)-C(85)	0,0	C(83)-C(84)-C(85)-C(86)	0,0
C(84)-C(85)-C(86)-C(81)	0,0	C(82)-C(81)-C(86)-C(85)	0,0
P(5)-C(81)-C(86)-C(85)	-179,7(16)	C(71)-P(5)-C(91)-C(92)	-152,4(17)
C(81)-P(5)-C(91)-C(92)	-38,0(19)	Ni(5)-P(5)-C(91)-C(92)	81,4(17)
C(71)-P(5)-C(91)-C(96)	36,7(19)	C(81)-P(5)-C(91)-C(96)	151,1(16)
Ni(5)-P(5)-C(91)-C(96)	-89,5(15)	C(96)-C(91)-C(92)-C(93)	0,0
P(5)-C(91)-C(92)-C(93)	-171(2)	C(91)-C(92)-C(93)-C(94)	0,0
C(92)-C(93)-C(94)-C(95)	0,0	C(93)-C(94)-C(95)-C(96)	0,0
C(94)-C(95)-C(96)-C(91)	0,0	C(92)-C(91)-C(96)-C(95)	0,0
P(5)-C(91)-C(96)-C(95)	171(2)		

Tableau II.6 Description des plans pour le complexe [(1,3-Me₂-2-Ph)Ind]Ni(PPh₃)Cl

(* indique les atomes utilisés pour définir le plan)

Plan no 1

* 0,000 (0,000) C1
 * 0,000 (0,000) C2
 * 0,000 (0,000) C3
 1,775 (0,042) Ni1
 -0,164 (0,108) C3A
 -0,173 (0,108) C7A
 0,069 (0,085) C8
 -0,309 (0,075) C9

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 2

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 7,09 (4,15)

* 0,002 (0,015) C1
 * -0,002 (0,015) C3
 * 0,003 (0,024) C3A
 * -0,003 (0,024) C7A
 1,798 (0,028) Ni1
 -0,104 (0,064) C2
 -0,039 (0,075) C4
 -0,071 (0,074) C7
 0,027 (0,082) C8
 -0,158 (0,101) C5
 -0,089 (0,099) C6
 -0,363 (0,073) C9

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,003

Plan no 3

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 2,84 (2,84)

* 0,000 (0,027) C3A
 * 0,021 (0,029) C4
 * -0,038 (0,032) C5
 * 0,032 (0,031) C6
 * -0,008 (0,028) C7
 * -0,006 (0,028) C7A
 1,729 (0,043) Ni1
 -0,067 (0,063) C1
 -0,216 (0,067) C2
 -0,073 (0,061) C3

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,022

Plan no 4

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 9,93 (3,82)

- * 0,000 (0,000) C1
- * 0,000 (0,000) C2
- * 0,000 (0,000) C3

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 5

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 10,36 (3,97)

- * 0,016 (0,013) C4
- * -0,035 (0,029) C5
- * 0,034 (0,029) C6
- * -0,016 (0,013) C7

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,027

Plan no 6

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 5,22 (2,95)

- * 0,036 (0,025) C1
- * -0,042 (0,026) C2
- * 0,032 (0,025) C3
- * -0,010 (0,025) C3A
- * -0,016 (0,025) C7A

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,030

Plan no 7

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 4,79 (2,73)

- * 0,021 (0,029) C4
- * -0,038 (0,032) C5
- * 0,032 (0,031) C6
- * -0,008 (0,028) C7
- * -0,006 (0,028) C7A
- * 0,000 (0,027) C3A

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,022

Plan no 8

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 1,88 (2,21)

* 0,026 (0,032) C1
 * -0,094 (0,032) C2
 * 0,021 (0,031) C3
 * 0,049 (0,035) C3A
 * 0,029 (0,032) C4
 * -0,070 (0,036) C5
 * -0,001 (0,034) C6
 * -0,003 (0,032) C7
 * 0,043 (0,035) C7A
 1,822 (0,020) Ni1
 0,044 (0,062) C8
 -0,346 (0,056) C9

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,047

Plan no 9

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 56,46 (0,86)

* 0,000 (0,000) C10
 * 0,000 (0,000) C11
 * 0,000 (0,000) C12
 * 0,000 (0,000) C13
 * 0,000 (0,000) C14
 * 0,000 (0,000) C15
 -0,086 (0,057) C2

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 10

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 31,85 (1,24)

* 0,000 (0,000) C21
 * 0,000 (0,000) C22
 * 0,000 (0,000) C23
 * 0,000 (0,000) C24
 * 0,000 (0,000) C25
 * 0,000 (0,000) C26
 -0,265 (0,061) P1

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 11

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 60,72 (1,42)

* 0,000 (0,000) C31
* 0,000 (0,001) C32
* 0,000 (0,001) C33
* 0,000 (0,000) C34
* 0,000 (0,000) C35
* 0,000 (0,000) C36
0,162 (0,047) P1

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 12

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 61,10 (1,05)

* 0,000 (0,001) C41
* 0,000 (0,001) C42
* 0,000 (0,001) C43
* 0,000 (0,001) C44
* 0,000 (0,000) C45
* 0,000 (0,000) C46
0,099 (0,053) P1

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 13

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 86,32 (2,38)

* 0,000 (0,000) C51
* 0,000 (0,000) C52
* 0,000 (0,000) C53
-1,818 (0,041) Ni5
0,153 (0,112) C53A
0,074 (0,108) C57A
-0,087 (0,077) C58
0,180 (0,086) C59

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 14

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 5,06 (4,22)

- * 0,018 (0,016) C51
- * -0,018 (0,016) C53
- * 0,028 (0,025) C53A
- * -0,028 (0,025) C57A
- 1,833 (0,029) Ni5
- 0,077 (0,071) C52
- 0,001 (0,079) C54
- 0,169 (0,085) C57
- 0,006 (0,071) C58
- 0,103 (0,107) C55
- 0,207 (0,108) C56
- 0,180 (0,087) C59

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,024

Plan no 15

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 5,20 (2,10)

- * -0,014 (0,028) C53A
- * -0,002 (0,029) C54
- * 0,015 (0,029) C55
- * -0,012 (0,030) C56
- * -0,005 (0,030) C57
- * 0,018 (0,029) C57A
- 1,910 (0,044) Ni5
- 0,001 (0,061) C51
- 0,071 (0,076) C52
- 0,176 (0,070) C53

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,013

Plan no 16

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 4,62 (4,07)

- * 0,000 (0,000) C51
- * 0,000 (0,000) C52
- * 0,000 (0,000) C53

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 17

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 4,97 (4,45)

- * -0,005 (0,012) C54
- * 0,010 (0,026) C55
- * -0,011 (0,027) C56
- * 0,005 (0,014) C57

Déviation "rms" des atomes utilisés= 0,008

Plan no 18

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 4,36 (2,57)

- * -0,007 (0,027) C51
- * 0,029 (0,027) C52
- * -0,042 (0,028) C53
- * 0,038 (0,027) C53A
- * -0,018 (0,026) C57A

Déviation "rms" des atomes utilisés= 0,030

Plan no 19

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 4,24 (1,83)

- * -0,002 (0,029) C54
- * 0,015 (0,029) C55
- * -0,012 (0,030) C56
- * -0,005 (0,030) C57
- * 0,018 (0,029) C57A
- * -0,014 (0,028) C53A

Déviation "rms" des atomes utilisés= 0,013

Plan no 20

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 1,87 (1,35)

- * 0,032 (0,031) C51
- * 0,008 (0,035) C52
- * -0,087 (0,035) C53
- * 0,036 (0,037) C53A
- * 0,040 (0,033) C54
- * 0,015 (0,032) C55
- * -0,044 (0,033) C56
- * -0,032 (0,033) C57
- * 0,032 (0,039) C57A
- 1,855 (0,020) Ni5
- 0,037 (0,055) C58
- 0,036 (0,062) C59

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,042

Plan no 21

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 49,87 (1,15)

- * 0,000 (0,001) C60
- * 0,000 (0,001) C61
- * 0,000 (0,001) C62
- * 0,000 (0,001) C63
- * 0,000 (0,000) C64
- * 0,000 (0,000) C65
- 0,055 (0,058) C52

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 22

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 87,59 (1,00)

- * 0,000 (0,001) C71
- * 0,000 (0,001) C72
- * 0,000 (0,000) C73
- * 0,000 (0,000) C74
- * 0,000 (0,000) C75
- * 0,000 (0,000) C76
- 0,106 (0,057) P5

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 23

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 60,50 (1,05)

* 0,000 (0,000) C81
* 0,000 (0,001) C82
* 0,000 (0,000) C83
* 0,000 (0,000) C84
* 0,000 (0,000) C85
* 0,000 (0,000) C86
-0,007 (0,042) P5

Déviation "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 24

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 87,07 (1,27)

* 0,000 (0,000) C91
* 0,000 (0,001) C92
* 0,000 (0,000) C93
* 0,000 (0,000) C94
* 0,000 (0,000) C95
* 0,000 (0,000) C96
0,249 (0,056) P5

Déviation "rms" des atomes utilisés= 0,000

ANNEXE III

Tableau III.1 Données cristallographiques pour le complexe Ni(PCy₃)₂Cl

Formule	C ₃₆ H ₆₆ ClNiP ₂
Masse molaire	654,988
Groupe spatial	Monoclinique, C2/c
a, Å	17,960(6)
b, Å	9,173(4)
c, Å	22,123(10)
α, °	90
β, °	97,13(3)
γ, °	90
Volume, Å ³	3608(3)
D _{calc} , g cm ⁻³	1,2056
Z	4
Température, K	293(2)
μ, mm ⁻¹	2,443
Dimension du cristal, mm	0,46 x 0,36 x 0,21
θ max, °	69,95
Nombre de réflexions mesurées	16349
Nombre de réflexions indépendantes	3421
Nombre de réflexions observées	2769
Variation des standards	6,4%
hkl mesurées	-21 ≤ h ≤ 21 -11 ≤ k ≤ 11 -26 ≤ l ≤ 26
R	0,0542
wR	0,1450
S	1,059

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

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

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

Tableau III.2 Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes équivalents
 ($\text{\AA}^2 \times 10^2$) pour le complexe $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}$

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Atome	X	Y	Z	Ueq
Ni	0,5000	0,33937(6)	0,7500	4,31(2)
Cl	0,5000	0,57667(13)	0,7500	9,32(5)
P	0,44252(3)	0,22043(7)	0,66766(3)	4,03(2)
C(11)	0,41417(16)	0,3656(3)	0,60985(11)	4,95(6)
C(12)	0,35599(18)	0,4688(3)	0,62912(14)	6,25(8)
C(13)	0,3492(2)	0,6047(4)	0,58899(17)	8,15(11)
C(14)	0,3312(2)	0,5653(4)	0,52236(17)	8,18(11)
C(15)	0,3856(2)	0,4602(4)	0,50297(16)	8,43(12)
C(16)	0,3944(2)	0,3235(4)	0,54314(13)	7,02(9)
C(21)	0,35847(14)	0,1114(3)	0,68067(11)	4,43(5)
C(22)	0,30704(17)	0,1921(3)	0,71945(14)	6,12(7)
C(23)	0,2443(2)	0,0938(4)	0,73728(16)	7,33(9)
C(24)	0,19998(17)	0,0256(4)	0,68263(17)	6,46(8)
C(25)	0,25074(18)	-0,0563(3)	0,64538(16)	6,47(8)
C(26)	0,31185(16)	0,0415(3)	0,62560(13)	5,65(7)
C(31)	0,49670(14)	0,0930(3)	0,62487(11)	4,44(5)
C(32)	0,56891(17)	0,1635(3)	0,60846(17)	6,42(8)
C(33)	0,6115(2)	0,0612(4)	0,57066(17)	7,45(10)
C(34)	0,62851(18)	-0,0838(4)	0,60300(17)	7,07(9)
C(35)	0,55764(19)	-0,1539(3)	0,62033(17)	6,82(8)
C(36)	0,51514(18)	-0,0509(3)	0,65831(14)	5,74(7)

Tableau III.3 Facteurs de température anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^2$) pour le complexe $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}$

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	4,42(3)	4,33(4)	4,14(3)	0,0	0,33(2)	0,0
Cl	11,28(11)	4,52(6)	11,50(11)	0,0	-1,24(9)	0,0
P	4,17(3)	4,10(3)	3,78(3)	-0,16(2)	0,28(2)	0,71(2)
C(11)	5,96(15)	4,60(14)	4,29(13)	0,35(10)	0,66(11)	1,36(12)
C(12)	6,69(18)	6,54(19)	5,51(15)	0,06(13)	0,75(13)	2,27(15)
C(13)	10,1(3)	5,69(19)	8,4(2)	0,01(17)	-0,1(2)	3,25(19)
C(14)	10,2(3)	7,2(2)	7,0(2)	2,04(18)	0,32(19)	2,8(2)
C(15)	10,1(3)	9,7(3)	5,72(18)	2,33(18)	1,97(18)	3,4(2)
C(16)	10,2(2)	6,55(19)	4,19(14)	0,15(13)	0,43(15)	2,90(18)
C(21)	4,48(12)	4,38(13)	4,37(12)	0,06(10)	0,35(10)	0,50(10)
C(22)	6,40(17)	6,09(17)	6,29(17)	-1,63(14)	2,44(14)	-0,97(14)
C(23)	7,7(2)	7,8(2)	7,2(2)	-0,36(17)	3,32(17)	-1,23(18)
C(24)	5,36(16)	5,63(17)	8,5(2)	1,38(15)	1,27(15)	-0,12(13)
C(25)	6,20(17)	5,41(17)	7,51(19)	-0,39(14)	-0,22(15)	-0,56(13)
C(26)	5,33(15)	6,13(18)	5,45(15)	-1,01(13)	0,57(12)	-0,13(13)
C(31)	4,59(13)	4,37(13)	4,34(12)	-0,14(10)	0,44(10)	0,96(10)
C(32)	5,94(17)	5,27(17)	8,5(2)	-0,20(15)	2,67(15)	0,84(13)
C(33)	6,61(19)	7,3(2)	9,1(2)	0,01(18)	3,82(18)	1,43(16)
C(34)	6,02(18)	7,1(2)	8,2(2)	-0,82(17)	1,28(16)	2,72(16)
C(35)	7,05(19)	5,12(17)	8,5(2)	-0,20(15)	1,67(17)	2,18(14)
C(36)	6,34(17)	5,22(16)	5,82(15)	0,60(12)	1,42(13)	1,77(13)

Tableau III.4 Longueur des liaisons (Å) et angles (°) pour le complexe Ni(PCy₃)₂Cl

Ni-Cl	2,1767(17)	Ni-P	2,2592(10)
Ni-P ^a	2,2592(10)	P-C(31)	1,853(2)
P-C(21)	1,860(3)	P-C(11)	1,872(3)
C(11)-C(12)	1,508(4)	C(11)-C(16)	1,524(4)
C(12)-C(13)	1,527(5)	C(13)-C(14)	1,513(5)
C(14)-C(15)	1,473(5)	C(15)-C(16)	1,534(4)
C(21)-C(22)	1,527(4)	C(21)-C(26)	1,530(4)
C(22)-C(23)	1,531(4)	C(23)-C(24)	1,498(5)
C(24)-C(25)	1,502(5)	C(25)-C(26)	1,521(4)
C(31)-C(36)	1,529(3)	C(31)-C(32)	1,530(4)
C(32)-C(33)	1,524(4)	C(33)-C(34)	1,523(5)
C(34)-C(35)	1,515(5)	C(35)-C(36)	1,529(4)
Cl-Ni-P	118,88(3)	Cl-Ni-P ^a	118,88(2)
P-Ni-P ^a	122,24(5)	C(31)-P-C(21)	103,02(12)
C(31)-P-C(11)	102,40(12)	C(21)-P-C(11)	109,39(12)
C(31)-P-Ni	120,08(8)	C(21)-P-Ni	115,59(8)
C(11)-P-Ni	105,38(10)	C(12)-C(11)-C(16)	110,3(2)
C(12)-C(11)-P	113,06(19)	C(16)-C(11)-P	119,5(2)
C(11)-C(12)-C(13)	110,8(3)	C(14)-C(13)-C(12)	111,3(3)
C(15)-C(14)-C(13)	111,8(3)	C(14)-C(15)-C(16)	113,0(3)
C(11)-C(16)-C(15)	110,4(3)	C(22)-C(21)-C(26)	110,0(2)
C(22)-C(21)-P	112,52(19)	C(26)-C(21)-P	118,35(18)
C(21)-C(22)-C(23)	111,9(3)	C(24)-C(23)-C(22)	111,7(3)
C(23)-C(24)-C(25)	110,8(3)	C(24)-C(25)-C(26)	111,7(3)
C(25)-C(26)-C(21)	111,1(2)	C(36)-C(31)-C(32)	110,0(2)
C(36)-C(31)-P	113,14(18)	C(32)-C(31)-P	111,50(19)
C(33)-C(32)-C(31)	111,5(3)	C(34)-C(33)-C(32)	111,4(3)
C(35)-C(34)-C(33)	111,4(3)	C(34)-C(35)-C(36)	111,6(3)
C(35)-C(36)-C(31)	111,1(2)		

^a équivalent par symétrie : $1-x, y, \frac{3}{2}-z$

Tableau III.5 Angles de torsion (°) pour le complexe Ni(PCy₃)₂Cl

Cl-Ni-P-C(31)	120,88(10)	P-Ni-P-C(31)	-59,12(10)
Cl-Ni-P-C(21)	-114,64(9)	P-Ni-P-C(21)	65,36(9)
Cl-Ni-P-C(11)	6,26(9)	P-Ni-P-C(11)	-173,75(9)
C(31)-P-C(11)-C(12)	168,5(2)	C(21)-P-C(11)-C(12)	59,7(2)
Ni-P-C(11)-C(12)	-65,2(2)	C(31)-P-C(11)-C(16)	36,1(3)
C(21)-P-C(11)-C(16)	-72,7(3)	Ni-P-C(11)-C(16)	162,5(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-57,4(4)	P-C(11)-C(12)-C(13)	165,9(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	56,3(4)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-54,1(5)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	53,5(5)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	55,7(4)
P-C(11)-C(16)-C(15)	-170,8(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-54,4(5)
C(31)-P-C(21)-C(22)	176,2(2)	C(11)-P-C(21)-C(22)	-75,4(2)
Ni-P-C(21)-C(22)	43,3(2)	C(31)-P-C(21)-C(26)	-53,6(2)
C(11)-P-C(21)-C(26)	54,8(2)	Ni-P-C(21)-C(26)	173,49(17)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	53,7(3)	P-C(21)-C(22)-C(23)	-172,0(2)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-54,7(4)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	55,5(4)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-57,0(4)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	57,1(3)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-54,8(3)	P-C(21)-C(26)-C(25)	173,9(2)
C(21)-P-C(31)-C(36)	-56,3(2)	C(11)-P-C(31)-C(36)	-169,9(2)
Ni-P-C(31)-C(36)	74,0(2)	C(21)-P-C(31)-C(32)	179,1(2)
C(11)-P-C(31)-C(32)	65,6(2)	Ni-P-C(31)-C(32)	-50,6(2)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	56,4(3)	P-C(31)-C(32)-C(33)	-177,3(2)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-55,7(4)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	54,5(4)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-54,8(4)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	56,1(4)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	-56,4(3)	P-C(31)-C(36)-C(35)	178,2(2)

Tableau III.6 Description des plans pour le complexe Ni(PCy₃)₂Cl

(* indique les atomes utilisés pour définir le plan)

Plan no 1

- * 0,015 (0,002) C11
- * -0,015 (0,002) C12
- * 0,015 (0,002) C14
- * -0,015 (0,002) C15

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,015

Plan no 2

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 28,90 (0,32)

- * 0,000 (0,000) C16
- * 0,000 (0,000) C11
- * 0,000 (0,000) C12

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 3

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 51,33 (0,27)

- * -0,008 (0,002) C12
- * 0,008 (0,002) C13
- * -0,008 (0,002) C15
- * 0,008 (0,002) C16

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,008

Plan no 4

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 48,36 (0,36)

- * 0,000 (0,000) C13
- * 0,000 (0,000) C14
- * 0,000 (0,000) C15

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 5

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 26,52 (0,47)

- * -0,009 (0,002) C13
- * 0,009 (0,002) C14
- * -0,009 (0,002) C16
- * 0,009 (0,002) C11

Déviation "rms" des atomes utilisés= 0,009

Plan no 6

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 76,35 (0,16)

- * -0,007 (0,002) C21
- * 0,007 (0,002) C22
- * -0,007 (0,002) C24
- * 0,007 (0,002) C25

Déviation "rms" des atomes utilisés= 0,007

Plan no 7

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 30,36 (0,20)

- * 0,008 (0,002) C22
- * -0,009 (0,002) C23
- * 0,009 (0,002) C25
- * -0,008 (0,002) C26

Déviation "rms" des atomes utilisés= 0,009

Plan no 8

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 27,19 (0,34)

- * 0,000 (0,000) C21
- * 0,000 (0,000) C22
- * 0,000 (0,000) C23

Déviation "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 9

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 49,30 (0,33)

- * 0,000 (0,002) C23
- * 0,000 (0,002) C24
- * 0,000 (0,002) C26
- * 0,000 (0,002) C21

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 10

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 51,61 (0,32)

- * 0,000 (0,000) C24
- * 0,000 (0,000) C25
- * 0,000 (0,000) C26

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 11

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 24,40 (0,22)

- * -0,006 (0,002) C31
- * 0,006 (0,002) C32
- * -0,006 (0,002) C34
- * 0,006 (0,002) C35

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,006

Plan no 12

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 28,38 (0,17)

- * 0,000 (0,000) C36
- * 0,000 (0,000) C31
- * 0,000 (0,000) C32

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 13

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 50,90 (0,22)

- * -0,001 (0,002) C32
- * 0,001 (0,002) C33
- * -0,001 (0,002) C35
- * 0,001 (0,002) C36

Déviatiion "rms" des atomes utilisés= 0,001

Plan no 14

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 49,37 (0,28)

* 0,000 (0,000) C33

* 0,000 (0,000) C34

* 0,000 (0,000) C35

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,000

Plan no 15

Angle au plan précédent (avec "esd" approximatif)= 27,11 (0,31)

* 0,008 (0,002) C33

* -0,008 (0,002) C34

* 0,008 (0,002) C36

* -0,008 (0,002) C31

Déviations "rms" des atomes utilisés= 0,008

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier mon directeur de recherche, le Dr. Davit Zargarian, de m'avoir accueilli dans son groupe de recherche. Mes deux années de maîtrise sous sa supervision furent très bénéfiques au point de vue connaissance de la chimie et apprentissage en laboratoire. Je le remercie spécialement pour sa disponibilité, sa patience ainsi que la confiance qu'il a témoignée à mon égard. Mille mercis.

Je remercie Francine Bélanger-Gariépy et Michel Simard pour les résolutions de structures, ainsi que Robert Mayer, Sylvie Bilodeau et Minh Tan Phan Viet pour l'usage courant de la spectroscopie RMN.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont travaillé dans l'aile A-6 au cours des trois dernières années, pour l'agréable ambiance de travail. Je remercie aussi tous mes amis chimistes que je côtoie depuis le début du Bacc.

Un merci spécial à ma famille pour leur support moral et financier durant toutes mes études, ainsi qu'à tous mes amis proches.