

2m11.2986.1

Université de Montréal

Élaboration de systèmes catalytiques de nickel avec les ligands carbènes et silylènes

Par

Martin Morissette

Département de Chimie

Faculté des Arts et Sciences

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

Décembre 2001

© Martin Morissette, 2001



QD

3

U54

2007

V.022



Université de Montréal
Faculté des Études Supérieures

Ce mémoire intitulé :

Élaboration de systèmes catalytiques de nickel avec les ligands carbènes et silylènes

présenté par :

Martin Morissette

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

François Brisse	Président rapporteur
Davit Zargarian	Directeur de recherche
Christian Reber	Membre du jury

Mémoire accepté le :

Résumé

La préparation catalytique des polysilanes de type $(RR'Si)_n$ possède un potentiel économique énorme et l'utilisation de ces polymères dans la fabrication de céramiques, composantes opto-électroniques, etc. a déjà trouvé ses adeptes dans l'industrie. Récemment, des composés de nickel (II) comportant un ligand indényle ont exhibé une activité catalytique dans la polymérisation du phénylsilane. Cependant, des polymères de faible masse moléculaire ont été obtenus. Dans le but d'élaborer un système catalytique plus efficace, des composés similaires possédant un ligand carbène N-hétérocyclique ont été préparés et leur réactivité avec le phénylsilane été étudiée. Les carbènes N-hétérocycliques ont démontré un comportement semblables aux phosphines dans de nombreux catalyseurs et les systèmes issus de la substitution des phosphines par ces carbènes ont souvent montré une activité et une stabilité supérieure. Le mécanisme réactionnel de la polymérisation a été investigué dans le but d'apporter des améliorations aux composés existants. Ce mécanisme, impliquant théoriquement des espèces de nickel (II) et (0), a motivé le besoin de détecter de ces espèces intermédiaires. Des composés analogues comportant un ligand silylène N-hétérocyclique, semblable aux carbènes ci-haut mentionnés, ont été préparés et leur réactivité étudiée.

Mots-clés : Organométallique, nickel, catalyse, polymère, silicium

Abstract

The catalytical preparation of polysilanes $(RR'Si)_n$ possesses an interesting economical potential considering their industrial use in the preparation of ceramic precursors, optoelectronic devices, etc. Recently some complexes of nickel (II) bearing indenyl and phosphine ligands exhibited an interesting catalytical activity in the dehydropolymerization of phenylsilane. However the polymers issued from these catalysts exhibited a low molecular mass. In order to elaborate a more efficient catalytical system similar complexes bearing N-heterocyclic carbenes were synthesized and their reactivity toward phenylsilane was investigated. N-heterocyclic carbenes showed to act as phosphine mimics in numbers of catalytical systems. These systems displayed a greater catalytical activity and a greater stability in number of cases. The polymerization reaction mechanism was studied in order to improve the known catalysts. The proposed mechanisms which include nickel (0) and nickel (II) species prompted us to search for intermediate species. The reactivity of some analogous complexes prepared from reaction with N-heterocyclic silylenes was also investigated.

Keywords : Organometallic, nickel, catalysis, polymer, silicon

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	iv
Table des matières	v
Liste des tableaux	vi
Liste des figures	vii
Liste des abréviations et symboles	xii
Chapitre 1 Introduction	1
1.1 Catalyse et polymérisation des silanes	1
1.2 Ligands carbènes et silylènes	6
1.3 Objectifs	26
Chapitre 2 Résultats et discussion	28
2.1 Synthèse des ligands carbènes	28
2.2 Les composés nickel-carbène	30
2.2.1 Ligands cyclopentadiényles et indényles	30
2.2.2 Préparation des complexes précurseurs	32
(Cp)Ni(PPh ₃)(Cl), 1	32
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(Cl), 2	33
2.2.3 Préparation des composés (Cp)Ni(carbène)(X).	34
(Cp)Ni(Imes)(Cl), 3	34
(Cp)Ni(Ipr)(Cl), 5	37
(Cp)Ni(Ibut)(Cl), 6	41
2.2.4 Préparation des composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Cl).	47
(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), 8	47
(1-Me-Ind)Ni(ImesCl ₂)(Cl), 9	63
(1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl), 10	69
(1-Me-Ind)Ni(Ibut)(Cl), 11	73
2.2.5 Réactivité des composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Cl).	76
Préparation et caractérisation du composé	
(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12.	76
Préparation et caractérisation d'autres composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Me)	81

Préparation et caractérisation du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(C≡CPh), 15 .	82
2.3 Réactivité des composés (L)Ni(carbène)(Me) avec le phénylsilane.	87
2.4 Études mécanistiques	96
2.5 Les composés nickel-silylène	111
2.6 Conclusions	123
Chapitre 3 Section expérimentale	127
Références	166
Annexes	I à VII
Remerciements	VIII

Liste des tableaux

1.1	Métathèse de fermeture de cycles à 45 °C utilisant 5 mol % des catalyseurs 1 et 2 d'après Herrmann <i>et al.</i>	18
1.2	Couplage catalysés par le composé (dicarbène)PdI ₂ .	20
2.1	Vitesse relative de substitution de la triphénylphosphine selon le ligand.	31
2.2	Distances interatomiques sélectionnées pour le composé 5	39
2.3	Enthalpie de substitution pour divers carbenes selon Nolan <i>et al.</i>	40
2.4	Comparaison de distances interatomiques sélectionnées des composés 6 et 3	43
2.5	Distance Ru-carbène et Ru-Cp* selon la nature du carbène dans le composé (Cp*)Ru(carbène)(Cl) d'après Nolan <i>et al.</i>	44
2.6	Calculs de différence d'énergie libre entre les deux conformères du composé 8 observés à basse température.	55
2.7	Valeurs de ΔM-C pour divers composés métal-indényle.	59
2.8	Distances interatomiques [Å] de divers composé (1-Me-Ind)Ni(phosphine)(X).	60
2.9	Distances interatomiques sélectionnées [Å] pour le composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), 8.	61
2.10	Fragments observés pour le composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), 8 en spectrométrie de masse.	62
2.11	Fragments observés pour le composé (1-Me-Ind)Ni(ImesCl ₂)(Cl), 9 en spectrométrie de masse.	64
2.12	Distances interatomiques sélectionnées [Å] pour le composé (1-Me-Ind)Ni(ImesCl ₂)(Cl), 9.	67
2.13	Distances interatomiques sélectionnées [Å] pour le composé (1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl), 10.	71
2.14	Angle dièdre [°] entre le plan-carré et le cycle imidazole des complexes (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Cl).	72
2.15	Fragments observés pour le composé (1-Me-Ind)Ni(Ibut)(Cl), 11 en spectrométrie de masse.	74
2.16	Fragments observés pour le composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12 en spectrométrie de masse.	77

2.17	Valeurs de déplacements chimiques [ppm] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du Ni-Me pour les composés (1-Me-Ind)Ni(L)(Me).	78
2.18	Distances interatomiques sélectionnées [Å] pour le composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12 .	79
2.19	Comparaison de la distance Ni-R [Å] pour les composés de type (1-Me-Ind)Ni(L)(R).	80
2.20	Valeurs de déplacements chimiques [ppm] ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sélectionnées pour les composés 12 , 13 et 14 dans le benzène- d_6 .	82
2.21	Cinétique de déhydropolymérisation du phénylsilane à l'aide de complexes de nickel (II).	94
2.22	Cinétique de déhydropolymérisation du phénylsilane à l'aide de complexes de nickel (0).	102

Liste des figures

1.1	Préparation des carbures de silicium à partir de polysilanes.	2
1.2	Déhydropolymérisation des silanes catalysée par un composé de Ti(IV).	4
1.3	Préparation et activité catalytique de composés Ni(II)-indényle dans la déhydropolymérisation du phénylsilane d'après Zargarian <i>et al.</i>	4
1.4	Formation et décomposition du cation [(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃) ₂][BF ₄].	6
1.5	Formation d'un carbène de Fischer par attaque nucléophile sur un ligand carbonyle.	7
1.6	Numérotation des cycles imidazole et imidazol-2-ylidène.	8
1.7	Formes limites de résonance du cation imidazolium.	8
1.8	Préparation du carbène imidazol-2-ylidène à partir du chlorure de 1,3-diadamantylimidazolium.	9
1.9	Interactions électroniques impliquées dans la stabilisation du carbène.	9
1.10	Préparation d'un imidazolin-2-ylidène à partir du chlorure de 1,3-dimésitylimidazolinium.	10
1.11	Synthèse du 4,5-dichloro-1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène (ImesCl ₂).	10
1.12	Synthèse d'un carbène N-hétérocyclique par déprotonation d'un sel d'imidazolium.	11
1.13	Préparation d'un sel d'imidazolium par la quaternarisation d'un imidazole N-monosubstitué.	11
1.14	Préparation d'un sel de diimidazolium.	12
1.15	Synthèse d'un sel d'imidazolium symétrique .	12
1.16	Étapes synthétiques dans la préparation des sels d'imidazolium par cyclisation.	13
1.17	Synthèse par étapes d'un sel imidazolium par cyclisation.	13
1.18	Préparation des imidazol-2-thiones et carbènes N-hétérocyclique 1,3,4,5-tétraalkylés.	14
1.19	Échange H/D sur les carbènes N-hétérocycliques.	15
1.20	Réactivité des carbènes N-hétérocycliques.	16
1.21	Catalyseurs utilisés dans la fermeture de cycle par métathèse d'oléfines.	19
1.22	Couplage catalytique d'oléfines, d'acides boroniques et d'acétylènes avec un cycle aromatique d'après Herrmann <i>et al.</i>	19

1.23	Ligands silylènes N-hétérocycliques à base de benzimidazole et d'imidazole.	21
1.24	Synthèse du ligand silylène N-hétérocyclique.	21
1.25	Représentation exagérée de la nature des liaisons N-Si-N dans un silylène N-hétérocyclique.	22
1.26	Représentations contours de la densité électronique totale dans le plan moléculaire du carbène et le silylène N-hétérocyclique.	22
1.27	Réaction du silylène avec les composés $MCl_2(PPh_3)_2$ ($M = Ni, Pt$).	23
1.28	Réaction du silylène avec divers réactifs.	24
1.29	Réaction du silylène avec le $Ni(1,5\text{-cyclooctadiène})_2$.	25
2.1	Préparation des sels d'imidazolium $ImesHCl$ et $IbutHCl$.	28
2.2	Préparation des carbènes $Imes$ et $Ibut$.	29
2.3	Carbène 4,5-dichloro-1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène ($ImesCl_2$).	29
2.4	Carbènes 1,3,4,5-tétraalkylés préparés à partir de l'imidazol-2-thione correspondant.	29
2.5	Variation de la coordination du ligand indényle lors de la substitution d'un ligand carbonyle par une phosphine.	31
2.6	Schéma réactionnel menant au composé $(Cp)Ni(PPh_3)(Cl)$, 1 .	32
2.7	Synthèse du 1-méthylindényle de lithium.	33
2.8	Préparation du composé $(1\text{-Me-Ind})Ni(PPh_3)(Cl)$, 2 .	33
2.9	Synthèse du composé $(Cp)Ni(Imes)(Cl)$, 3 .	35
2.10	Synthèse du composé 3 par la réaction entre le nickelocène et le chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium.	36
2.11	Synthèse du composé $(Cp)Ni(Imes)(Me)$, 4 par transmetallation.	37
2.12	Synthèse du composé $(Cp)Ni(Ipr)(Cl)$, 5 .	38
2.13	Représentation ORTEP du composé $(Cp)Ni(Ipr)(Cl)$, 5 .	39
2.14	Préparation du composé $(Cp)Ni(Ibut)(Cl)$, 6 .	41
2.15	Représentation ORTEP du composé $(Cp)Ni(Ibut)(Cl)$, 6 .	42
2.16	Synthèse du composé $(Cp)Ni(Ibut)(Me)$, 7 .	46
2.17	Réactions de carbènes N-hétérocycliques avec le nickelocène.	47
2.18	Préparation du composé $(1\text{-Me-Ind})Ni(Imes)(Cl)$, $I'Cl$, 8 .	47
2.19	Cône d'anisotropie formé par le cycle aromatique imidazol-2-ylidène.	49

2.20	Spectre RMN ^1H du composé 8 dans la région des méthyles mésityléniques à la température de la pièce.	50
2.21	Représentation stratifiée des spectres RMN ^1H du composé 8 dans la région des méthyles mésityléniques à 30, 45, 60, 70 et 80 °C.	51
2.22	Représentation stratifiée des spectres RMN ^1H du composé 8 dans la région des méthyles mésityléniques à 0, -15, -30, -40 et -60 °C.	51
2.23	Représentation stratifiée des spectres RMN ^1H du composé 8 dans la région des protons aromatiques entre 1 et 10 °C.	52
2.24	Représentation stratifiée des spectres RMN ^1H du composé 8 dans la région des protons aromatiques entre -40 et -72 °C.	53
2.25	Représentation stratifiée des spectres RMN ^1H du composé 8 dans la région des méthyles mésityléniques entre -40 et -72 °C.	53
2.26	Représentation de deux isomères conformationnels possibles à basse température.	54
2.27	Représentation de la maille cristalline du composé (1-Me-Nid)Ni(Imes)(Cl), 8 .	56
2.28	Représentation ORTEP du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), I'Cl, 8 .	57
2.29	Représentations de ligands indényles de coordination pentahapto et trihapto.	58
2.30	Représentation de la coordination du ligand indényle dans le composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), 8 .	61
2.31	Synthèse du composé (1-Me-Ind)Ni(ImesCl ₂)(Cl), I'Cl ₃ , 9 .	63
2.32	Réaction du carbène ImesCl ₂ avec le tétrachlorure de carbone.	65
2.33	Représentation ORTEP du composé (1-Me-Ind)Ni(ImesCl ₂)(Cl), I'Cl ₃ , 9 .	66
2.34	Représentations des structures moléculaires des composés 8 et 9 basées sur les coordonnées atomiques respectives.	68
2.35	Préparation du composé (1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl), P'Cl, 10 .	69
2.36	Représentation ORTEP du composé (1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl), P'Cl, 10 .	71
2.37	Synthèse du composé (1-Me-Ind)Ni(Ibut)(Cl), T'Cl, 11 .	73
2.38	Réaction du composé 2 avec le carbène 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2-ylidène (tm _{iy}).	75
2.39	Réaction du composé 2 avec le carbène 1,3-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-ylidène.	75

2.40	Préparation du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), I'Me, 12 .	77
2.41	Représentation ORTEP du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), I'Me, 12 .	79
2.42	Réaction des composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Cl) avec le bromure de méthylmagnésium.	81
2.43	Synthèse du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(C≡CPh), 15 .	82
2.44	Speçtre RMN COSY illustrant la corrélation ¹ H- ¹ H dans le composé 15 .	84
2.45	Speçtre RMN HMBC du composé 15 illustrant la corrélation ¹ H- ¹³ C pour une valeur de couplage optimisée à 5 Hz.	85
2.46	Speçtre RMN HMBC du composé 15 illustrant la corrélation ¹ H- ¹³ C pour une valeur de couplage optimisée à 10 Hz.	86
2.47	Identification des carbones acétyléniques du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(C≡CPh), 15 .	87
2.48	Réaction du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12 avec le phénylsilane.	88
2.49	Chromatogramme d'exclusion stérique du produit de polymérisation du catalyseur (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12 .	89
2.50	Speçtre RMN ¹ H du produit de polymérisation du catalyseur (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12 .	90
2.51	Chromatogramme d'exclusion stérique du produit de polymérisation du catalyseur (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12 à 60 °C.	90
2.52	Speçtre RMN ¹ H du produit de polymérisation du catalyseur (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12 .	91
2.53	Chromatogramme d'exclusion stérique du produit de polymérisation du catalyseur (1-Me-Ind)Ni(PMe ₃)(Me).	92
2.54	Speçtre RMN ¹ H du produit de polymérisation du catalyseur (1-Me-Ind)Ni(PMe ₃)(Me).	92
2.55	Montage utilisé pour l'étude de la cinétique de déhydropolymérisation du phénylsilane.	93
2.56	Schéma du mécanisme réactionnel typique de la déhydropolymérisation du phénylsilane catalysée par une espèce de nickel (0).	96
2.57	Préparation du composé Ni(Imes) ₂ , 16 .	97
2.58	Speçtre RMN ¹ H et chromatogramme d'exclusion stérique du produit de déhydropolymérisation du phénylsilane catalysée par Ni(Imes) ₂ , 16 .	98
2.59	Préparation du composé Ni(dmphen) ₂ , 17 .	100

2.60	Spectre RMN ^1H et chromatogramme d'exclusion stérique du produit de déhydropolymérisation du phénylsilane catalysée par $\text{Ni}(\text{dmphen})_2$.	101
2.61	Spectre RMN ^1H du produit de réaction entre le composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ et un excès de phénylsilane après une semaine.	103
2.62	Spectre RMN ^1H du produit de réaction entre le composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ et 4 équivalents de phénylsilane après 5 minutes.	103
2.63	Réaction de $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ avec le chlorure d'hydrogène anhydre.	104
2.64	Spectre RMN ^1H du produit de réaction entre $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ et le chlorure d'hydrogène anhydre.	104
2.65	Réaction du complexe homoleptique $\text{Ni}(\text{tmly})_2$ avec iodométhane et décomposition vers le sel d'imidazolium.	105
2.66	Représentation stratifiée des spectre RMN ^1H des produits de réaction entre le composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ et le phénylsilane.	106
2.67	Représentation stratifiée des spectre RMN ^1H des produits de réaction entre le composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ et le phénylsilane- $\alpha,\alpha,\alpha\text{-d}_3$.	106
2.68	Représentation d'une liaison Ni-Si-H agostique.	107
2.69	Préparation du composé $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})(\text{Cl})$, 18 .	108
2.70	Réaction du composé $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})(\text{Cl})$ avec le PhSiD_3 et comparaison du spectre RMN ^1H avec celui du composé $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{D})(\text{Cl})$.	109
2.71	Réactivité du composé $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})(\text{Cl})$ avec le carbène Imes.	109
2.72	Préparation du silylène 1,3-di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-diazasilol-2-ylidène.	111
2.73	Réaction du silylène avec le composé $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$, 1 .	112
2.74	Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du composé $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{silyle})$, 20 .	114
2.75	Spectre RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ du composé $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{silyle})$, 20 .	115
2.76	Composés nickel-silyle de Tanaka <i>et al.</i> et Kang <i>et al.</i>	116
2.77	Réaction du composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$ avec le silylène.	117
2.78	Spectre RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ du produit de réaction entre le composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$ et le silylène.	118
2.79	Spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ du composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{silyle})$, 20 .	119
2.80	Spectre RMN ^1H du produit de réaction entre le composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$ et le silylène.	120

- 2.81 Tentatives de préparation d'un composé (Cp)Ni(carbène)(silyle). 121
- 2.82 Réaction du silylène avec des composé nickel-phosphine-méthyle. 122

Liste des abréviations et symboles

Cp	Cyclopentadiényle
BuLi	Butyllithium
COSY	Correlation spectroscopy
Cp*	Pentaméthylcyclopentadiényle
Dmphen	2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline
Et ₂ O	diéthyléther
EtOH	Éthanol
GPC	Chromatographie d'exclusion stérique
Hex	Hexanes
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation spectroscopy
HMQC	Heteronuclear Multiple Quadrupolar Correlation spectroscopy
HRMS	Spectrométrie de masse à haute résolution
I'Cl	(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl)
I'Cl ₂ Me	(1-Me-Ind)Ni(ImesCl ₂)(Me)
I'Cl ₃	(1-Me-Ind)Ni(ImesCl ₂)(Cl)
I'Me	(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me)
Ibut	1,3-di-tert-butylimidazol-2-ylidène
IbutHCl	Chlorure de 1,3-di-tert-butylimidazol-2-ylidène
Imes	1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène
ImesCl ₂	4,5-dichloro-1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène
ImesHCl	Chlorure de 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène
Ind	Indényle
Ipr	1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidène
IprHCl	Chlorure de 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidène
KotBu	Tert-butanoate de potassium
MAO	Méthylaluminoxane
MeLi	Méthyllithium
Mésityle	2,4,6-triméthylphényle
MS	Spectrométrie de masse
ORTEP	Oak Ridge Tennessee Ellipsoid Plot
P'Cl	(1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl)

P'Me	(1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Me)
PCy ₃	Tricyclohexylphosphine
PMe ₃	Triméthylphosphine
PPh ₃	Triphénylphosphine
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RMN ¹³ C{ ¹ H}	RMN du carbone-13 découplé proton
RMN ²⁹ Si{ ¹ H}	RMN du silicium-29 découplé proton
RMN ³¹ P{ ¹ H}	RMN du phosphore-31 découplé proton
T'Cl	(1-Me-Ind)Ni(Ibut)(Cl)
THF	Tétrahydrofuranne
tmiy	1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2-ylidène
Tol.	Toluène

Chapitre 1

Introduction

1.1 Catalyse et polymérisation des silanes

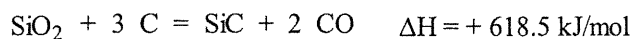
De nos jours, la production industrielle de produits chimiques commerciaux dépend de la disponibilité des matières premières, e.g. pétrole, charbon, gaz naturel. La plupart des procédés visant la transformation de ces matières premières sont basés sur des réactions catalysées par des métaux de transition.¹ La rentabilité de ces procédés est largement dépendante de la compréhension et de l'amélioration des systèmes catalytiques basés sur les métaux de transition. L'étude et la compréhension des systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes permet d'acquérir les connaissances nécessaires pour apporter des changements positifs aux procédés industriels.¹

Il est possible de décrire la catalyse comme un phénomène par lequel une quantité relativement faible d'une substance (catalyseur) augmente la vitesse d'une réaction chimique sans que celle-ci soit consommée dans le procédé réactionnel.² En conséquence, la production de molécules d'intérêt par voie catalytique est une issue constamment recherchée dans l'industrie chimique. Un grand défi réside dans l'élaboration de composés catalytiquement actifs, ou catalyseurs, pour mener à bien cette tâche. La plupart des catalyseurs étant des composés organométalliques de métaux de transition, il est possible de modifier à souhait leurs propriétés électroniques et stériques par l'emploi judicieux de ligands appropriés.^{3, 4}

La préparation de matériaux polymères est un domaine qui s'est développé considérablement depuis l'émergence de catalyseurs permettant de produire de façon économique et contrôlée des quantités importantes de polymères aux propriétés physiques et chimiques souhaitées.

Aujourd'hui, une partie de cette industrie se tourne vers la production de nouveaux matériaux dont ceux à base de silicium. La synthèse des concaténates de silicium, ou polysilanes, est une source potentielle importante de revenus pour l'industrie des matériaux. En effet, ces polymères peuvent être utilisés comme précurseurs dans la fabrication de céramiques (carbures de silicium) et dans l'élaboration de composantes optoélectroniques telles que photorésistances, mémoires optiques, diodes, etc.⁵

Les céramiques à base de carbure de silicium figurent parmi les matériaux les plus résistants connus à ce jour. Ils sont utilisés dans la fabrication de composantes automobiles, panneaux de fuselage, joints d'étanchéité, échangeurs de chaleur, roulements à bille, fleurets, semiconducteurs, valves, etc.⁶ Actuellement, la méthode la plus efficace pour produire ces céramiques demeure la réaction de la silice en présence de coke de pétrole à 2000 °C.



Cependant, les céramiques produites sont extrêmement difficiles à usiner. Les pièces complexes sont plutôt fabriquées par le frittage d'une poudre de carbure de silicium et d'un agent liant. Par contre, les polysilanes, préalablement transformés en polycarbosilanes par réarrangement pyrolytique, peuvent être moulés, laminés, extrudés ou filés et ensuite pyrolysés pour donner la pièce désirée en carbure de silicium.⁷ Le potentiel économique que représente la production industrielle des polysilanes est donc intéressant.⁸

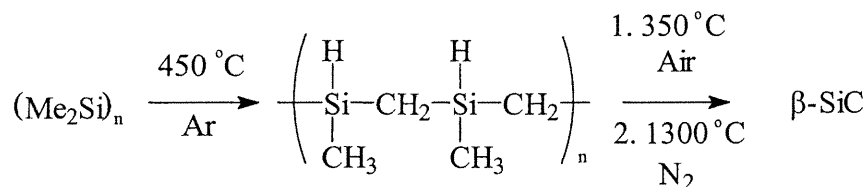
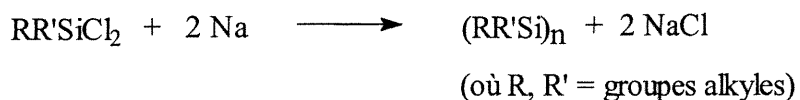


Figure 1.1 Préparation des carbures de silicium à partir de polysilanes.

La préparation des polysilanes est actuellement dominée par les méthodes de couplage réductif dont Wurtz et Kipping furent les principaux instigateurs. Ces méthodes font appel à la condensation de dialkyldihalosilanes à l'aide de métaux alcalins.^{9, 10, 11, 12}



Considérant les quantités importantes de métaux alcalins qui doivent être utilisées, la synthèse à grande échelle demande d'importantes mesures de sécurité puisque ces métaux sont très réactifs et présentent un potentiel d'incendies important. De plus, l'utilisation de métaux comme le sodium ou le potassium cause souvent des problèmes au niveau de la stoechiométrie. En effet, ces métaux ont tendance à s'agglomérer sur les composantes mécaniques du réacteur. De plus, la réaction s'effectuant à la surface de l'agglomérat forme une couche saline passive qui empêche les réactifs d'être en contact. Par conséquent, la stoechiométrie n'est plus contrôlée. Le problème a été partiellement résolu en chauffant au delà de la température de fusion du métal ou en utilisant un alliage sodium/potassium (NaK) liquide à la température de la pièce. Cependant, ce dernier est beaucoup plus réactif ce qui ne résoud pas les problèmes de sécurité. De plus, cette méthode supporte mal la présence de groupes fonctionnels en plus de donner des polymères de haute masse moléculaire avec un très faible rendement.^{5, 13}

Une autre méthode impliquant l'électroréduction de dihalosilanes semble apporter une solution efficace mais peu économique. L'utilisation d'appareillages tels que des cellules électrolytiques permet de produire des polysilanes mais les coûts reliés sont actuellement prohibitifs pour d'éventuelles applications domestiques de ces polymères.¹⁴

La production de polysilanes par déhydrocouplage catalytique des organohydrosilanes semble être une voie prometteuse. Il serait possible d'obtenir des polymères fonctionnalisés, de masse moléculaire contrôlée et ce, à coût abordable. La plupart des travaux effectués en ce sens portent sur des systèmes utilisant les métaux

d'état d'oxydation élevé, principalement ceux du groupe IV soit titane, zirconium et hafnium.^{15, 16, 17}

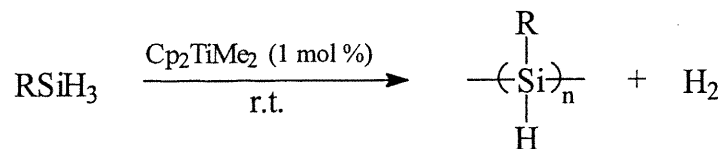


Figure 1.2 Déhydropolymérisation des silanes catalysée par un composé de Ti(IV).

Très peu de travaux furent effectués avec les métaux des groupes 9 à 11. La plupart de ces travaux ont porté sur la polymérisation catalysée par des métaux dont l'état d'oxydation est peu élevé.^{18, 19, 20} Les travaux de Boudjouk *et al.* ont démontré l'activité catalytique d'une suspension de nickel (0) pour la dimérisation du diphenylsilane et l'oligomérisation du phénylméthylsilane (jusqu'à tétramère).²¹ En 1998, Fontaine *et al.* ont élaboré un système basé sur les composés indényles de nickel qui s'est montré actif dans la déhydropolymérisation catalytique du phénylsilane en présence d'initiateurs.²²

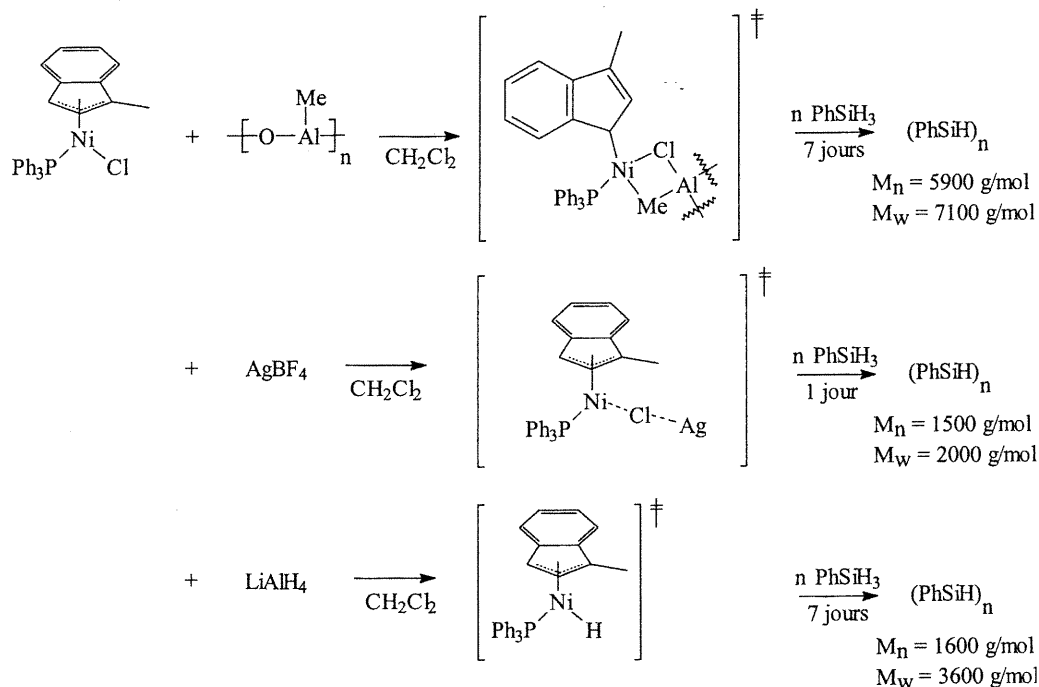


Figure 1.3 Préparation et activité catalytiques de composés Ni(II)-indényle dans la déhydropolymérisation du phénylsilane d'après Zargarian *et al.* (‡ = état intermédiaire).²²

Ce premier exemple de déhydropolymérisation du phénylsilane catalysée par un métal du groupe 10 a initié la recherche et le développement de systèmes pouvant mener à de plus longues chaînes polymériques. Les différents intermédiaires formés par la réaction du précatalyseur avec les différents initiateurs montrent que l'espèce active peut être formée suivant plusieurs routes synthétiques. L'initiation de la déhydropolymérisation semble être dépendante de l'activation de la liaison Ni-X (X = halogénure, alkyle). Un métal riche en électrons sera plus favorable au bris de la liaison Ni-X et à la formation de l'état intermédiaire. La présence de ligands donneurs et encombrant est donc un atout. En effet, la nature de la phosphine s'est révélée être un élément très influent dans l'activité du catalyseur. Il a été démontré que la présence d'un ligand très donneur augmente l'activité du composé dans la polymérisation de phénylsilane.²³

Cependant, un bon nombre de systèmes catalytiques mène à la décomposition de l'espèce active impliquant un ligand phosphine. Par exemple, la présence d'un excès de phosphine lors de la réaction de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) avec le méthylaluminoxane (MAO) mène à la formation de l'espèce cationique [(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)₂]⁺ qui est inactive dans la polymérisation du phénylsilane. De plus, la même réaction impliquant seulement un équivalent de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) et 0.5 équivalent de MAO mène partiellement à la formation du cation. Cette observation est expliquée par la redistribution de ligands entre le produit de départ et l'espèce cationique [(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)]⁺ (figure 1.4).²⁴

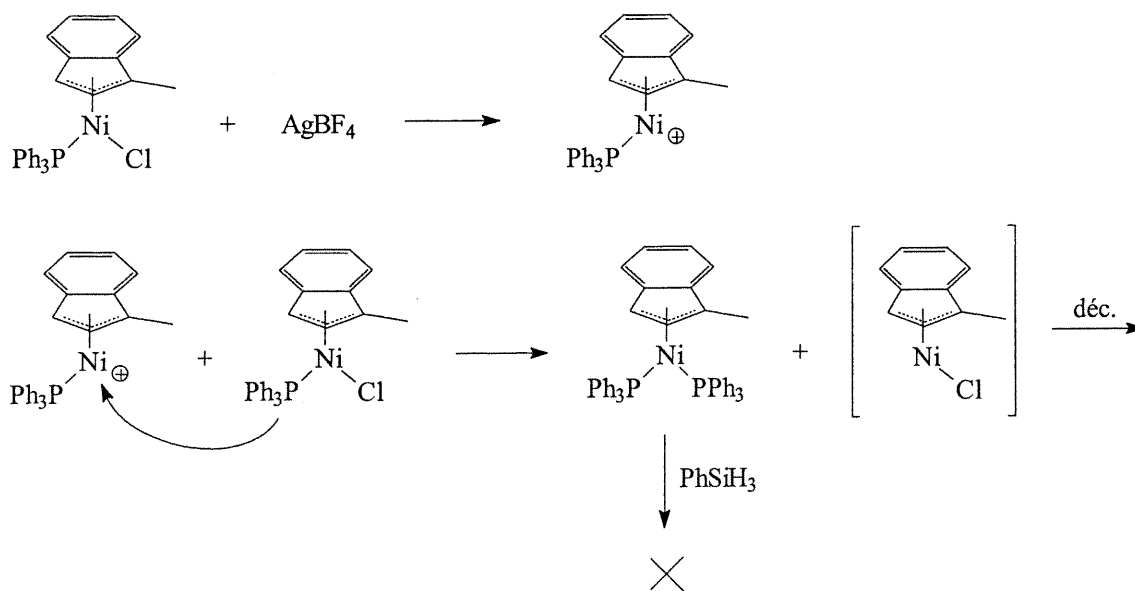


Figure 1.4 Formation et décomposition du cation $[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+[\text{BF}_4]^-$

La labilité du ligand phosphine peut mener au produit de redistribution de ligands dans certaines conditions. Par conséquent, l'utilisation d'un ligand non-labile permettrait de vérifier si cette caractéristique est nécessaire pour élaborer un système catalytique efficace. Du moins, il est évident que le pouvoir de donation électronique des ligands influence positivement l'activité catalytique dans ce type de complexe. Il est donc nécessaire d'essayer un nouveau ligand plus donneur et moins sensible à l'oxydation que les phosphines. Suivant cette piste, notre intérêt s'est arrêté sur l'utilisation des carbènes et des silylènes N-hétérocycliques comme ligands alternatifs aux phosphines.

1.2 Ligands carbènes et silylènes N-hétérocycliques

Généralités

Le terme carbène s'applique à un atome de carbone divalent effectuant des liaisons avec deux autres atomes et possédant deux électrons libres pairés dans la même orbitale (état singulet) ou non-pairés dans deux orbitales différentes (état triplet). Ces

entités chimiques sont généralement très réactives et ne sont observées qu'à l'état d'intermédiaires réactionnels.²⁵

Les travaux de Fischer *et al.* dans les années 60 ont permis d'identifier ces carbènes comme ligand en chimie organométallique.²⁵ A cette époque, la présence de substituants très électroattracteurs sur le centre carbène était une condition essentielle pour obtenir des complexes métal-carbène. Aujourd'hui, ce type de carbène est généralement reconnu comme carbène de Fischer.

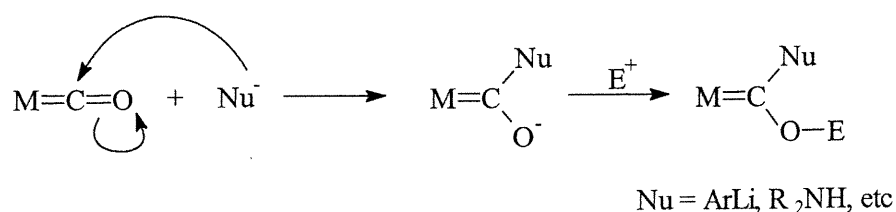


Figure 1.5 Formation d'un carbène de Fischer par attaque nucléophile sur un ligand carbonyle.

Dans le cas de ce carbène, les électrons de la liaison métal-carbone sont pairés dans la même orbitale. Cet état est dénommé état singulet. Lorsque les deux électrons ne sont pas pairés, le carbène est dans un état triplet. En l'absence de substituants électro-attractifs, la différence d'énergie entre les deux états est importante et l'état triplet est favorisé. Cependant, cette dernière espèce est extrêmement réactive et n'est généralement isolable que sous la forme de complexes organométalliques. Ces carbènes triplets sont dénommés carbène de Schrock. La présence de substituants électro-attractifs favorise l'état singulet avec une différence d'énergie acceptable pour isoler des complexes stables ou même des carbènes stables à l'état libre. Par exemple, le carbène imidazol-2-ylidène est très stable à la température de la pièce et peut être isolé sous atmosphère inerte (figure 1.6).

Il importe de bien décrire la nomenclature utilisée pour la dénomination des ligands contenant un squelette imidazole. Selon la nomenclature internationale, la numérotation d'un cycle imidazole s'effectue tel qu'illustré à la figure 1.6.²⁶ L'utilisation du suffixe ylidène est employé pour identifier un atome de carbone divalent et neutre. Donc, le squelette de base du carbène N-hétérocyclique se dénomme imidazol-2-ylidène. La même numérotation est utilisée pour les sels d'imidazolium qui sont parfois utilisés comme précurseurs aux carbènes.

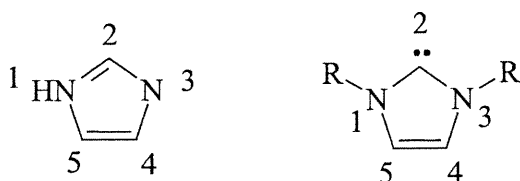


Figure 1.6 Numérotation des cycles imidazole et imidazol-2-ylidène.

Les sels d'imidazolium comportent un atome d'azote quaternaire. La charge positive est délocalisée dans le système π disponible (figure 1.7).

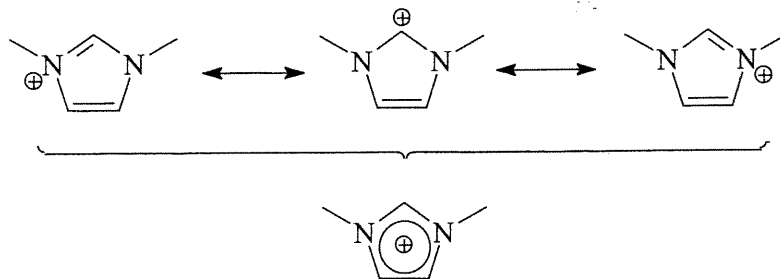


Figure 1.7 Formes limites de résonance du cation imidazolium.

Historique

En 1991, Arduengo *et al.* ont isolé un carbène N-hétérocyclique stable par la réaction d'un chlorure de 1,3-diadamantylimidazolium avec une base forte. Cette découverte a certes renouvelé l'intérêt envers ces entités qui n'étaient, auparavant, que des curiosités de laboratoire.²⁷

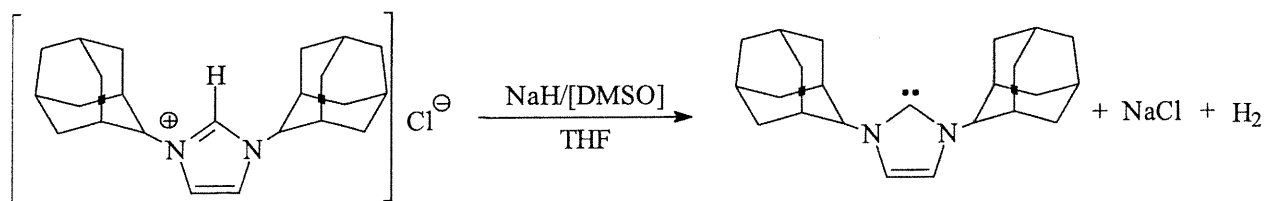
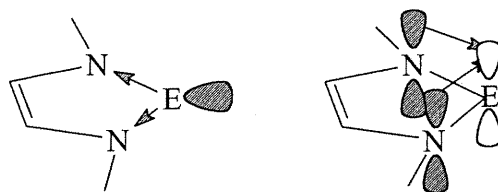


Figure 1.8 Préparation du carbène imidazol-2-ylidène à partir du chlorure de 1,3-diadamantylimidazolium.

La structure moléculaire et les propriétés électroniques des carbènes N-hétérocycliques ont été étudiées intensivement depuis leur isolation.^{28, 29, 30, 31, 32, 33} Ils sont neutres, donneurs de deux électrons, thermiquement stables et leur encombrement stérique peut varier dépendamment des substituants.

La stabilité de ces carbènes provient principalement de deux facteurs : Premièrement, l'électronégativité des azotes permet de diminuer la densité électronique de la paire libre du carbène par effet électroattracteur σ . Deuxièmement, l'interaction mésomérique de l'orbitale p vacante du carbène avec les doublets libres des azotes apporte une stabilisation d'environ 87 kcal/mol ce qui est très important.³⁴



E = C, Si, Ge

Figure 1.9 Interactions électroniques impliquées dans la stabilisation du carbène.

L'aromaticité du système imidazol-2-ylidène due à la présence d'une liaison double C=C, apporte une stabilisation supplémentaire d'environ 20 kcal/mol. Cependant, l'aromaticité du cycle imidazole n'est pas une condition essentielle pour obtenir un carbène singulet stable. Il est donc évident que l'effet stabilisateur des hétéroatomes est beaucoup plus important que celui apporté par l'aromaticité. En 1995, Arduengo *et al.*

ont publié une méthode synthétique décrivant la préparation d'un carbène N-hétérocyclique saturé, soit un imidazolin-2-ylidène.³⁵ Ce carbène est moins stable mais plus nucléophile que son homologue insaturé. Il doit être conservé dans un congélateur sous atmosphère inerte pour éviter la décomposition.

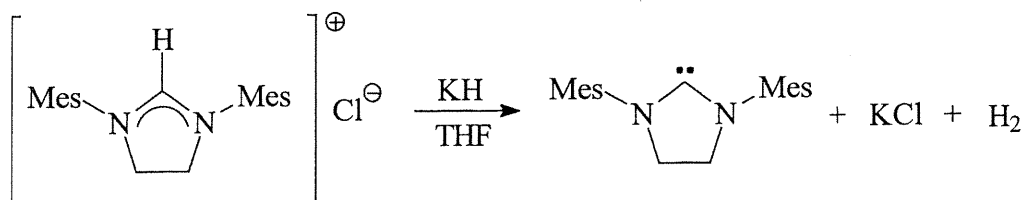


Figure 1.10 Préparation d'un imidazolin-2-ylidène à partir du chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium.

En 1997, une étape additionnelle a été franchie avec l'isolation d'une carbène N-hétérocyclique stable à l'air.³⁶ Les substituants chlorés semblent stabiliser le carbène en augmentant la densité électronique de l'orbitale vacante p_{π} du carbène par une donation π des paires libres des halogènes dans le système aromatique de l'imidazole et par un effet électroattracteur σ qui diminuerait la densité électronique de la paire libre du centre carbénique. De plus, ce type de carbène est stable dans les solvants chlorés tels que dichlorométhane et chloroforme.

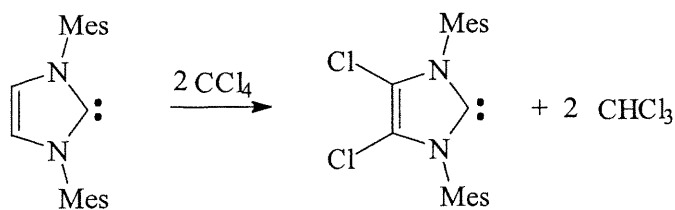


Figure 1.11 Synthèse du 4,5-dichloro-1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène (ImesCl₂).

Synthèse des ligands carbènes

Il n'existe pas encore de méthode générale pouvant mener à n'importe quel carbène N-hétérocyclique. La préparation de ligands imidazol-2-ylidènes peut être effectuée selon plusieurs schémas synthétiques. Il y a donc un peu d'exploration à effectuer lors de la préparation d'un nouveau carbène. Le choix de la méthode synthétique est influencé par le type de substituant désiré.

La première méthode popularisée par Arduengo *et al*²⁷ et Herrmann *et al*³⁷ implique la déprotonation d'un sel d'imidazolium par une base forte.

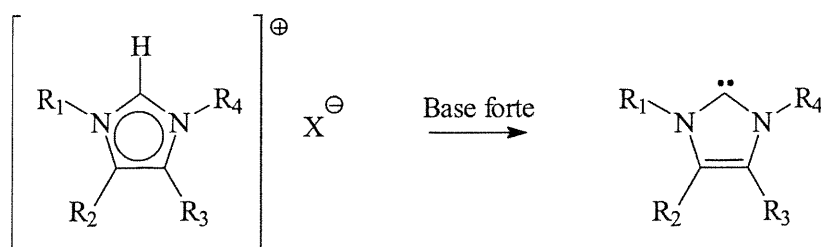


Figure 1.12 Synthèse d'un carbène N-hétérocyclique par déprotonation d'un sel d'imidazolium.

La préparation du sel d'imidazolium peut être effectuée par la réaction d'un imidazole N-monosubstitué avec un halogénoalcane.³⁸

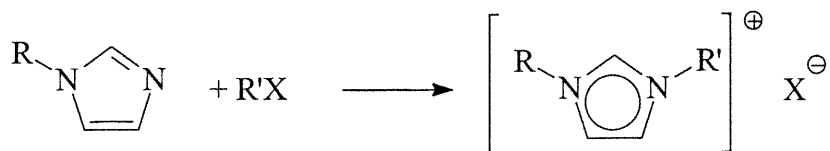


Figure 1.13 Préparation d'un sel d'imidazolium par l'alkylation d'un imidazole N-monosubstitué.

Cette méthode permet d'isoler des sels d'imidazolium asymétriques mais le choix des substituants est limité puisque les substituants aryles sont difficilement tolérés. En effet, l'imidazole n'est pas un nucléophile assez fort pour effectuer la substitution nucléophile sur un cycle aromatique. Ce dernier devrait posséder des substituants très électroattracteurs tels que des fluorures. Cependant, cette méthode est excellente pour la préparation des sels de diimidazolium et, subséquemment, des dicarbènes.

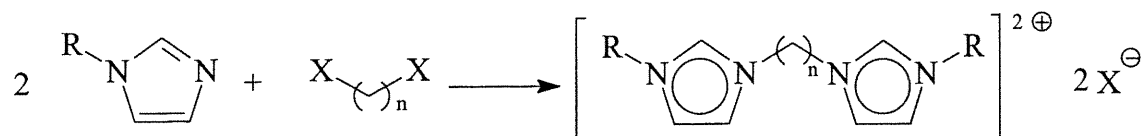


Figure 1.14 Préparation d'un sel de diimidazolium.

Une manière plus élégante de préparer les sels d'imidazoliums implique la cyclisation de deux équivalents d'une amine primaire avec un équivalent de glyoxal et de paraformaldéhyde en présence d'un acide protique.³⁹

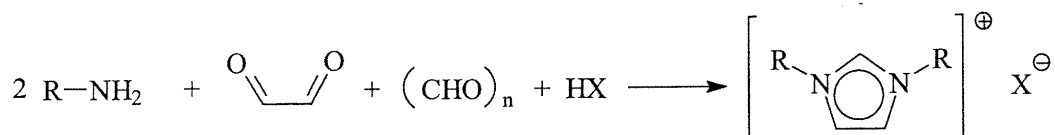


Figure 1.15 Synthèse d'un sel d'imidazolium symétrique.

La réaction complète cause l'élimination de trois molécules d'eau ce qui peut compliquer l'isolation du sel d'imidazolium puisque ce dernier y est souvent très soluble. En effet, les sels d'imidazolium sont souvent hygroscopiques.

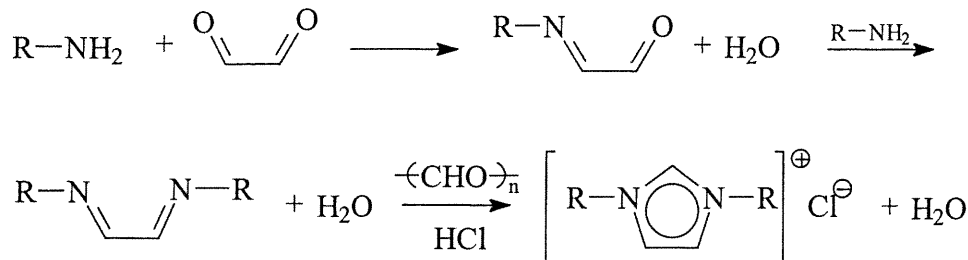


Figure 1.16 Étapes synthétiques dans la préparation des sels d'imidazolium par cyclisation.

Une variante améliorée de cette préparation a été développée par Arduengo et implique une synthèse par étape en utilisant le chlorométhyléthyléther comme agent cyclisant.⁴⁰ Premièrement, le composé diimine est formé par la condensation de deux équivalents de l'amine primaire et un équivalent de glyoxal. Le produit est généralement isolable par filtration. L'eau générée reste en solution dans le solvant. Le mélange créé ne devrait pas posséder une polarité assez élevée pour solubiliser le sel d'imidazolium d'où la facilité d'isolation du produit. Ensuite, la cyclisation s'effectue à l'aide de chlorométhyléthyléther dans un solvant étheré où les réactifs et les produits secondaires sont solubles mais où le sel d'imidazolium ne l'est pas. Cette procédure s'est montrée très efficace pour la préparation de sels d'imidazolium comportant les substituants mésityles et 2,6-diisopropylphényles puisque les produits diimine et chlorure d'imidazolium sont isolés par filtration.

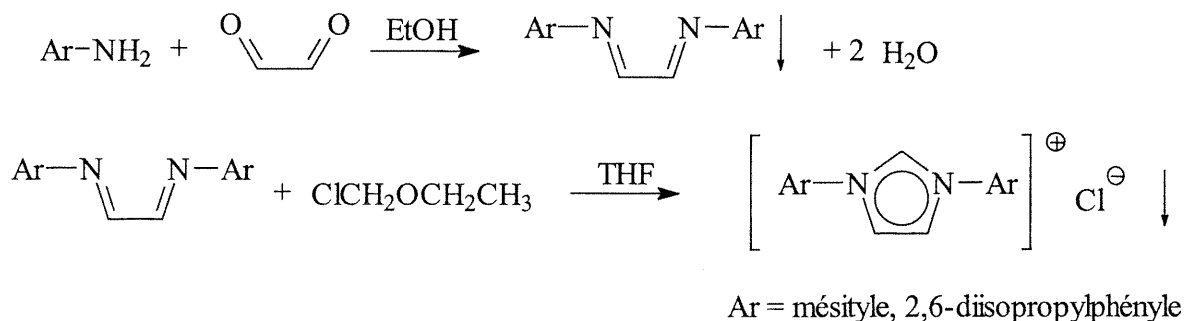


Figure 1.17 Synthèse par étape d'un sel d'imidazolium par cyclisation.

La troisième voie synthétique menant aux imidazol-2-ylidènes implique la réduction d'un imidazol-2-thione avec un métal alcalin.⁴¹ Le composé thione est préparé par la condensation équimolaire d'une thiourée et d'une β -hydroxycétone. Ces produits sont généralement disponibles commercialement. Cette méthode permet d'isoler des carbènes peu encombrés et très réactifs comportant des substituants en C4-C5. Par exemple, le 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2-ylidène est un solide cristallin blanc relativement stable à la température de la pièce comparativement au 1,3-diméthylimidazol-2-ylidène qui est une huile qui se décompose même à $-35\text{ }^\circ\text{C}$.

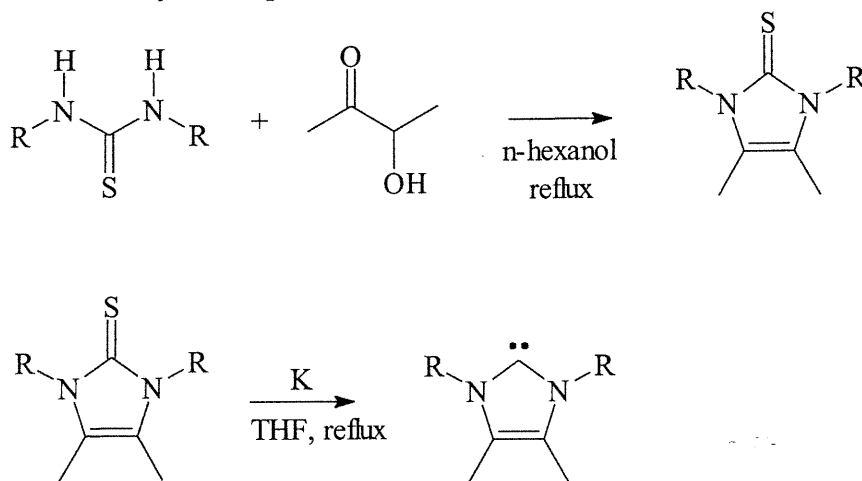


Figure 1.18 Préparation des imidazol-2-thiones et carbènes N-hétérocycliques 1,3,4,5-tétraalkylés.

Le pouvoir de donation σ de ces carbènes est très élevé puisque l'encombrement stérique des substituants est minimisé et que le cycle comporte quatre substituants alkyles inducteurs d'électrons. Cependant, les complexes organométalliques formés avec ces carbènes ont souvent une très faible solubilité dans les solvants organiques. Ces carbènes sont extrêmement sensibles à l'oxygène et à l'humidité. Ils sont préférablement purifiés par sublimation sous vide statique à l'aide d'un condenseur de type « cold finger ». Ces carbènes peuvent être conservés indéfiniment à l'abri de la lumière, à basse température et sous atmosphère inerte.

Caractérisation des sels d'imidazolium et des ligands carbènes

Les sels d'imidazolium et les carbènes sont caractérisés par spectroscopie RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. La plupart des chlorures d'imidazolium sont solubles dans le chloroforme- d . Les solvants aromatiques deutérés doivent être utilisés lorsque les carbènes correspondants sont analysés par RMN. Les solvants chlorés doivent être évités dans les réactions impliquant les carbènes puisque ces derniers peuvent réagir avec ce solvant. Les sels d'imidazolium sont moins sensibles aux solvants chlorés. Toutefois, la prudence suggère d'éviter ce genre de solvant pouvant mener à des réactions secondaires.

Les sels d'imidazolium sont faciles à caractériser puisque le proton acide absorbe à très bas champ en spectroscopie RMN ^1H soit entre 9 et 12 ppm. Le signal du proton acide H2 peut dériver un peu dépendamment du solvant et de la concentration de la solution. Cet effet est dû aux ponts hydrogène qui peuvent se former entre le proton acide et des nucléophiles en solution.⁴² Lors de l'analyse des carbènes par RMN, il est important d'éviter les solvants deutérés protiques puisque ces derniers peuvent effectuer un échange proton/deutérium avec les protons vinyliques comme démontré antérieurement par Denk *et al.*⁴³

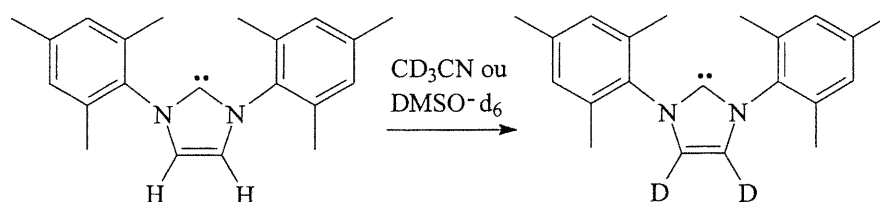


Figure 1.19 Échange H/D sur les carbènes N-hétérocycliques.

Le mécanisme de cette deutération n'a pas encore été élucidé mais l'échange demeure tout de même rapide et exclusives à ces positions. Il est important de mentionner que l'échange H/D n'est pas observé avec les sels d'imidazolium ce qui semble indiquer que le centre carbénique est impliqué dans le mécanisme d'échange.

La spectroscopie RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ est très pratique pour caractériser les composés métal-carbène. Le carbène N-hétérocyclique libre absorbe normalement entre 200 et 230 ppm mais il absorbe à plus haut champ lorsqu'il est complexé. Il est parfois difficile d'observer le signal ^{13}C provenant du carbène puisque ce dernier ne possède pas d'hydrogène ce qui le rend équivalent à un carbone quaternaire. Ces derniers ne peuvent pas bénéficier de l'effet nucléaire Overhauser permettant le transfert de polarisation entre l'hydrogène et le carbone porteur.⁴²

Réactivité des carbènes N-hétérocycliques

Beaucoup d'études ont été effectuées sur l'utilisation des carbènes comme ligands en chimie organométallique mais très peu ont porté sur la réactivité des carbènes N-hétérocycliques avec des réactifs communs. Denk *et al.* ont effectué les réactions d'un carbène N-hétérocyclique avec divers réactifs.⁴⁴

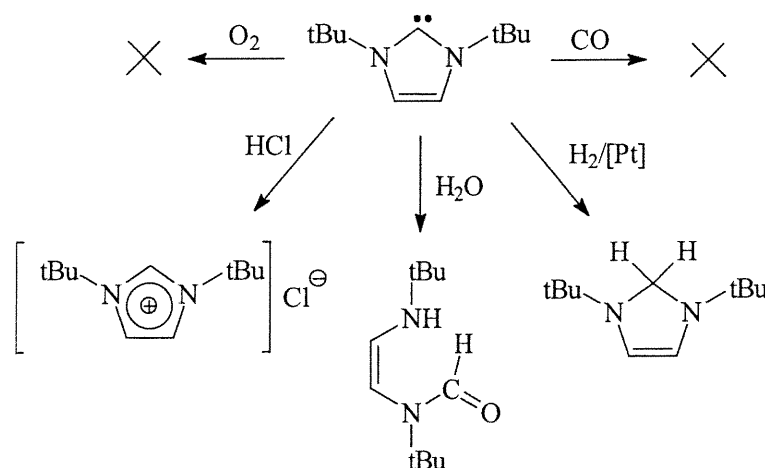


Figure 1.20 Réactivité des carbènes N-hétérocycliques.

Premièrement, l'absence de réactivité entre les carbènes N-hétérocycliques et l'oxygène moléculaire a été démontrée. Même l'emploi d'agents oxydants tels que CuO, Cu₂O et HgO n'a démontré aucune réactivité. Cependant, il est possible d'oxyder les carbènes avec l'oxygène moléculaire lorsque la réaction est catalysée par le chlorure de cuivre (I). Il est donc important de noter que la sensibilité à l'air des carbènes provient de

la réaction de ces derniers avec l'humidité atmosphérique et non avec l'oxygène moléculaire ce qui est le comportement contraire de la plupart des phosphines. En effet, les carbènes sont hydrolysés lentement par l'eau. Cependant, le carbène insaturé réagit beaucoup plus lentement que son homologue saturé. La présence de l'aromatisation est probablement la cause de cette moindre réactivité. Le carbène insaturé peut même être manipulé ponctuellement en atmosphère humide. Il est intéressant de constater que l'hydrolyse s'effectue sur le centre carbène ce qui semble expliquer la plus grande tolérance des carbènes envers l'hydrolyse lorsqu'ils sont complexés à des métaux.

La réactivité du carbène avec un acide minéral mène au produit de réduction soit le sel d'imidazolium. Aucune réactivité n'a été observée avec le monoxyde de carbone et l'hydrogène moléculaire à moins que ce dernier ne soit adsorbé sur une surface de platine ou de palladium. Il est intéressant de noter que l'hydrogénolyse du carbène à température et pression normale s'effectue sur le centre carbénique sans affecter la liaison vinylique.

En ce qui concerne la réactivité des carbène N-hétérocycliques avec les métaux de transition, il est clair que la complexation des carbènes aura un effet stabilisateur sur ce dernier. Cependant, cette complexation possède un caractère "symbiotique" puisque le carbène N-hétérocyclique possède également des propriétés électroniques et stériques pouvant stabiliser des métaux de transition. L'emploi du carbène comme ligand a donc été exploré intensivement.

Plusieurs similitudes furent observées entre les carbènes N-hétérocycliques et les phosphines. Les imidazol-2-ylidènes sont considérés comme de meilleurs donneurs électroniques et peuvent agir, en principe, comme accepteurs π dans le but de satisfaire les exigences électroniques du métal. En 1995, Herrmann *et al.* ont démontré qu'il était possible de préparer des complexes béryllium-carbène.⁴⁵ L'absence de rétrodonation possible entre le carbène et le béryllium, qui ne possède pas d'orbitales p et d d'une énergie assez basse, démontre que la rétrodonation n'est pas un critère décisif pour l'obtention de complexes métal-carbène stable.

L'inertie et la stabilité thermique et cinétique des carbènes comparativement aux phosphines a mené vers l'élaboration de systèmes catalytiques d'activité supérieure. Plusieurs groupes de recherche ont obtenu de meilleurs catalyseurs après avoir substitué un ligand trialkylphosphine par un ligand imidazol-2-ylidène. Par exemple, Grubbs *et al.* ont démontré que la substitution d'une tricyclohexylphosphine par un ligand imidazol-2-ylidène, ou son homologue saturé soit l'imidazolin-2-ylidène, donne des complexes très actifs dans la métathèse d'oléfines.⁴⁵ L'activité catalytique supérieure de ces systèmes est due à l'encombrement stérique plus important du ligand dimésitylimidazolin-2-ylidène permettant de stabiliser les intermédiaires réactionnels stériquement insaturés ainsi qu'à son caractère donneur beaucoup plus important comparativement aux trialkylphosphines. De plus, le ligand carbène N-hétérocyclique semble promouvoir la rétrodonation entre le métal et une oléfine coordonnée ce qui en augmente la réactivité.⁴⁶

Tableau 1.1 Métathèse de fermeture de cycles à 45 °C utilisant 5 mol % des catalyseurs 1 et 2 d'après Herrmann *et al.*⁴⁵

Entrée	Substrat	Produit	Temps	Rendement % utilisant le catalyseur	
				1	2
1			10 min.	Quant.	Quant.
2			10 min.	20	Quant.
3			10 min.	0	Quant.
4			60 min.	0	Quant.

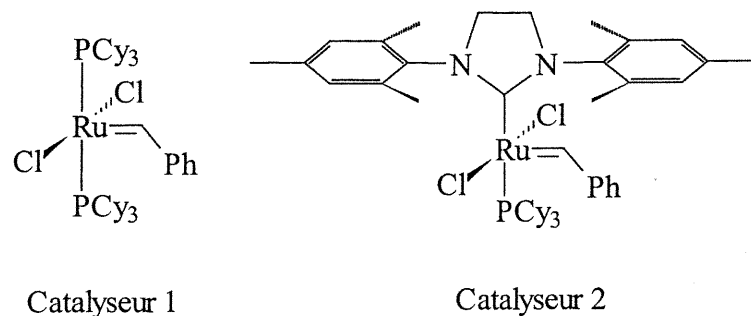


Figure 1.21 Catalyseurs utilisés dans la fermeture de cycle par métathèse d'oléfines (Tableau 1.1).

Herrmann *et al.* ont également observé une activité catalytique accrue avec des composés de palladium (0)-carbènes et de palladium (II)-dicarbène dans la réaction de Suzuki permettant le couplage d'acides arylboroniques et d'halogénures d'aryles.^{47, 48} Le composé de palladium (II)-biscarbène s'est montré très actif dans la réaction de Heck pour le couplage des halogénures d'aryles avec les oléfines.

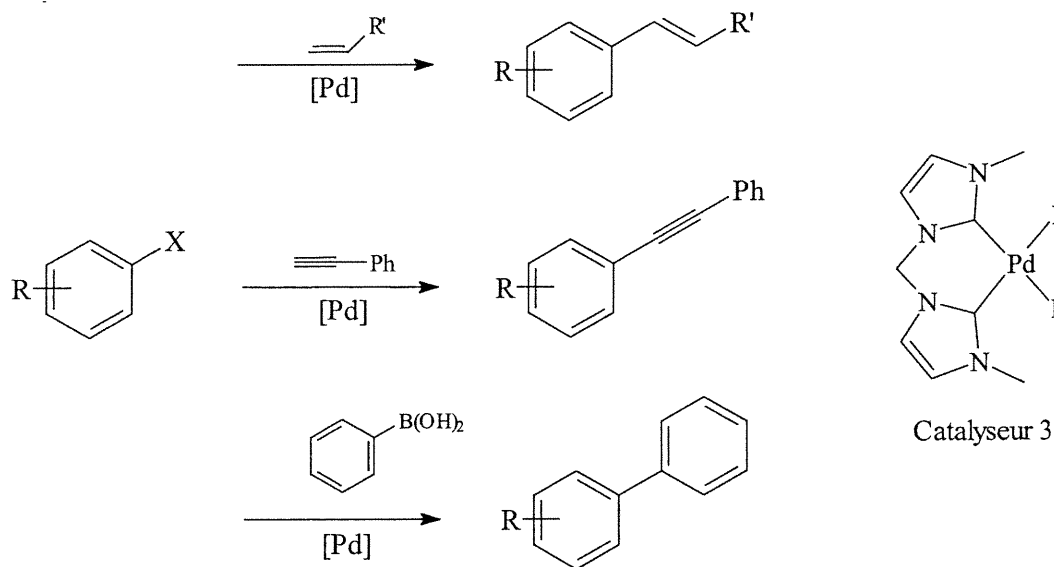


Figure 1.22 Couplage catalytique d'oléfines, d'acides boroniques et d'acétylènes avec un cycle aromatique d'après Herrmann *et al.*^{47, 48}

Tableau 1.2 Couplages catalysés par le composé (dicarbène) PdI_2 .^{47, 48}

Entrée	Halogénure d'aryle	Substrat	Temps (h)	T (°C)	Rend (%)
1	4-Bromoanisole	n-Butyl acrylate	12	140	95
2	4-Chloroacétophénone	n-Butyl acrylate	24	140	60
3	4-Bromoacétophénone	Acide Arylboronique	18	120	93
4	4-Bromonitrobenzène	Acide Arylboronique	12	120	99
5	Bromobenzène	Acide Arylboronique	12	120	87
6	4-Bromoaniline	Acide Arylboronique	24	120	78
7	4-Bromoanisole	Acide Arylboronique	22	120	80
8	4-Chloroacétophénone	Acide Arylboronique	48	120	60
9	4-Bromoacétophénone	Phénylacétylène	48	90	76
10	4-Bromofluorobenzène	Phénylacétylène	48	90	71

Considérant les succès que les ligands carbènes N-hétérocycliques ont remportés dans la préparation de catalyseurs efficaces, il allait de soi d'explorer des ligands similaires comportant des centres silylènes. Les sections suivantes décrivent la préparation d'un de ces ligands silylène N-hétérocyclique et de sa réactivité avec des réactifs communs et des complexes de métaux de transition.

Synthèse du ligand silylène

La préparation d'un ligand silylène comprenant le squelette du benzimidazole a été isolé par Lappert *et al.* en 1995.^{49, 50} Trois ans plus tard, West *et al.* ont isolé le composé analogue de l'imidazol-2-ylidène comprenant un centre silylène.⁵¹ Les deux composés silylènes possèdent une stabilité et une réactivité semblable. Cependant, le silylène de West *et al.* est l'analogue du carbène d'Arduengo *et al.* ce qui le rend plus intéressant à des fins de comparaisons dans le cadre de la présente étude.

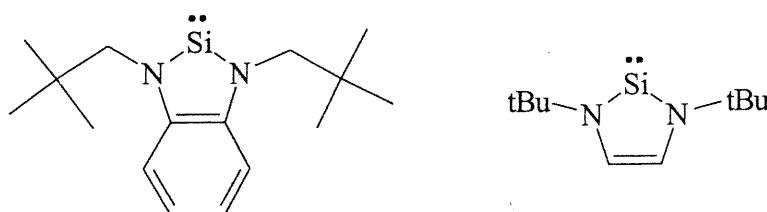


Figure 1.23 Ligands silylènes N-hétérocycliques à base de benzimidazole et d'imidazole.

La méthode synthétique consiste principalement à effectuer une transmétallation entre le diamidure de dilithium et le tétrachlorure de silicium pour obtenir une espèce dichlorosilyle et à réduire cette espèce avec un équivalent de potassium métallique.

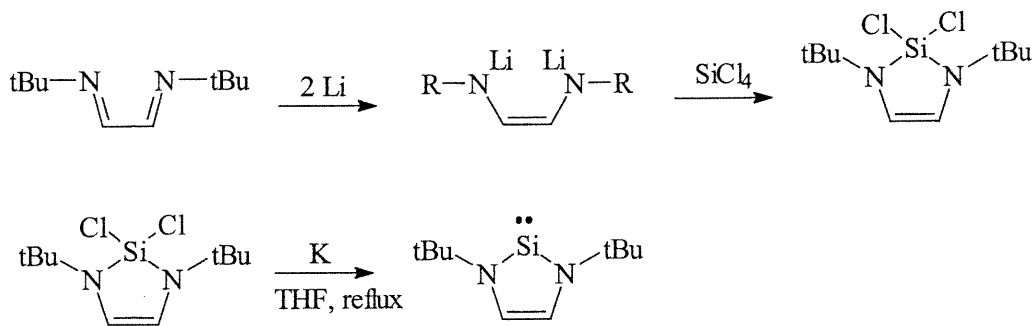


Figure 1.24 Synthèse du ligand silylène N-hétérocyclique.⁵¹

Le silylène possède une structure moléculaire similaire à celle du carbène possédant les mêmes substituants. Cependant, une différence importante est observée au niveau de la densité électronique du centre divalent. Le silylène possède un caractère légèrement « chélaté » par les hétéroatomes. Cette chélation semble être une forme limite impliquant la donation des paires libres des azotes vers les orbitales vacantes du centre silylène divalent. Comparativement au carbène, les électrons de valence du silicium sont très localisés sur le silylène et les azotes plutôt que dans l'intégrale de recouvrement des orbitales. Cette caractéristique facilite la distortion des liaisons Si-N de façon à minimiser les contraintes stériques.³²

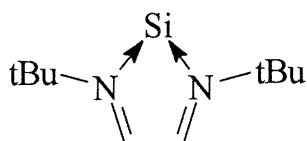


Figure 1.25 Représentation exagérée de la nature des liaisons N-Si-N dans un silylène N-hétérocyclique

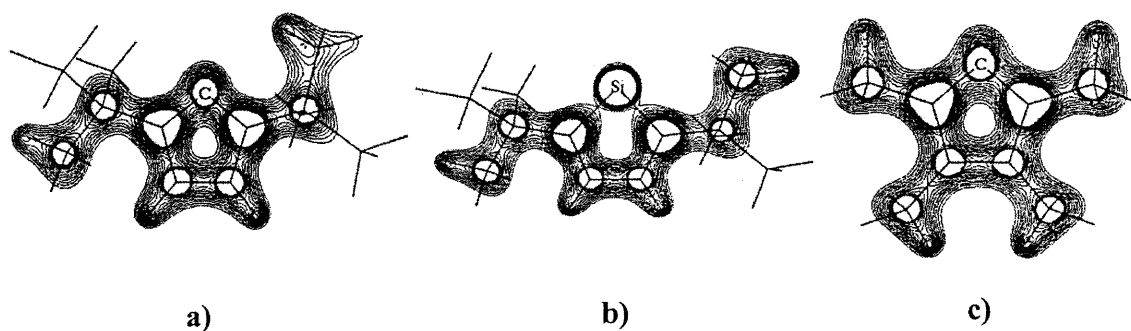


Figure 1.26 Représentations contours de la densité électronique totale dans le plan moléculaire entre 0.75 et 3.0 e \AA^{-3} (a) du carbène 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidène calculé par DFT, (b) du silylène calculé par DFT et (c) du carbène 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2-ylidène déterminé par spectroscopie photoélectronique.³²

La figure 1.26 montre bien la différence dans le degré de covalence entre les liaisons carbène-N et silylène-N. La nature différente des liaisons Si-N dans ce type de silylène ouvre la voie à une réactivité différente et à une chimie potentiellement riche en nouvelles découvertes relatives aux espèces de silicium insaturées.

Réactivité des silylènes N-hétérocycliques

Cette espèce possède un comportement réactionnel différent du carbène N-hétérocyclique. L'électrophilicité du centre silylène peut mener à l'évulsion d'un ligand anionique (e.g. halogène) et à la réduction du silylène en anion silyle. Quelquefois, le silylène agit comme un agent réducteur non-coordonnant.⁵²

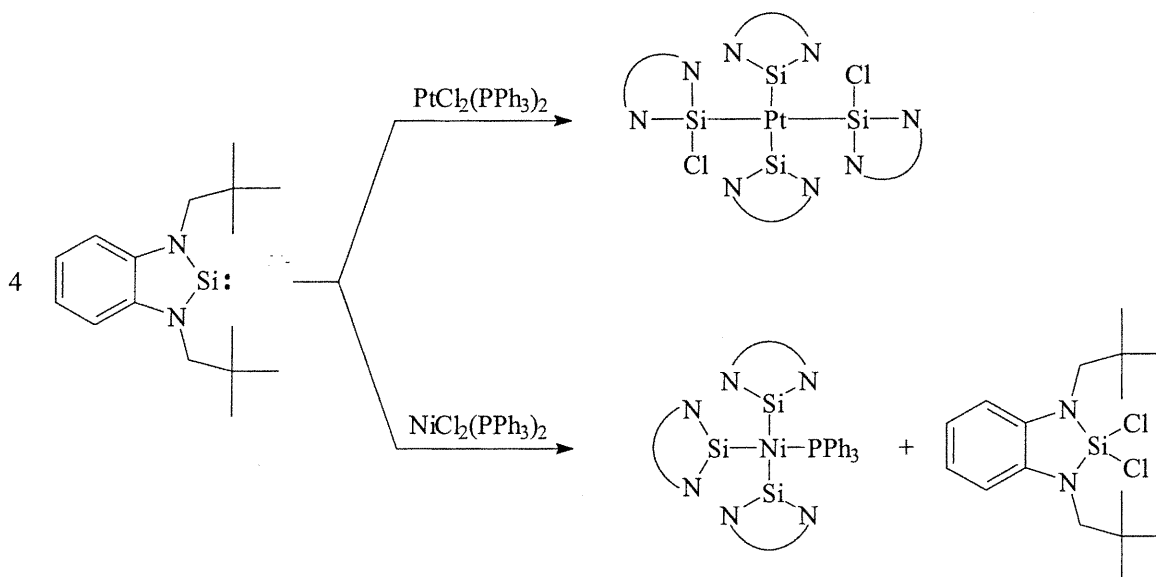


Figure 1.27 Réaction du silylène avec des composés $\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$).

La réactivité du silylène avec divers réactifs courants a été investiguée. La réaction avec l'oxygène mène tout d'abord au dimère puis à un polymère insoluble tandis que la réaction avec l'eau donne le produit dimérique. Les halogénures d'alkyles et les alcools réduisent le silylène pour donner les composés d'additions correspondant.⁵³

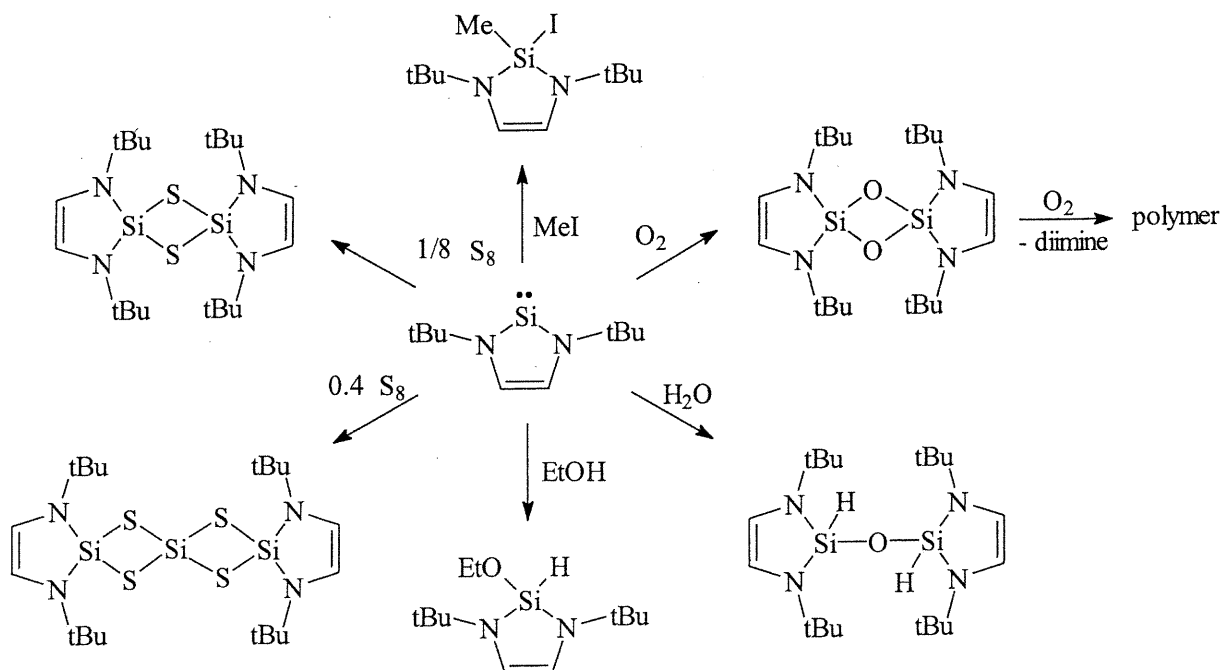


Figure 1.28 Réaction du silylène avec divers réactifs.

D'un point de vue structural, la liaison entre le nickel et le silylène est plus faible que dans le cas du carbène. Un avantage inhérent à l'utilisation du ligand silylène est la possibilité d'utiliser des substituants alkyles stériquement encombrants et de former des complexes qui auraient été stériquement instables avec le carbène. Par exemple, la réaction en solution du carbène avec $\text{Ni}(1,5\text{-cyclooctadiène})_2$ ne mène pas au produit de substitution alors que la réaction à l'état gazeux du carbène 1,3-di-*tert*-butyl-imidazol-2-ylidène avec le nickel métallique donne le produit $\text{Ni}(\text{Ibut})_2$.⁵⁴ Par contre, la réaction de ce dernier avec l'homologue silylène mène au composé trigonal $\text{Ni}(\text{silylène})_3$ après quelques minutes dans le tétrahydrofurane.⁵⁵

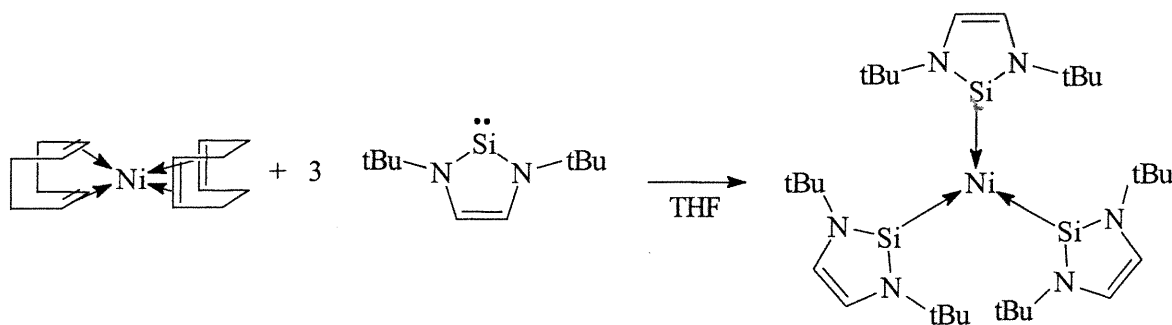


Figure 1.29 Réaction du silylène avec le $\text{Ni}(\text{1,5-cyclooctadiène})_2$.

Ce dernier est extrêmement intéressant puisque c'est un rare exemple de nickel (0) possédant une géométrie trigonale. La structure de ce composé démontre bien le caractère différent du carbène. La distance moyenne nickel-silylène de 2.152(1) Å dans le composé nickel(silylène)₃ est plus longue que la distance nickel-carbène de 1.828 Å dans le composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$.⁷⁵ Cette différence est probablement à l'origine de la structure trigonale du composé homoleptique nickel-silylène où les trois ligands ont assez d'espace pour se coordonner au métal. Il est donc possible au ligand silylène de se coordonner à un métal en dépit de substituants très encombrants tels que les *tert*-butyles.

Il a été possible de prendre en note les avantages inhérents à l'utilisation des ligands carbènes comparativement aux phosphines dans les systèmes catalytiques à base de métaux de transition. De plus, un aperçu de la réactivité des ligands analogues silylènes a été exposé dans le but d'explorer la possibilité d'utiliser ces ligands dans l'élaboration de nouveaux types de catalyseurs.

1.3 Objectifs

Dans le cadre de ce projet de recherches, des ligands carbènes et silylènes ont été préparés et caractérisés. Ces ligands présentent des caractéristiques électroniques semblables aux phosphines tout en étant plus stables thermiquement et chimiquement. Les propriétés stériques de ces ligands peuvent être modifiées à souhait en changeant la nature des substituants sur le cycle imidazole (carbène) ou diazasilole (silylène).

Les ligands carbènes ont été utilisés dans l'élaboration de complexes de nickel (II) comportant les ligands cyclopentadiényle et indényle. En effet, plusieurs composés $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{carbène})(\text{Cl})$ et $(\text{indényle})\text{Ni}(\text{carbène})(\text{Cl})$ ont été préparés et caractérisés par les techniques classiques de spectrométrie de masse, spectroscopie RMN multinucléaire, analyse élémentaire et analyse de diffraction des rayons-X. La réaction de ces derniers avec des réactifs de Grignard ou des composés organolithium ont exhibé la réactivité du ligand chlorure et la possibilité de préparer des complexes alkyles de nickel (II) ne possédant que des contacts métal-carbone.

La réactivité des complexes nickel-carbène-alkyle a été investiguée dans le but de déterminer leur activité catalytique dans le déhydrocouplage du phénylsilane. L'activité catalytique de ces complexes a été comparée à celle du composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{Me})$ qui est lui-même très actifs dans l'oligomérisation du phénylsilane. Les complexes indenyles ont démontré une activité catalytique comparativement aux composés cyclopentadiényles qui n'ont exhibé aucune réactivité en présence de phénylsilane. Les produits de polymérisation du phénylsilane par les complexes $(\text{indényle})\text{Ni}(\text{L})(\text{Me})$ ont été caractérisés par spectroscopie RMN et par chromatographie d'exclusion stérique. Malheureusement, les composés nickel-carbènes ont démontré une activité moindre ou égale aux analogues nickel-phosphine.

Une étude mécanistique a été effectuée pour déterminer la cause de cette différence. Un mécanisme réactionnel a été proposé impliquant des espèces de nickel (0) et nickel (II). La plupart des composantes du cycle catalytique a été démontrée par des expériences de spectroscopie RMN. Des complexes de nickel (0) ont été préparés dans le but de déterminer s'il était possible d'initier et de propager la déhydropolymerisation du phénylsilane avec ces derniers. Des complexes nickel-hydrure ont également été synthétisés et leur réactivité avec le phénylsilane a été établie dans le dessein de prouver la possible implication d'une espèce nickel-hydrure dans le cycle catalytique.

Ayant acquis quelques indications sur le comportement des carbènes dans les systèmes catalytiques étudiés, la réactivité des complexes de nickel (II) avec le ligand silylène a été explorée. Ce choix a été effectué en considérant les similitudes existant au point de vue de la structure et des propriétés électroniques entre les carbènes et les silylènes N-hétérocycliques. Ce dernier a démontré une réactivité très intéressante et très différente comparativement à la chimie du carbène et ouvre une voie prometteuse pour des futurs développements dans ce projet.

Chapitre 2

Résultats et discussion

2.1 Synthèse des ligands carbènes

En premier lieu, différents ligands carbènes N-hétérocycliques ont été préparés selon des routes synthétiques différentes. La méthode expérimentale développée par Arduengo *et al.* impliquant la préparation de sels d'imidazolium et la déprotonation de ces derniers par une base forte a été employée pour préparer deux ligands carbènes N-hétérocycliques.²⁶

Le chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium (ImesHCl) et le chlorure de 1,3-di-*tert*-butylimidazolium (IbutHCl) ont été préparés par la cyclisation d'un équivalent de glyoxal, d'un équivalent de paraformaldéhyde et de deux équivalents de l'amine correspondante en présence d'acide chlorhydrique dans le toluène. Cependant, le chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium est préférablement préparé par la cyclisation du composé 1,4-dimésityl-1,4-diazabutadiène par le chlorométhyléthyléther avec un rendement d'environ 60 %. Les sels d'imidazolium ainsi obtenus peuvent être convertis en carbène par la réaction avec une base forte.³⁹

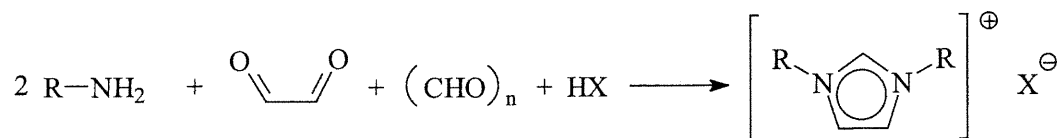


Figure 2.1 Préparation des sels d'imidazolium ImesHCl et IbutHCl.

Le 1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène (Imes) et le 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidène (Ibut) ont été préparés par la déprotonation du chlorure d'imidazolium correspondant avec le *tert*-butanoate de potassium.

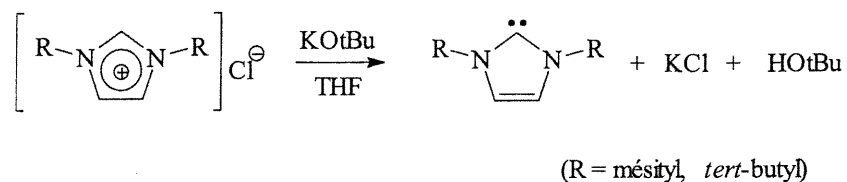


Figure 2.2 Préparation des carbènes Imes et Ibut.

Le carbène 4,5-dichloro-1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène a été préparé quantitativement par la réaction d'un équivalent du carbène Imes avec deux équivalents de tétrachlorure de carbone.³⁶

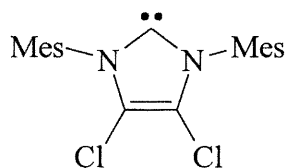
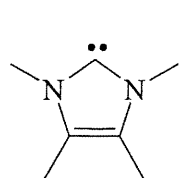
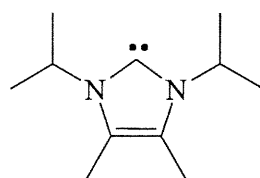


Figure 2.3 Carbène 4,5-dichloro-1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène (ImesCl₂).

Deux autres carbènes ont été synthétisés par la méthode développée par Kuhn et Kratz soit le 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2-ylidène (tmiy) et le 1,3-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-ylidène.⁴¹



Solide blanc
R = 50-60 %
après sublimation



Solide blanc
R = 50-60 %
après sublimation

Figure 2.4 Carbènes 1,3,4,5-tétraalkylés préparés à partir de l'imidazol-2-thione correspondant.

Les carbènes et les composés précurseurs correspondants ont été préparés selon des procédures établies et les données spectroscopiques relatives à leur caractérisation concordent avec les valeurs publiées.

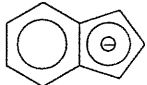
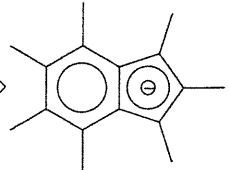

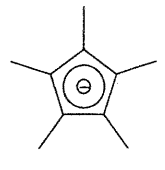
2.2 Les composés nickel-carbène

Ayant effectué la préparation de différents carbènes N-hétérocycliques, la chimie de coordination de ces ligands avec divers composés de nickel (II) comportant des ligands tels que cyclopentadiényle et indényle a été explorée.

2.2.1 Ligands cyclopentadiényles et indényles

Depuis la synthèse et l'élucidation de la structure du ferrocène au début des années 50 par Kealy, Pauson, Wilkinson et Woodward,⁵⁶ la chimie des coordinats organiques π a connu un essor fulgurant. De très nombreuses publications rapportent la préparation de composés cyclopentadiényles de métaux de transition. Cet engouement pour l'utilisation d'un tel ligand provient du fait qu'il est peu coûteux et qu'il forme des composés très stables avec pratiquement tous les métaux. La préparation de ligands similaires tels que l'indényle ou le fluorényle a permis l'élaboration de nouveaux systèmes catalytiques aux propriétés très intéressantes. Le ligand indényle a l'avantage de pouvoir mieux accommoder une coordination trihapto grâce à la stabilisation apportée par l'aromatisation du cycle benzénique.³ On observe les effets de cette stabilisation lors de la substitution d'un ligand labile. Par exemple, la réaction de substitution associative d'un ligand CO par une triphénylphosphine dans un composé de type $(L)Rh(CO)_2$ (L= ligand π) est plus rapide pour les complexes comportant un ligand qui accomode plus facilement un mode de coordination trihapto (tableau 2.1).

Tableau 2.1 Vitesse relative de substitution de la triphénylphosphine selon le ligand. ³

Ligand				
k_{rel}	3.8×10^8	6.1×10^5	1	2.2×10^{-2}

Il est très intéressant de remarquer que le complexe possédant un ligand indényle possède une plus grande capacité à stabiliser un état intermédiaire associatif que son homologue comportant un ligand cyclopentadiényle. Ce phénomène est appelé l'effet indényle.

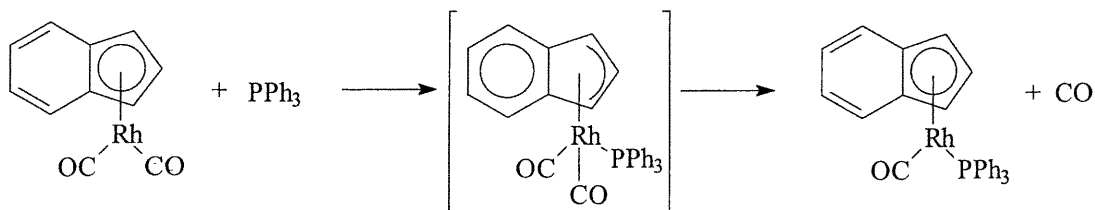


Figure 2.5 Variation de la coordination du ligand indényle lors de la substitution d'un ligand carbonyle par une phosphine.

Le choix du ligand indényle est principalement motivé par sa capacité à s'accomoder aux besoins électroniques du métal. Les changements d'hapticité du ligand indényle peuvent mener à une réactivité accrue au centre métallique par la stabilisation d'états réactionnels intermédiaires. Par conséquent, l'indényle est un ligand de choix dans l'élaboration de complexes pouvant catalyser la déhydropolymérisation des silanes. Certains composés ont été préparés avec le ligand cyclopentadiényle dans le but de comparer la réactivité de ces composés à 18 électrons avec les composés indényles possédant 16 électrons.

2.2.2 Préparation des complexes précurseurs

(Cp)Ni(PPh₃)(Cl), 1

La préparation du composé (Cp)Ni(PPh₃)(Cl) **1** est relativement facile et instructive. Dans cette synthèse en plusieurs étapes, il est possible de manipuler des composés de nickel (II) dont la palette chromatique est très diversifiée et dont les propriétés structurales et électroniques varient beaucoup. Le complexe **1** peut être préparé avec un rendement élevé par la réaction de redistribution de ligands entre le nickelocène et le NiCl₂(PPh₃)₂ (figure 2.6).⁵⁷ Ces derniers peuvent être préalablement préparés à partir de complexes de nickel (II) octaédriques [Ni(L)₆]Cl₂ connus depuis longtemps.^{82, 85} Le mécanisme de cette réaction est incertain mais il est probable que la nature électronique particulière du nickelocène qui possède une valence de 20 électrons, dont 2 électrons dans une orbitale anti-liante, contribue beaucoup à sa réactivité.⁸⁹

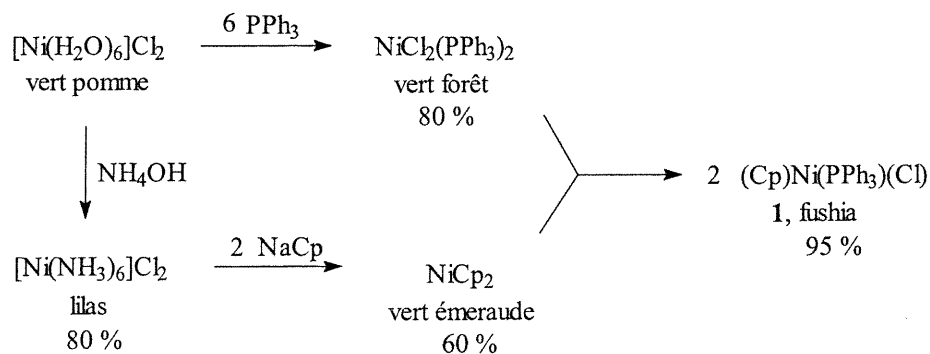


Figure 2.6 Schéma réactionnel menant au composé (Cp)Ni(PPh₃)(Cl), **1**.

Cette réaction n'est pas générale puisque la même réaction avec le composé NiCl₂(PMe₃)₂ ne mène pas au produit de redistribution. On obtient plutôt les réactifs de départ et un peu de produits de réactions secondaires provenant causés probablement par un excès de triméthylphosphine présent dans le composé de nickel (II) initial.

Le composé **1** a été caractérisé par spectroscopie RMN ¹H et ³¹P{¹H} dans le benzène-d₆. Le ligand Cp absorbe un singulet à 4.74 ppm intégrant pour cinq protons équivalents. Un singulet peut être observé à 28 ppm en RMN ³¹P{¹H} correspondant à la triphénylphosphine coordonnée. Le composé est sensible à l'air et doit être conservé sous

atmosphère inerte à la température de la pièce. Dans ces conditions, le composé est stable indéfiniment.

(1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl), 2

La préparation du composé **2** comportant le ligand indényle nécessite des conditions expérimentales un peu plus délicates. La synthèse implique une transmétallation entre un sel indényle et le composé Ni(PPh₃)₂Cl₂ dans le diéther. La préparation du sel indényle utilisé, en l'occurrence le 1-méthylindényle de lithium, s'effectue en plusieurs étapes (figure 2.7).⁵⁸

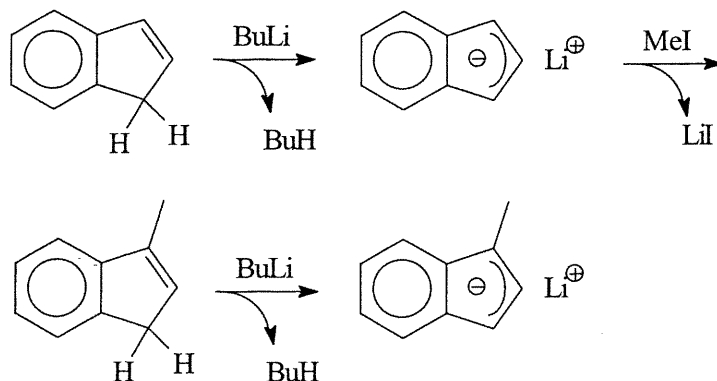


Figure 2.7 Synthèse du 1-méthylindényle de lithium.

La réaction ultérieure d'une solution étherée du sel indényle avec une suspension de Ni(PPh₃)₂Cl₂ mène au produit de transmétallation **2** avec un rendement variable (40-90 %).⁵⁹

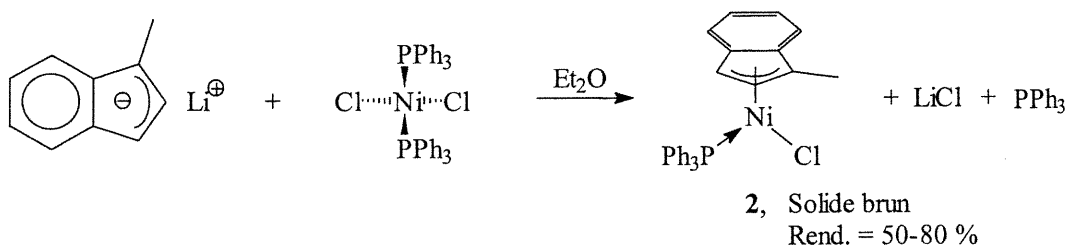


Figure 2.8 Préparation du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl), **2**.

Les complications surviennent généralement lorsque l'addition de la solution d'indényle à la suspension de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ s'effectue trop rapidement ou que les réactifs n'ont pas été suffisamment dilués. La réaction doit s'effectuer très lentement pour minimiser la formation de produits secondaires. Le solide obtenu doit être recristallisé pour éviter la présence de telles impuretés dans le produit final. La méthode de recristallisation la plus efficace est par refroidissement à $-35\text{ }^\circ\text{C}$ d'une solution saturée dans un mélange toluène/hexanes.

Le composé **2** a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dans le benzène- d_6 . Le spectre RMN ^1H montre un signal isolé à 3.6 ppm correspondant au H3 du ligand indényle et sert de signal diagnostique pour vérifier le succès de la réaction. Le signal $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la triphénylphosphine est également très informatif pour caractériser le produit final qui émet un signal à 31 ppm dans le benzène- d_6 . Le composé **2** est de couleur brun-rouge soit une couleur normale pour un composé de nickel (II) possédant 16 électrons et une géométrie plan-carré.⁵⁹

2.2.3 Préparation des composés $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{carbène})(\text{X})$

$(\text{Cp})\text{Ni}(\text{Imes})(\text{Cl})$, **3**

Les complexes de type $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{carbène})(\text{Cl})$ peuvent être préparés en substituant une triphénylphosphine par un carbène N-hétérocyclique. La réaction équimolaire de $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$ **1** avec le carbène Imes dans le diéthyléther à la température de la pièce mène au produit de substitution $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{Imes})(\text{Cl})$ **3** après 10 minutes. La substitution est complète tel qu'observé par spectroscopie RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

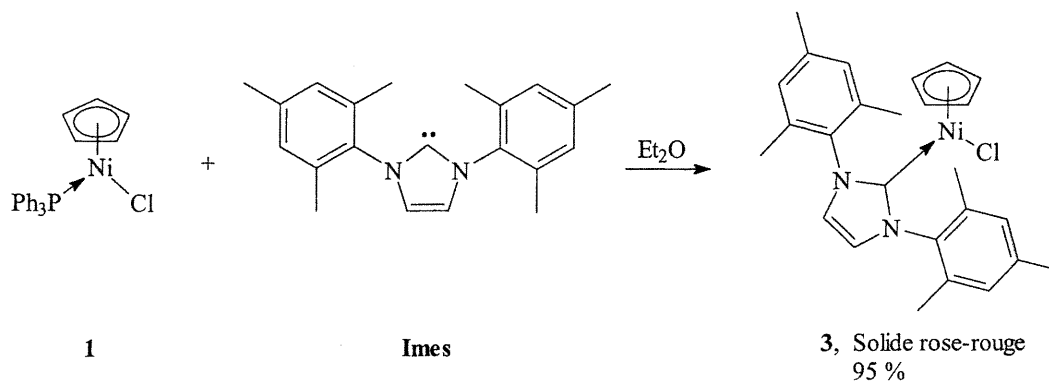


Figure 2.9 Synthèse du composé (Cp)Ni(Imes)(Cl), **3**.

La réaction libère un équivalent de triphénylphosphine qu'il faut extraire soit en lavant le mélange solide avec un solvant aliphatique (e.g. hexanes, pentane) ou par précipitation de la phosphine en ajoutant un solvant aliphatique à une solution saturée dans le diéthyléther à basse température. Le composé **3** n'est pas soluble dans les alcanes, il est modérément soluble dans le diéthyléther et très soluble dans le tétrahydrofurane et les solvants aromatiques.

Le complexe **3** a été caractérisé comme étant le produit de substitution suite à l'analyse des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H dans le benzène- d_6 . En effet, le signal de la triphénylphosphine coordonnée en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ disparaît complètement après la réaction avec le carbène Imes pour donner un signal caractéristique de la phosphine libre. Le spectre RMN ^1H exhibe de nouveaux déplacements chimiques en accord avec la structure du nouveau produit.

Les protons du ligand cyclopentadiényle absorbent un singulet à 4.74 ppm. Le carbène exhibe des signaux à 2.15, 6.15 et 6.86 ppm (C_6D_6) correspondant aux protons méthyles, vinyles et aryles respectivement. Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dans le benzène- d_6 est également très informatif. Le carbène absorbe à 168.6 ppm. Cette valeur se situe à plus haut champ que celle correspondant au carbène non-coordonné qui lui émet à 219 ppm. Cette différence significative provient probablement de la donation beaucoup plus importante des paires libres des hétéroatomes voisins dans l'orbitale π vacante du carbène. Frenking *et al.*³¹ ont démontré à l'aide de calculs théoriques que l'augmentation

de la population électronique au centre carbène d'un fragment $:CF_2$ lors de sa complexation à un métal provient principalement d'une donation plus importante des paires libres des atomes de fluor dans l'orbitale $p\pi$ vacante du carbène. De plus, il est stipulé que cette donation est un critère important pour obtenir des complexes métal-carbène stables même si ces derniers ne peuvent pas effectuer de rétrodonation.³¹ Cette donation des paires libres des hétéroatomes dans l'orbitale vacante du carbène augmenterait en fonction de la donation du carbène vers le métal.

Le composé **3** a été préparé par Cowley *et al.*⁶⁰ par une voie synthétique différente. En effet, la réaction équimolaire entre le nickelocène et le chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium mène au complexe **3** dans un rendement semblable mais avec quelques étapes synthétiques en moins. Cependant, cette technique n'est pas générale car des essais avec d'autres sels d'imidazolium (e.g. chlorure de 1,3-dicyclohexylimidazolium) n'ont pas mené au produit de neutralisation escompté.

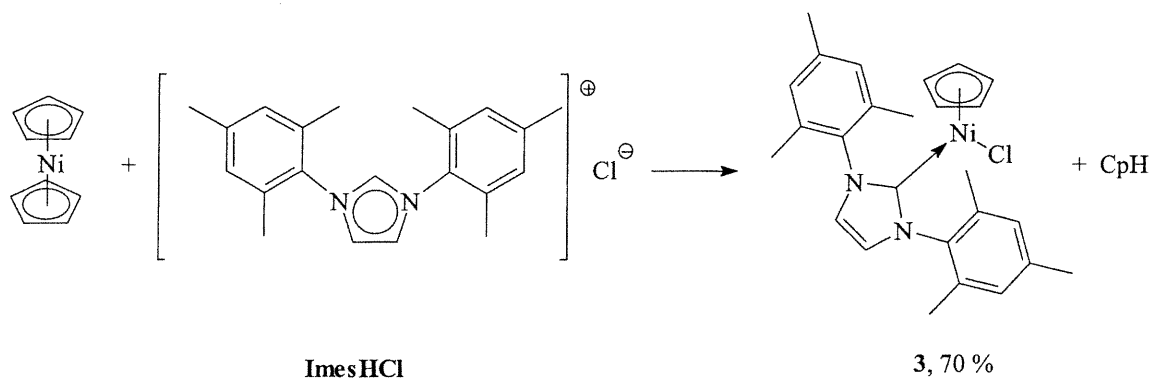


Figure 2.10 Synthèse du composé **3** par la réaction entre le nickelocène et le chlorure de 1,3-dimésitylimidazolium.

Cowley *et al.* rapportent des données spectroscopiques déterminées par RMN multinucléaire dans le chloroforme- d et une caractérisation structurale par analyse de diffraction des rayons-X.

Le composé **3** réagit avec le bromure de méthylmagnésium ou le méthyllithium pour donner le composé de transmétallation (Cp)Ni(Imes)(Me) **4**. Le complexe **4** a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (benzène- d_6). L'apparition de nouveaux signaux correspondant aux protons et au carbone du groupe Ni-Me concorde avec la structure proposée. Toutefois, aucune structure moléculaire n'a été obtenue par diffraction des rayons-X pour ce complexe.

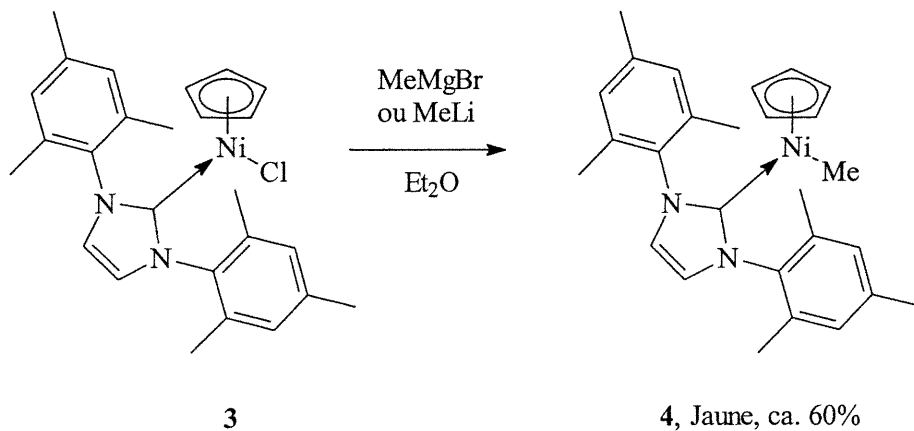


Figure 2.11 Synthèse du composé (Cp)Ni(Imes)(Me) **4** par transmétallation.

(Cp)Ni(Ipr)(Cl), **5**

Le carbène 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidène (Ipr) a été utilisé dans le but d'obtenir un composé Ni-Cp plus encombré. La réaction équimolaire entre le (Cp)Ni(PPh₃)(Cl) **1** et le carbène Ipr à la température de la pièce mène rapidement au produit de substitution attendu. Le composé (Cp)Ni(Ipr)(Cl) **5** possède une couleur rose-rouge et sa solubilité est similaire au composé (Cp)Ni(Imes)(Cl) **3**.

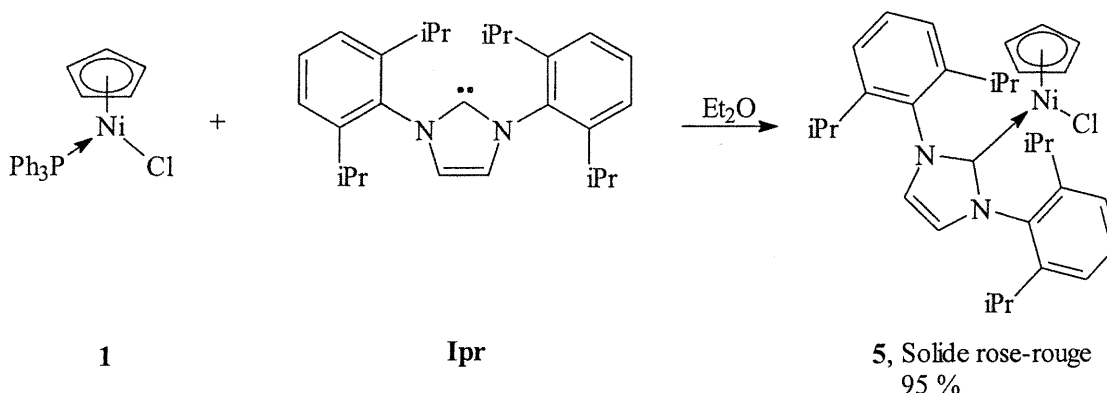


Figure 2.12 Synthèse du composé (Cp)Ni(Ipr)(Cl), 5.

L'analyse des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H dans le benzène- d_6 démontre que la substitution de la phosphine est quasi-instantanée et complète. Le spectre RMN ^1H montre la formation d'un nouveau complexe cyclopentadiényle puisque ce dernier absorbe à 4.67 ppm, soit dans la région attendue pour ce type de ligand. Le signal intégrant pour les protons vinyliques du carbène se situe à 6.61 ppm soit à plus bas champ que pour le carbène libre. Cela démontre bien la perte de densité électronique dans le cycle imidazole due à la délocalisation des électrons π du système aromatique dans l'orbitale $p\pi$ vacante du carbène. L'augmentation de la densité électronique dans cette orbitale est observée pour le centre carbène qui absorbe à 171.8 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ soit à plus haut champ que le carbène libre.

L'équivalence magnétique des groupements isopropyles observée par spectroscopie RMN suggère la présence d'un plan miroir passant par le plan Ni-C(carbène)-Cl. Le roulis du carbène selon l'axe Ni-C(carbène) entraîne la moyennisation des signaux correspondants aux groupements isopropyles.

Le complexe **5** a été caractérisé par analyse de diffraction des rayons-X d'un monocristal. Le composé cristallise facilement en refroidissant une solution saturée du produit dans un mélange toluène/hexanes. La maille cristalline ne contient pas de molécules de solvant incluses ce qui facilite la résolution structurale. Le complexe cristallise dans une maille monoclinique contenant quatre molécules ordonnées selon les

éléments de symétrie du groupe spatial $P2_1/c$. La structure moléculaire a été résolue avec un facteur d'accord R_1 de 4.07 %. Les distances interatomiques Ni-carbène et Ni-Cl, soit 1.917(9) Å et 2.185(2) Å respectivement, sont similaires aux valeurs obtenues pour le composé $(Cp)Ni(Ims)(Cl)$.

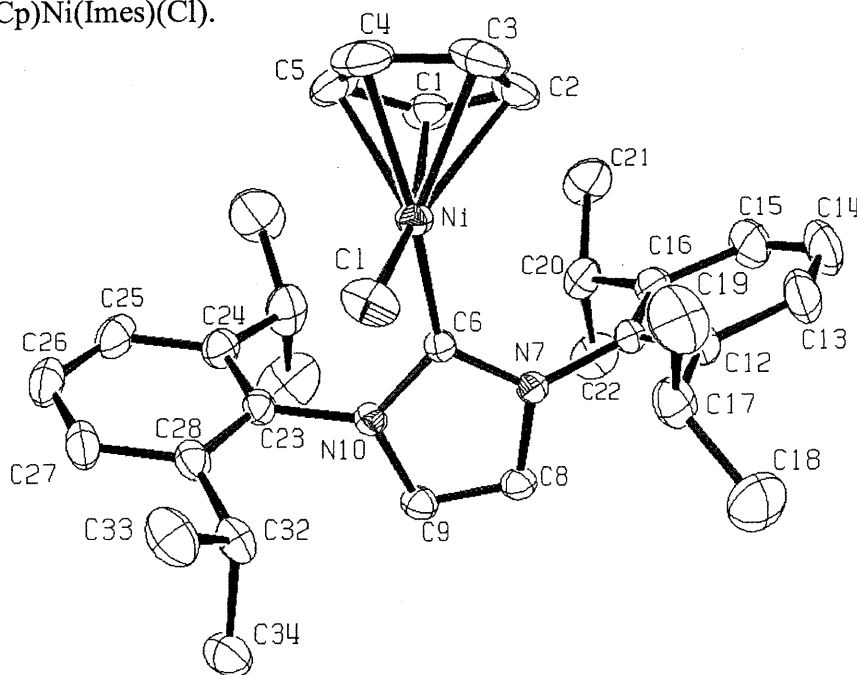


Figure 2.13 Représentation ORTEP du composé $(Cp)Ni(Ipr)(Cl)$ 5. Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité d'occupation électronique. Facteur d'accord, $R_1 = 0.0407$.

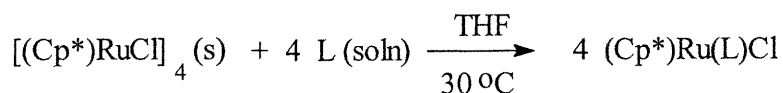
Tableau 2.2 Distances interatomiques sélectionnées [Å] pour le composé 5.

Liaison	Longueur
Ni-Carbène	1.878(2)
Ni-Cl	2.1745(5)
Ni-Cp(centroïde)	1.763(1)

Les autres données cristallographiques sont disponibles à l'annexe I. L'analyse élémentaire du composé concorde avec les résultats théoriques. Les données sont disponibles à l'annexe VII.

L'encombrement stérique du carbène Ipr est probablement supérieur comparativement au carbène Imes puisque les groupements isopropyles en position ortho sont de tailles beaucoup plus importantes que les groupements méthyles correspondant pour le carbène Imes. Des mesures calorimétriques effectuées par Nolan *et al.* ont révélé que l'encombrement stérique du carbène influence l'énergie de dissociation de la liaison métal-carbène.⁶¹

Tableau 2.3 Enthalpie de substitution (kcal/mol) pour divers carbènes d'après Nolan *et al.*⁶¹



Ligand (L)	$-\Delta H_{\text{réaction}}$ (kcal/mol)
1,3-dicyclohexylimidazol-2-ylidène	85.0(0.2)
1,3-di- <i>p</i> -tolylimidazol-2-ylidène	75.3(0.4)
1,3-di- <i>p</i> -chlorophénylimidazol-2-ylidène	74.3(0.3)
1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène, Imes	62.6(0.2)
4,5-dichloro-1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène, ImesCl ₂	48.5(0.4)
Tricyclohexylphosphine	41.9(0.2)
Triisopropylphosphine	37.4(0.3)
1,3-diadamantylimidazol-2-ylidène	27.4(0.4)

Il est intéressant de noter que le carbène 1,3-di-*p*-tolylimidazol-2-ylidène (ItoI) possède une enthalpie de substitution plus importante que celle du carbène Imes. Cette différence est associée à l'encombrement stérique moindre des substituants *p*-tolyles du carbène ItoI comparativement aux substituants mésityles du carbène Imes. À la lueur de ces résultats, il est possible de poser l'hypothèse que le carbène 1,3-bis(4,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidène qui possède des substituants diisopropylphényles plus encombrant que les mésityles devrait être un ligand lié moins fortement au métal. Cet effet est encore plus évident si l'on compare la différence d'enthalpie de substitution entre les carbènes comportant des substituants cyclohexyles et adamantyles.

(Cp)Ni(Ibut)(Cl), 6

Le complexe **6** comportant le carbène 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidène (Ibut) a été synthétisé. Celui-ci a été préparé par la substitution de la triphénylphosphine du complexe **1** par le carbène Ibut selon une procédure expérimentale modifiée. La réaction donne d'excellents résultats lorsqu'elle est effectuée dans une boîte à gants contenant un congélateur. Le composé de départ (Cp)Ni(PPh₃)(Cl) **1** est solubilisé dans un minimum de toluène et un léger excès de carbène Ibut est ajouté à l'état solide. La solution passe instantanément de rouge à violet. La solution est agitée pendant 5 minutes après lesquelles un volume équivalent d'hexanes est ajouté lentement à la solution. Le refroidissement à -35 °C du mélange toluène-hexanes pendant 18 heures donne le composé **6** sous la forme de cristaux violets dans un rendement supérieur à 90 %.

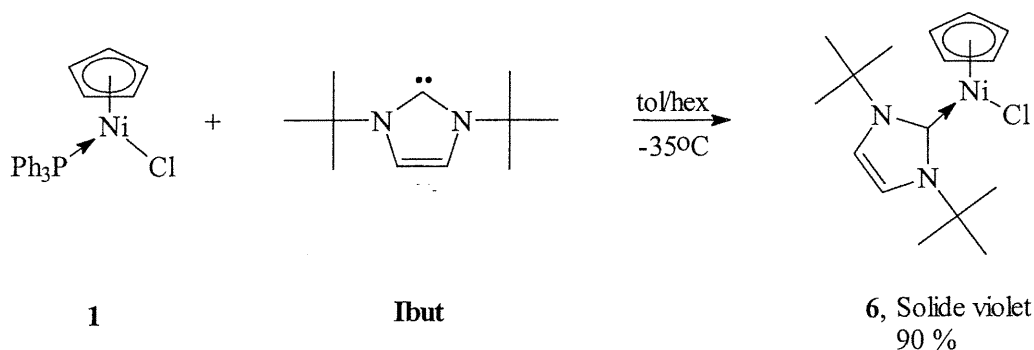


Figure 2.14 Préparation du composé (Cp)Ni(Ibut)(Cl), **6**.

Il est important que la réaction soit complète car le produit de départ et le produit de substitution possèdent une solubilité semblable. C'est pourquoi il est conseillé d'utiliser un excès de carbène qui peut être facilement extrait du produit final par lavages avec hexanes. De plus, les produits de départ devraient être réduits en poudre très fine pour faciliter leur solubilisation, surtout pour le composé **1** qui possède une solubilité modérée dans le toluène.

Le composé a été caractérisé par spectrométrie de masse à haute résolution, par diffraction des rayons-X et par spectroscopie RMN multinucléaire. Le spectre de masse exhibe des signaux pour l'ion moléculaire ($m/z = 338$), l'ion $[(Cp)Ni(Ibut)]^+$ ($m/z = 303$) et l'ion carbenium ($m/z = 180$). Le spectre de masse à haute résolution (HRMS) obtenu pour le complexe **6** montre la présence d'un ion possédant une masse moléculaire de 338.10510 g/mol comparativement à une masse attendue de 338.10599 g/mol. La différence se situe à l'intérieur des limites de l'erreur expérimental, soit ± 0.001 g/mol.

L'analyse d'un monocristal par diffraction des rayons-X a mené à la décomposition du composé avant que la collection des données ne soit terminée. Il est important de noter que ce complexe est sensible à l'air et que l'expérience de diffraction devrait être effectuée à basse température pour éviter la décomposition du produit. Cependant, l'analyse des résultats partiels de la collection de données ont mené à l'élaboration d'un modèle moléculaire affiné avec un facteur d'accord R_1 de 7.52 %. Les données cristallographiques ont présenté des déviations standards d'une valeur acceptable (*vide infra*) donc il ne s'est pas avéré nécessaire d'effectuer une recollection de données pour ce produit.

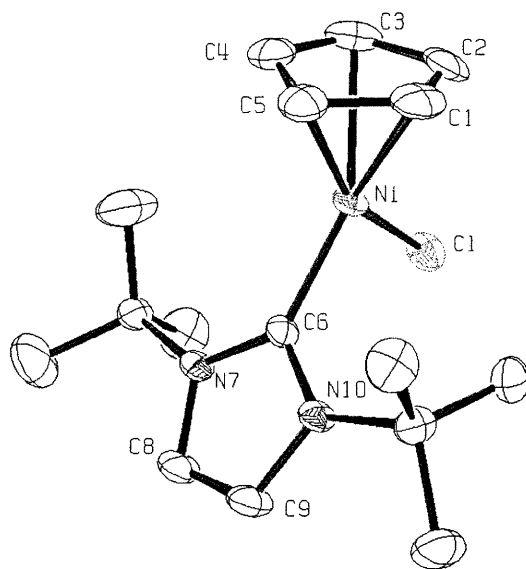


Figure 2.15 Représentation ORTEP du composé $(Cp)Ni(Ibut)(Cl)$ **6**. Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité d'occupation électronique. Facteur d'accord, $R_1 = 0.0752$.

Le complexe **6** cristallise dans une maille monoclinique contenant quatre molécules agencées selon le patron de symétrie dicté par le groupe spatial $P2_1/n$. La structure moléculaire montre bien l'encombrement stérique des groupements *tert*-butyles. Les distances métal-ligands sont plus longues que celles correspondant au complexe **3** (tableau 2.4). Cette différence est probablement due à l'encombrement stérique du ligand Ibut comparativement à Imes. Il est probable que l'encombrement stérique du carbène Ibut soit similaire au carbène comportant des substituants adamantyles puisque dans les deux cas les azotes sont porteurs de carbones tertiaires.

Tableau 2.4 Comparaison de distances interatomiques sélectionnées [Å] des composés 6 et 3.

Liaison	(Cp)Ni(Ibut)(Cl) 6	(Cp)Ni(Imes)(Cl) 3
Ni-carbène	1.944(4)	1.917(9)
Ni-Cl	2.210(2)	2.185(2)
Ni-Cp(centroïde)	1.826(5)	1.760(7)

Autres données cristallographiques disponibles à l'annexe II.

Nolan *et al.*^{62, 63} ont déterminé la structure moléculaire de différents composés (Cp*)Ru(carbène)(Cl) (Cp* = pentaméthylcyclopentadiényle) et ont observé que la nature des substituants a une influence sur la longueur des liaisons métal-ligands (tableau 2.5). De plus, il a été possible de voir précédemment (tableau 2.3) que le carbène 1,3-diadamantylimidazol-2-ylidène est lié au métal plus faiblement que le carbène 1,3-dicyclohexylimidazol-2-ylidène en raison de son encombrement stérique. Il semble que les carbènes possèdent un comportement similaire aux phosphines puisque leur capacité de donation électronique est sensible à leur encombrement stérique. Le carbène Ibut est probablement un meilleur donneur que Imes mais la taille importante de ses substituants l'empêche d'approcher le métal pour être un ligand efficace.⁵⁴

Tableau 2.5 Distance Ru-carbène et Ru-Cp* [Å] selon la nature du carbène dans le composé (Cp*)Ru(carbène)(Cl), d'après Nolan *et al.* ^{62, 63}

Carbène	Ru-carbène	Ru-Cp*
1,3-dicyclohexylimidazol-2-ylidène	2.070(5)	1.658
1,3-diadamantylimidazol-2-ylidène	2.153(7)	1.778
1,3-di- <i>p</i> -tolylimidazol-2-ylidène	2.068(4)	1.756(2)
1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène	2.1048(10)	1.766(1)
4,5-dichloro-1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène	2.704(4)	1.765

Il est intéressant de noter que la distance métal-carbène ne semble pas être un paramètre très sensible à l'énergie de la liaison. En effet, les structures moléculaires de Pt(Imes)₂ et Pt(Ibut)₂ montrent que les distances Pt-carbène de 1.951(8) Å et 1.965(12) Å sont semblables en dépit de l'erreur importante sur les valeurs. ⁵⁴ Étant donné que la taille de l'atome de platine est importante, les interactions stériques entre les carbènes sont négligeables. Si les deux carbènes possèdent une capacité de donation électronique différente, il est évident que la distance métal-carbène n'est pas un paramètre très sensible à cet effet et que l'analyse par diffraction des rayons-X n'est pas une méthode infaillible pour détecter des effets électroniques subtils. Cependant, il est nécessaire de mentionner que les distances nickel-ligands varient davantage que dans le cas des métaux lourds comme le platine. Donc, il n'est pas impossible qu'une différence dans les distances nickel-carbène soit attribuable à un effet électronique ou stérique.

L'analyse du composé **6** par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C{¹H} donne des résultats intéressants sur les interactions métal-ligands. Le signal dû aux cinq protons du ligand Cp se situe à 3.70 ppm ce qui est à très haut champ pour ce type de ligand. Les protons-Cp aromatiques absorbent normalement vers 5 ppm tout comme les composés (Cp)Ni(Imes)(Cl) (4.74 ppm) et (Cp)Ni(Ipr)(Cl) (4.67 ppm). Le spectre ¹³C{¹H} exhibe un signal à 101.6 ppm pour le Cp. Cette valeur se situe dans la région normale pour les carbones-Cp aromatiques. Dans le but de vérifier la corrélation entre les signaux RMN des protons et des carbones, une analyse du spectre RMN HMQC ¹H-¹³C a été effectuée.

Cette expérience RMN détecte une corrélation entre les signaux des atomes de carbone attachés directement à un proton. Une forte corrélation a été détectée entre le signal à 3.70 ppm et le signal à 101.6 ppm confirmant l'attribution des déplacements chimiques. Le carbène est difficilement observable en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mais un signal large peut être observé à 230 ppm ce qui est inusité pour ce genre de composé. La cause de cette observation réside probablement dans la structure moléculaire. Les ligands du composé **6** sont tous plus éloignés du métal. L'éloignement des ligands implique nécessairement des changements au niveau de l'énergie des orbitales moléculaires donc de l'énergie des transitions électroniques. De plus, le ligand Cp, étant plus éloigné du métal, conserve probablement une densité électronique plus importante dans le cycle, blindant par conséquent les protons du ligand de la même manière que dans le cas d'un Cp en contre-ion. Cowley *et al.* ont préparé le composé $[(\text{Cp})\text{Ni}(\text{tmiy})_2][\text{Cp}]$ (tmiy = 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2-ylidène) où le Cp présent en contre-ion absorbe à 3.66 ppm en RMN ^1H et à 106.2 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figure 2.17). Il serait peu probable que le Cp soit à l'état de contre-ion dans le composé **6** puisque le complexe résultant $[\text{Ni}(\text{Ibut})(\text{Cl})]^+$ posséderait une valence de 12 électrons ce qui est très improbable pour un complexe de nickel (II).⁶⁴

La réaction de ce complexe avec le bromure de méthylmagnésium mène au produit de transmétallation, $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{Ibut})(\text{Me})$ **7**. Le composé n'a pas été isolé mais le complexe en solution dans le benzène possède une couleur jaune similaire à celle du composé $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{Imes})(\text{Me})$ **4**. Le composé **7** est extrêmement sensible à l'air. Cependant, il a été démontré que de tels composés existent et les spectres RMN sont tout de même éloquentes sur la présence de la liaison Ni-Me.

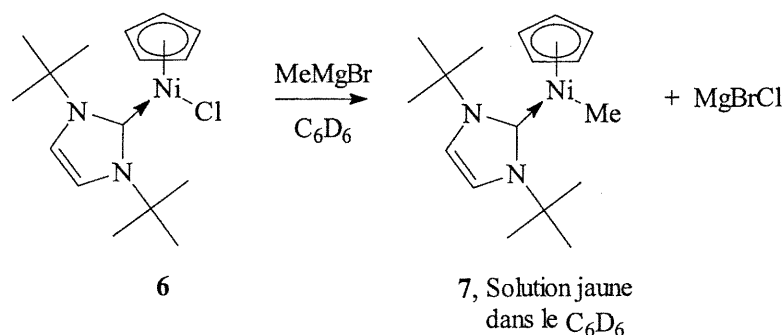


Figure 2.16 Synthèse du composé (Cp)Ni(Ibut)(Me), 7.

Le complexe **7** a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (benzène- d_6). Le groupement Ni-Me absorbe de façon caractéristique à -0.58 ppm en RMN ^1H et à -32 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Le ligand Cp émet à un déplacement chimique normal soit à 5.45 ppm. Cette observation est très intéressante sur la différence entre les ligands chlorure et méthyle. À la lueur de ces résultats, il semble que le chlorure forme une liaison plutôt polarisée avec le nickel comparativement au méthyle qui forme une liaison plus covalente. Cela aurait pour effet de durcir le métal qui ne formerait plus des liaisons aussi efficaces avec les autres ligands organiques. Cependant, il est curieux que ce phénomène ne soit pas observable dans le cas des complexes (Cp)Ni(Imes)(X) (X = Cl, Me).

Autres tentatives de préparation de composés (Cp)Ni(Carbène)(X)

L'utilisation d'autres carbènes tels que le 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2-ylidène (tmiy) ou le 1,3-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-ylidène n'ont pas mené à l'isolation d'un produit unique. Il est possible que l'encombrement stérique moindre de ce carbène comparativement aux 1,3-diarylimidazol-2-ylidènes et leur caractère donneur beaucoup plus important mènent à des réactions secondaires difficiles à prévoir. Par exemple, Cowley *et al.* ont effectué la réaction du nickelocène avec deux équivalents de 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2-ylidène pour obtenir le produit cationique $[(\text{Cp})\text{Ni}(\text{tmiy})_2][\text{Cp}]$ où un cyclopentadiényl est sous forme de contre-ion. Lorsqu'un carbène plus encombrant comme le 1,3-bis(4-bromo-2,6-diméthylphényl)imidazol-2-ylidène réagit avec le

nickelocène, un ligand cyclopentadiényle passe d'une coordination pentahapto à monohapto.⁶⁴

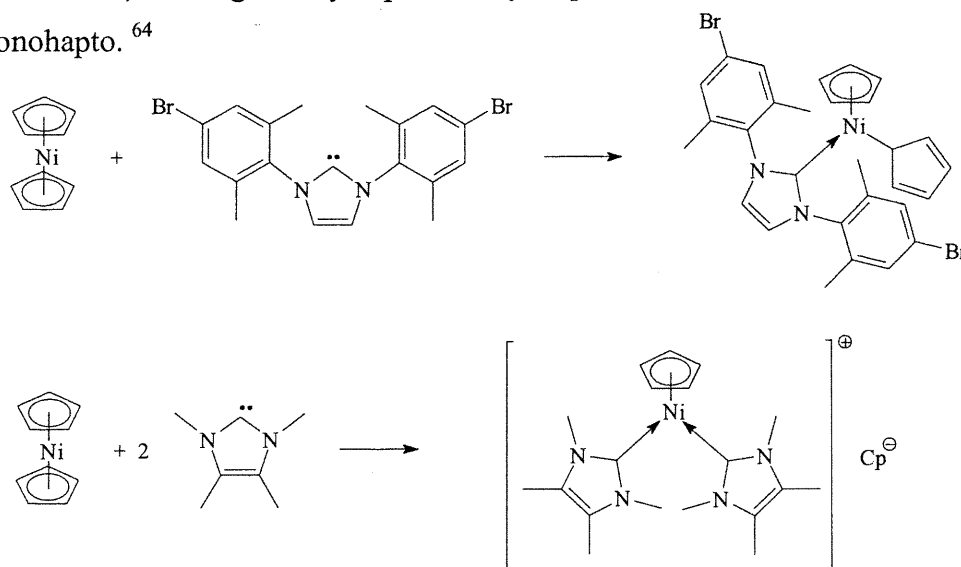


Figure 2.17 Réactions de carbènes N-hétérocycliques avec le nickelocène.

2.2.4 Préparation et caractérisation des composés (1-Me-indényle)Ni(carbène)(Cl)

(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), 8

Suivant le même type de réactions que dans le cas des complexes cyclopentadiényles, la réaction équimolaire du composé (1-Me-indényle)Ni(PPh₃)(Cl) 2 avec le carbène Imes mène rapidement au produit de substitution (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl) 8 dans un rendement élevé.

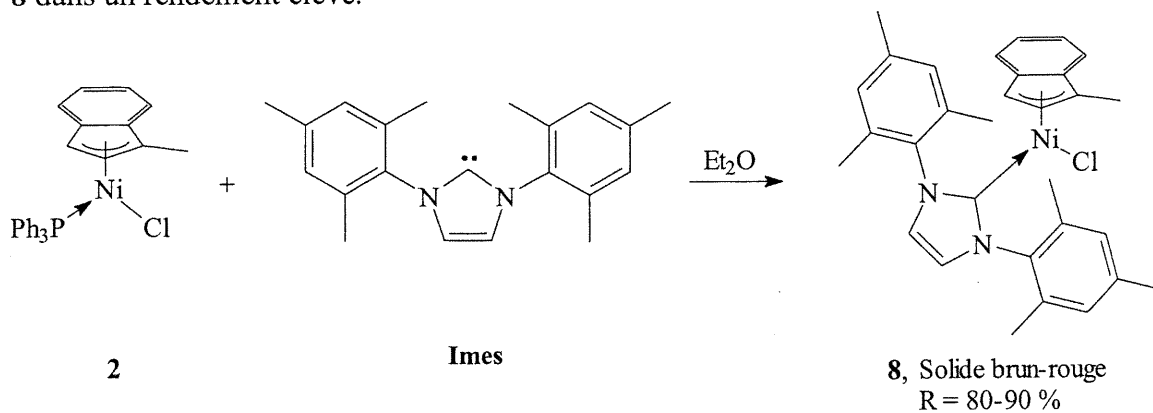


Figure 2.18 Préparation du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), I'Cl, 8.

Le composé **8** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement qui varie de 80 à 90%. Cette variation dépend de la pureté des produits de départ, de l'échelle de la réaction et de la manière dont la phosphine libre est extraite. Contrairement aux composés cyclopentadiényles, les composés indényles sont plus solubles dans les mélanges de solvants éthers/hexanes et aromatiques/hexanes. Les pertes de rendement proviennent principalement de la solubilisation du composé lors de lavages avec hexanes ou pentane dans le but d'extraire la triphénylphosphine du composé final. Il n'y a pas de réactions secondaires et le produit final est thermiquement stable. Le composé peut être chauffé à 80 °C dans le toluène sans décomposition apparente et il peut être manipulé à l'état solide en présence d'oxygène et d'humidité sans décomposition après quelques jours. Un échantillon a démontré un taux de décomposition d'environ 50 % après quatre mois d'exposition à l'air. Le composé est légèrement stable dans les alcools et les solvants chlorés. Cependant, il n'est pas conseillé d'utiliser ces derniers comme solvants réactionnels puisqu'il est possible que le composé réagisse avec le solvant.

La réaction de substitution de la phosphine par le carbène Imes a été tentée avec le composé (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)(Cl) dans le but d'obtenir une purification simplifiée à l'évaporation de la triméthylphosphine libérée. Cependant, le carbène Imes semble avoir plus de difficulté à remplacer la triméthylphosphine. Lorsque la réaction a été tentée, aucun changement de couleur n'a été observé. Le composé de départ étant de couleur rouge-brun très foncé, un changement de couleur vers le rouge aurait signalé la présence de substitution. Même en chauffant la solution à reflux dans le THF, la substitution semblait être difficile et a mené plutôt vers un mélange de produits de décomposition. La différence entre l'énergie de liaison ruthénium-tricyclohexylphosphine comparativement à la liaison ruthénium-Imes a été mesurée par Nolan *et al.* et une valeur de seulement 5 kcal/mol en faveur du carbène a été obtenue.⁶² Étant donné que la triméthylphosphine est généralement un meilleur ligand que la tricyclohexylphosphine, il se peut très bien que la réaction de substitution du ligand PMe₃ soit beaucoup plus difficile.

Le produit a été caractérisé par spectroscopie RMN multinucléaire, spectroscopie RMN ^1H à température variable, spectrométrie de masse, analyse élémentaire et par analyse de diffraction des rayons-X d'un monocristal. La réaction est stoechiométrique et quantitative tel qu'observé par spectroscopie RMN ^1H . Un spectre exhibant de nouveaux déplacements chimiques correspondant à un composé nickel-indényle comportant un carbène coordonné a été obtenu. De plus, la disparition du signal en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondant à la triphénylphosphine coordonnée et l'émergence d'un signal correspondant à la phosphine libre est diagnostique de la réaction de substitution.

Le proton H3 du ligand indényle absorbe en RMN ^1H à 4.2 ppm. Ce déplacement chimique est à plus bas champ que dans le cas de $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$ où le même proton est détecté à 3.6 ppm. La différence provient probablement du champ magnétique plus faible créé par le courant électronique dans le cycle imidazole aromatique comparativement à celui observé dans le complexe **2**. Le champ magnétique de forme conique généré par ce courant est dénommé cône d'anisotropie. En effet, les cycles aromatiques de la triphénylphosphine du composé **2** créent un cône d'anisotropie plus important que dans le cas de l'imidazole. C'est pourquoi le H3 du ligand indényle dans le composé **8** possède un caractère plus allylique tel qu'observé en spectroscopie RMN ^1H .⁶⁵

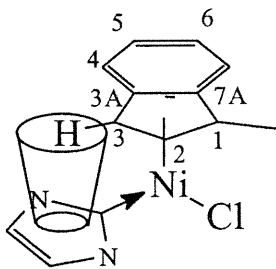


Figure 2.19 Cône d'anisotropie formé par le cycle aromatique imidazol-2-ylidène.

Les signaux correspondants aux groupements méthyles attachés aux cycles mésityles sont divisés en trois singulets intégrant chacun pour six protons. Le signal à plus bas champ correspond aux *p*-méthyles tandis que les deux signaux rapprochés à plus haut champ sont associés aux *o*-méthyles. Les méthyles en position ortho sont divisés en raison de l'inéquivalence des deux cycles mésityles. Les méthyles en position para ne

montrent pas le même comportement puisqu'ils sont moins sensibles à l'effet de proximité du ligand indényle que les substituants en position ortho.

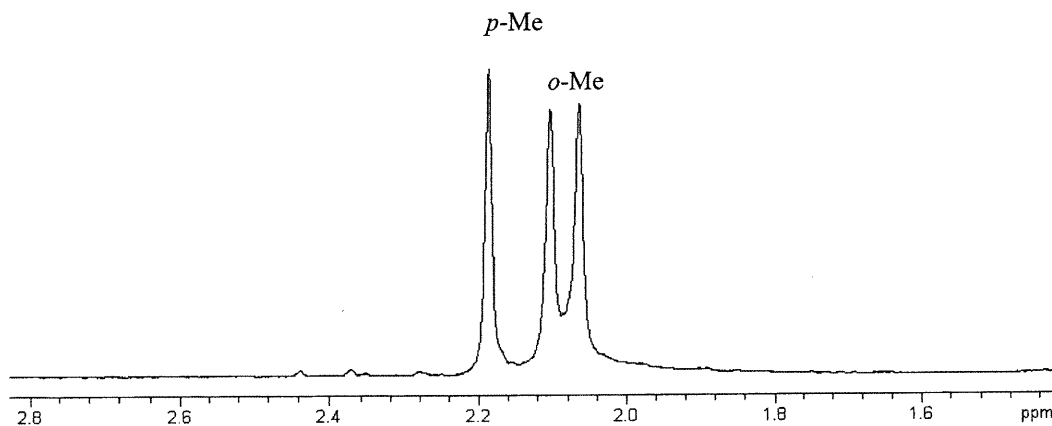


Figure 2.20 Spectre RMN ^1H du composé **8** dans la région des méthyles mésityléniques à la température de la pièce.

Le spectre RMN ^1H exhibe un singulet pour les protons vinyliques alors que deux signaux distincts sont observés pour les protons aromatiques attachés aux cycles mésityles. Pour explorer la dynamique de rotation des cycles mésityles et imidazole, une analyse du composé par spectroscopie RMN ^1H à différentes températures a été effectuée. Dans la première série d'analyses, le composé a été chauffé jusqu'à 80 °C dans le toluène- d_8 avec des températures intermédiaires de 30, 45, 60 et 70 °C et refroidi à 10, 0, -15, -30, -40, -60 et -80 °C. Aucune coalescence n'a été observée à haute température dans la région du spectre correspondant aux signaux du carbène. La barrière énergétique pour accomplir une rotation complète du carbène selon l'axe nickel-C(carbène) doit être prohibitive due à l'encombrement du ligand indényle et des substituants mésityles.

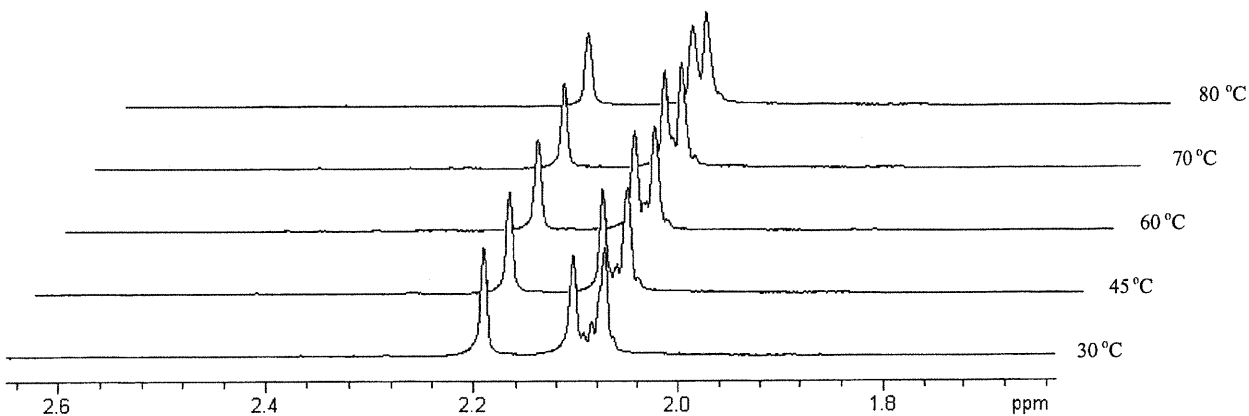


Figure 2.21 Représentation stratifiée des spectres RMN ^1H du composé 8 dans la région des méthyles mésityléniques à 30, 45, 60, 70 et 80 °C.

Par contre le refroidissement graduel de la solution aux températures de -15, -30, -40 et -60 °C a montré l'affaïssement du signal à 2.09 ppm. Quoiqu'une seconde série d'analyses plus précises soit nécessaire pour déterminer ce qu'il advient des signaux à plus basse température, il est clair que la température de coalescence est aux environs de -60 °C pour ce phénomène dynamique.

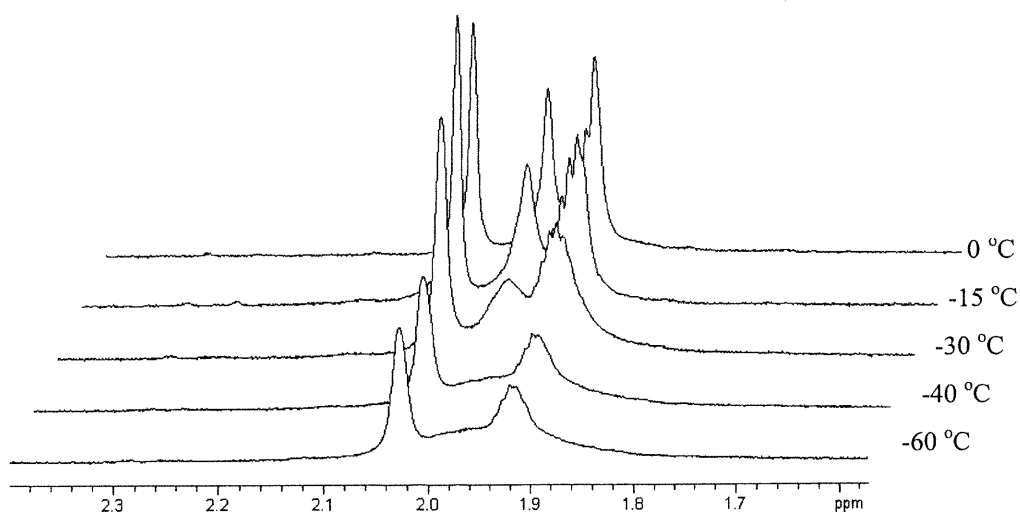


Figure 2.22 Représentation stratifiée des spectres RMN ^1H du composé 8 dans la région des méthyles mésityléniques à 0, -15, -30, -40 et -60 °C.

La deuxième série d'analyses a été effectuée entre 10 et 1 °C et entre -40 et -72 °C pour obtenir des meilleures données pour ces deux régions où des changements ont été observés dans les spectres de la première série d'acquisitions. Lorsque la solution est refroidie lentement de 10 à 1 °C par incrément unitaire, il est possible d'observer un dédoublement du signal intégrant pour les protons aromatiques des mésityles. Le déplacement chimique de ces protons est beaucoup plus sensible à l'environnement magnétique que celui des groupements méthyles. Ce dédoublement ne semble pas être causé par une perte d'énergie de rotation du carbène puisque ce dédoublement ne passe pas par une température de coalescence. On a plutôt affaire au dédoublement de deux pics superposés.

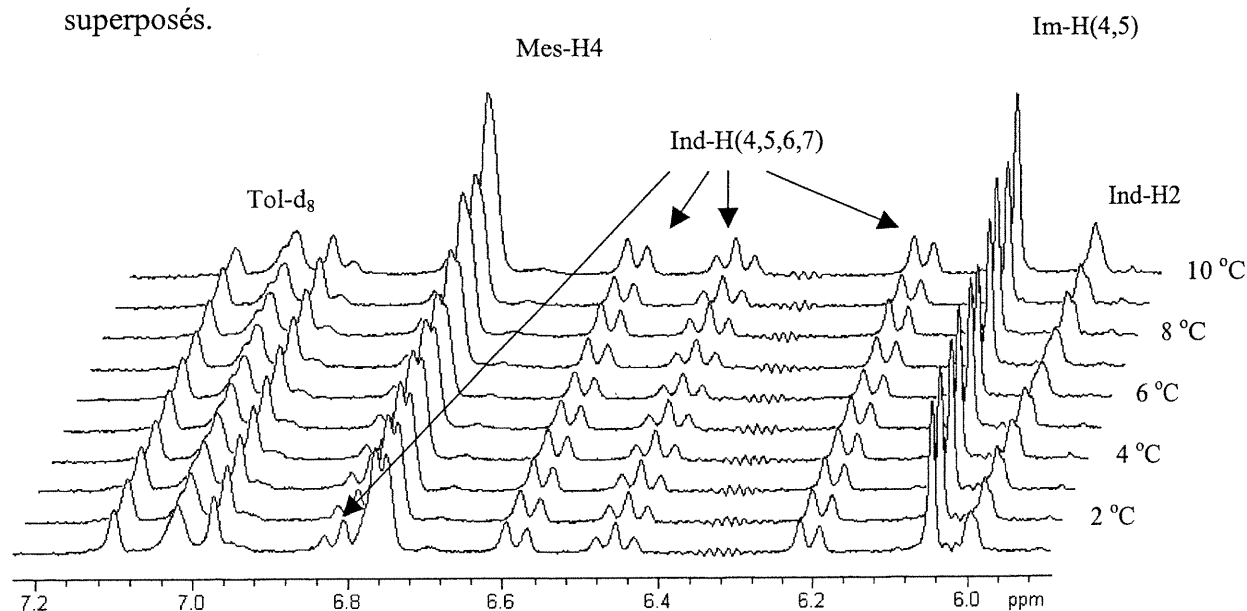


Figure 2.23 Représentation stratifiée des spectres RMN ¹H du composé 8 dans la région des protons aromatiques entre 1 et 10 °C.

Le refroidissement de -40 à -72 °C par incrément de 2 °C montre le dédoublement des signaux vinyliques du carbène et des méthyles des cycles mésityles.

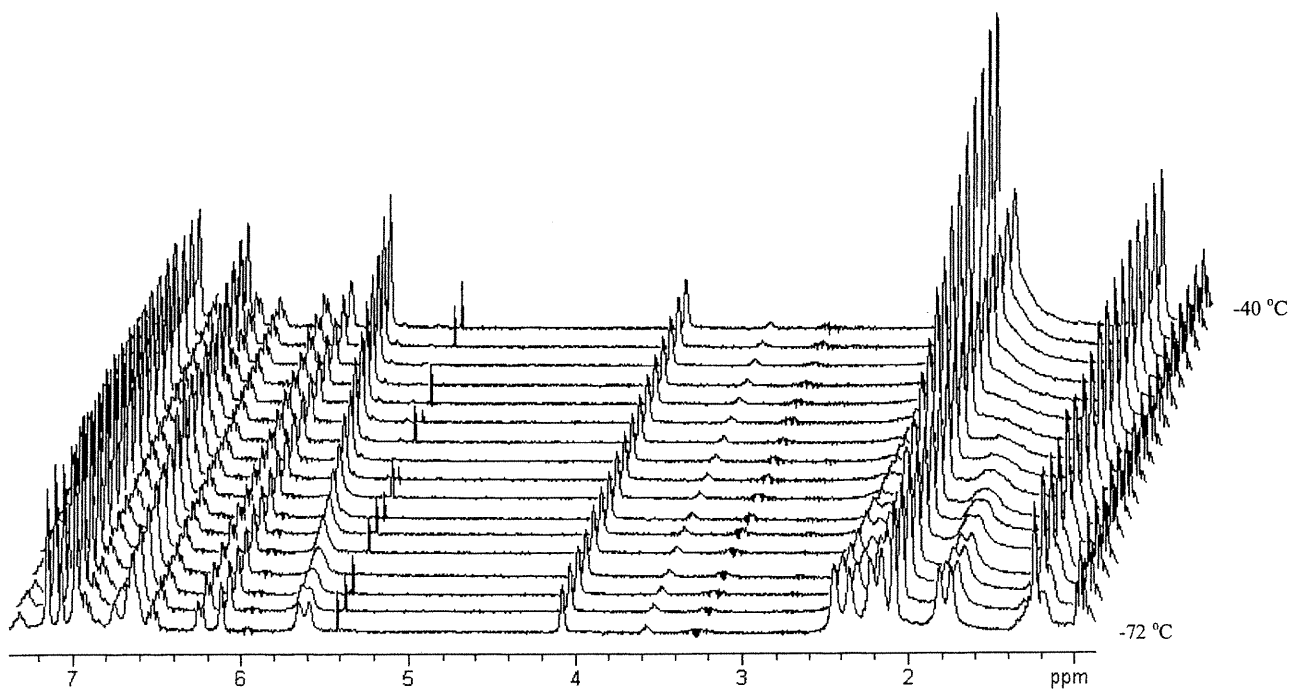


Figure 2.24 Représentation stratifiée des spectres RMN ^1H du composé 8 dans la région des protons aromatiques entre -40 et $-72\text{ }^\circ\text{C}$.

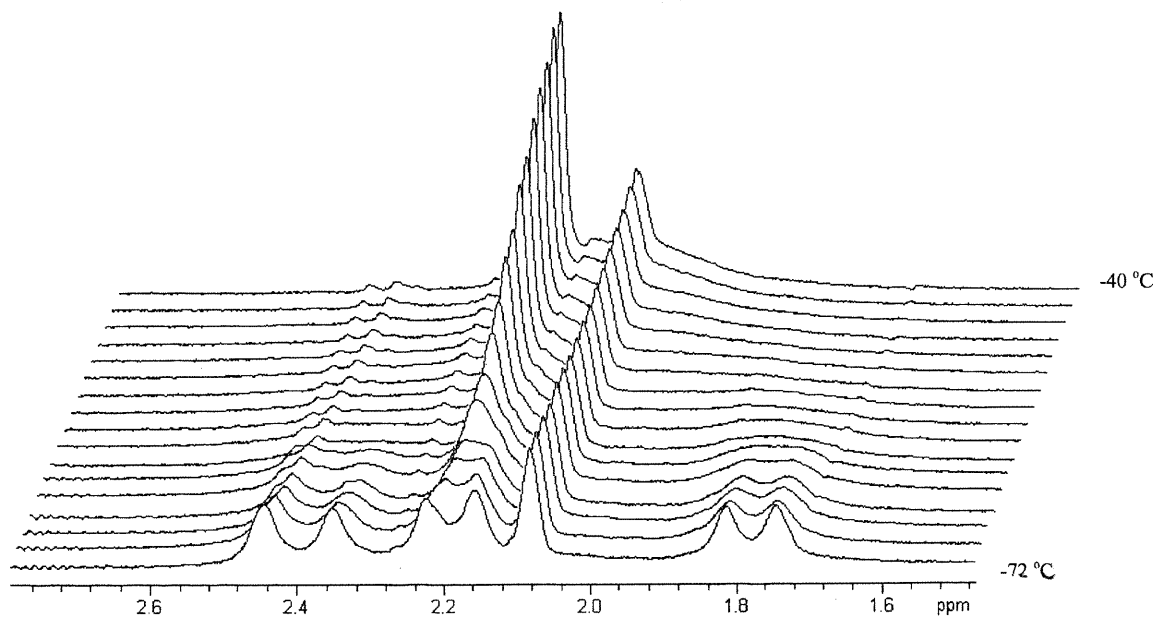


Figure 2.25 Représentation stratifiée des spectres RMN ^1H du composé 8 dans la région des méthyles mésityléniques entre -40 et $-72\text{ }^\circ\text{C}$.

Il semble que la rotation d'un des cycles mésityles soit réduite considérablement en refroidissant suffisamment la solution. Il s'agit probablement du cycle du côté de l'indényle puisque ce dernier possède plus de contraintes stériques. L'autre cycle mésityle continue à pivoter même à basse température. C'est pourquoi un des signaux ne s'effondre pas. La question qui demeure est pourquoi le signal à 2.09 ppm se scinde-t-il en 4 signaux? Une réponse probable impliquerait que le carbène adopte deux conformations possibles lorsque l'un des mésityles est gelé. Il serait possible d'observer deux séries de signaux provenant des *o*-méthyles correspondant aux deux conformations possibles. Il n'est pas possible que le signal à 2.09 ppm corresponde au groupement méthyle du toluene- d_8 puisque ce dernier est une quintuplet et que ce signal est observé même dans une solution de C_6D_6 .

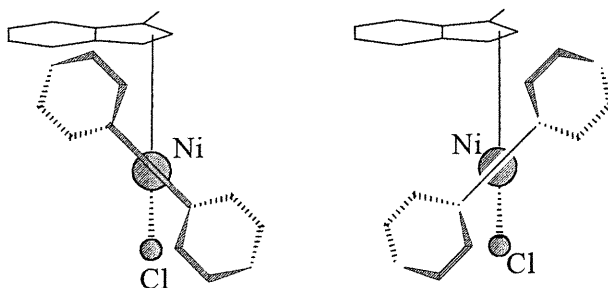


Figure 2.26 Représentations de deux isomères conformationnels possibles à basse température.

Il est possible de calculer l'énergie libre d'activation entre les deux états conformationnels en se basant sur les données spectroscopiques et l'équation de Holmes-Gutowski.⁶⁵

$$\Delta G^\ddagger = RT_c [22.96 + \text{Ln} (T_c/\Delta\delta)]$$

où ΔG^\ddagger est l'énergie libre d'activation pour la rotation du cycle mésityle [kcal/mol]

R est la constante des gaz parfaits soit 1.987×10^{-3} [kcal K⁻¹ mol⁻¹]

T_c est la température de coalescence [K]

$\Delta\delta$ est la différence maximale entre les signaux coalescents. [Hz]

Dans le cas de la figure 2.25, il est possible d'identifier quatre signaux coalescents entre -72 et -40 °C. Les données de l'équation de Holmes-Gutowski et les résultats des calculs d'enthalpie sont illustrés dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 Calculs de la différence d'énergie libre entre les deux conformères du composé **8** observés à basse température

Déplacement chimique moyen du signal déboublé à basse température [ppm]	$\Delta\delta_{\max}$ [Hz]	T_c [K]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]
6.08	18	209	10.6
2.40	27	217	10.8
2.08	21	211	10.6
1.78	21	217	10.9

À la lueur de ces résultats, il semble que la différence d'énergie entre deux états conformationnels à basse température soit d'environ 10.7 kcal/mol. Étant donné qu'aucune étude sérieuse n'a été faite sur le comportement dynamique des carbènes N-hétérocycliques complexés, il n'y a pas de précédent à ces observations.

La structure moléculaire du complexe **8** a été résolue par analyse de diffraction des rayons-X d'un monocristal (annexe III). Le complexe cristallise dans une maille monoclinique sur un équipoint d'ordre 4 ayant la symétrie du groupe spatial $P2_1/c$. Les mésityles forment une cage où le solvant, en l'occurrence un mélange d'hexanes, est emprisonné. Le solvant cristallise sur un centre d'inversion (équipoint d'ordre 2). Malheureusement, l'alcane utilisé pour cristalliser le produit consistait en un mélange des différents isomères de l'hexane. La résolution de la structure a été grandement compliquée à cause du désordre généré par la présence de différents isomères dans le réseau cristallin. Cependant, un modèle final a été affiné avec un facteur d'accord R_1 de 6.21 % et la structure moléculaire présente des valeurs de déviations standards acceptables sur les données cristallographiques.

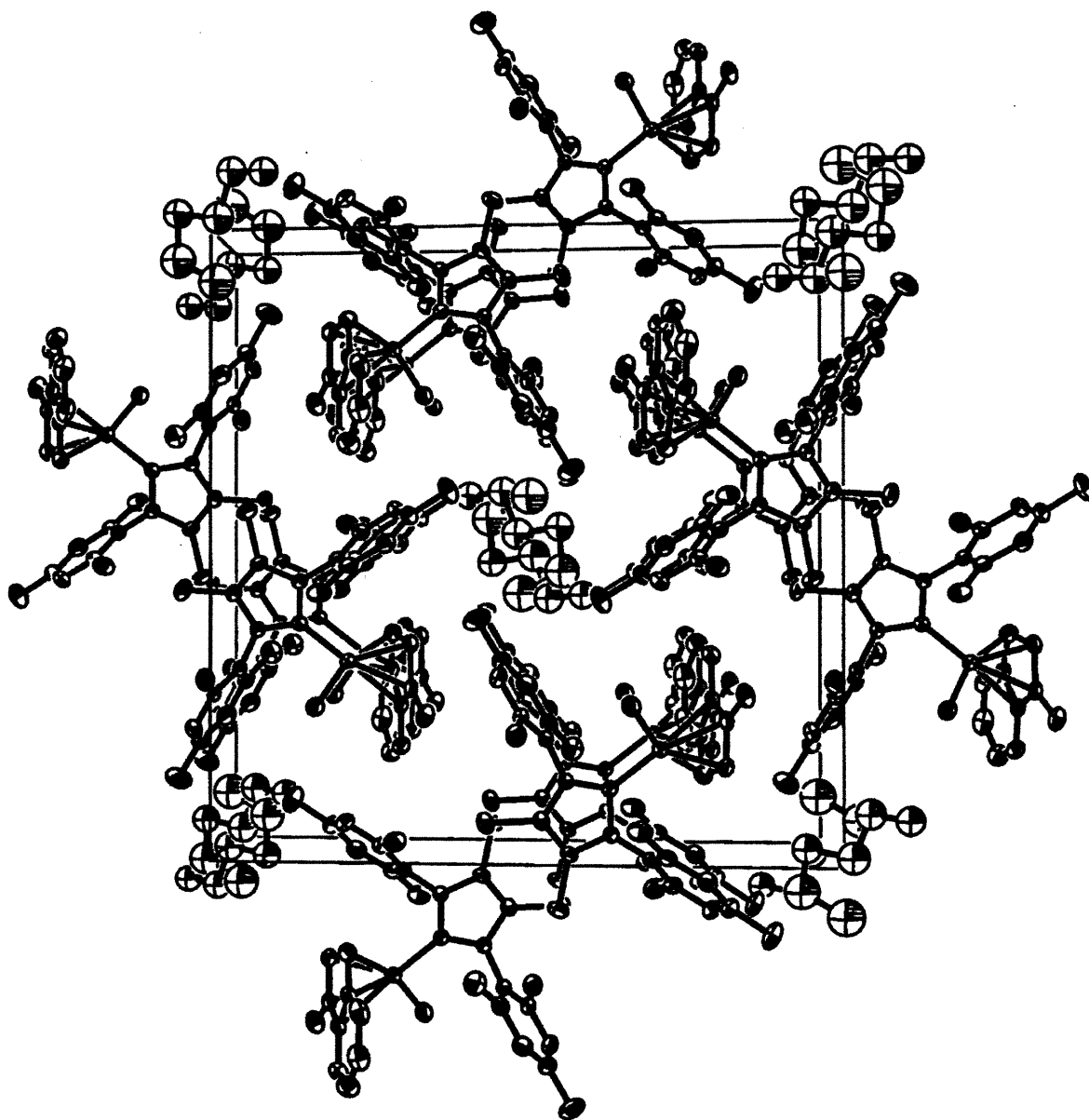


Figure 2.27 Représentation de la maille cristalline du composé
(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), $P\bar{1}Cl$, 8.

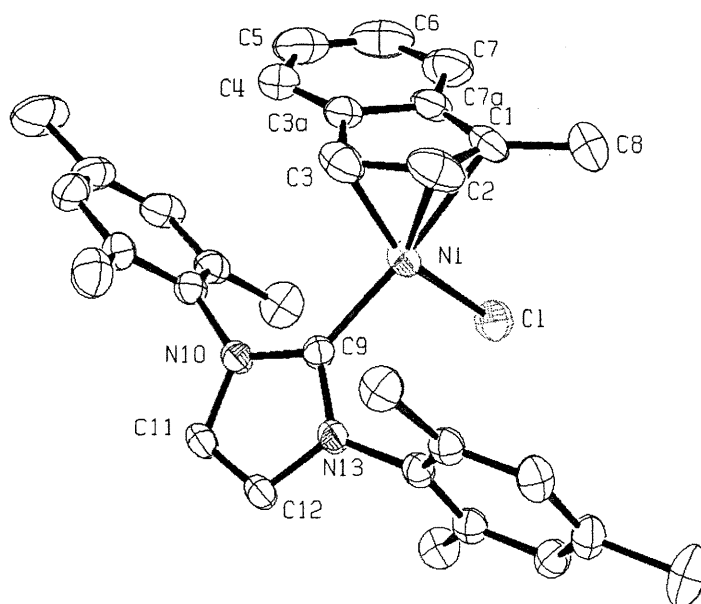


Figure 2.28 Représentation ORTEP du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), l'Cl, **8**
 Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité d'occupation électronique. Facteur d'accord, $R_1 = 0.0621$.

L'analyse de la structure moléculaire du composé donne des informations intéressantes sur ses propriétés électroniques et stériques. Premièrement, les distances interatomiques Ni-carbène et Ni-Cl de 1.890(3) Å et 2.177(1) Å respectivement sont similaires aux valeurs mesurées pour le composé **3** possédant le ligand Cp. Deuxièmement, l'indényle montre une coordination trihapto beaucoup plus prononcée que dans le cas du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) **2**. L'hapticité de l'indényle est déterminé par le degré de glissement du ligand par rapport au métal. Il est possible d'obtenir une valeur caractéristique du degré de glissement de l'indényle $\Delta M-C$ à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta M-C = \frac{1}{2}(\text{Ni}-\text{C3A} + \text{Ni}-\text{C7A}) - \frac{1}{2}(\text{Ni}-\text{C1} + \text{Ni}-\text{C3})$$

Une valeur nulle de $\Delta M-C$ indiquerait une hapticité pentahapto parfaite où le métal est lié aux atomes symétriquement.

Dans le cas de (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), le $\Delta M-C$ a une valeur de 0.32 Å. Cette valeur est significativement plus importante que celle correspondant aux composés nickel-indényl-phosphine analysés antérieurement par Zargarian *et al.*²³ Le composé (Ind)Ir[P(Me₂Ph)₃]₃ sert de référence pour déterminer un indényle de coordination trihapto absolue.⁶⁶

La valeur de l'angle entre le plan formé par les carbones C1-C2-C3 et celui formé par les carbones C1-C7A-C3A-C3 dénommé par HA (hinge angle) représente l'angle de pivot. L'angle dièdre entre le plan C1-C2-C3 et le plan C3A-C4-C5-C6-C7-C7A dénommé par FA (fold angle) représente l'angle de pli dans le ligand indényle. Ces deux valeurs donnent des informations quantitatives sur l'haptacité de l'indényle. Ces deux valeurs devraient être égales à zéro lorsque la coordination du ligand indényle est pentahapto puisque la délocalisation devrait être répartie dans le ligand au complet rendant tous les carbones coplanaires. Dans le cas d'un ligand de coordination trihapto, les carbones C1-C2-C3 sont coordonnés comme un ligand allyle. Un angle se forme donc entre le plan allylique et le reste de l'indényle puisque la partie allylique demeure liée au cycle benzénique par des liaisons de nature simple.

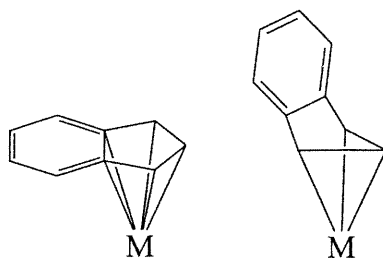


Figure 2.29 Représentations de ligands indényles de coordination pentahapto et trihapto.

D'après les données du tableau 2.7, les angles HA et FA ont tendance à augmenter lorsque l'haptacité du ligand indényle diminue.^{67,68}

Tableau 2.7 Valeurs de $\Delta M-C$ pour divers composés métal-indényle. ²³

Composé	$\Delta M-C$ (Å)	FA (°)	HA (°)	Ref.
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(cyclohexyl)	0.16	5.9	6.9	23
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(Et)	0.17	7.4	7.8	23
[(1-Me-Ind)Ni(dppe)][BPh ₄]	0.18	9.6	7.8	23
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(Me)	0.19	7.5	8.1	59
(1-Me-Ind)Ni(PMe ₃)(Me)	0.20	7.0	8.4	68
(1-Me-Ind)Ni(PCy ₃)(Me)	0.21	6.7	7.8	68
(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12	0.25(2)	8.9(1)	8.9(1)	ce travail
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(Cl)	0.25	11.8	10.9	59
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(neopentyl)	0.25	11.0	9.2	23
[(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃) ₂][BPh ₄]	0.27	5.7	3.8	23
(1-Me-Ind)Ni(PMe ₃)(Cl)	0.27	10.5	11.5	67
(1-Me-Ind)Ni(PCy ₃)(Cl)	0.30	-	-	67
(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), 8	0.32(3)	10.6(2)	11.8(2)	ce travail
(1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl), 10	0.32(2)	9.7(3)	12.1(3)	ce travail
(1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl), 9	0.34(3)	12.3(3)	12.2(3)	ce travail
(Ind) ₂ Ni	0.42	13.1	13.9	66
(Ind)Ir[P(Me ₂ Ph) ₃] ₃	0.79	28	n. d.	66

Cet effet est probablement causé par le pouvoir de donation électronique plus important du carbène comparativement aux phosphines. La donation d'électrons vers le métal augmente la densité électronique de ce dernier stabilisant davantage la coordination trihapto de l'indényle. L'encombrement stérique des mésityles peut favoriser cet état de coordination mais n'oublions pas que les cycles mésityles et le cycle imidazole peuvent pivoter pour minimiser les contraintes stériques.

Il serait intéressant d'évaluer la symétrie de la coordination du métal par l'indényle en comparant les distances interatomiques Ni-C1 et Ni-C2 ainsi que les distances C1-C2 et C2-C3. Si les distances interatomiques Ni-C1 et Ni-C3 sont identiques, alors le métal sera dans un plan normal au cycle à cinq du ligand. Si les distances C1-C2 et C2-C3 sont identiques alors la délocalisation des électrons sera parfaite entre ces trois carbones. Cette symétrie s'est montrée variable à en juger les résultats sur la préparation et la caractérisation par diffraction des rayons-X de composés (indényle)Ni(phosphine)(X) effectuée par Fontaine *et al.*^{59, 67, 68} En effet, il a été démontré que les carbones C1, C2 et C3 peuvent être liés au métal de façon très asymétrique. Par exemple, le tableau 2.8 exhibe les distances interatomiques Ni-C1, C2 et C3 ainsi que les distances C1-C2 et C2-C3.

Tableau 2.8 Distances interatomiques [Å] de divers composés (1-Me-Ind)Ni(phosphine)(X).²³

Composé	Ni-C1	Ni-C2	Ni-C3	C1-C2	C2-C3
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(Cl)	2.137(2)	2.072(2)	2.026(3)	1.403(4)	1.421(4)
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(Me)	2.089(4)	2.072(4)	2.082(4)	1.407(5)	1.404(5)
(1-Me-Ind)Ni(PMe ₃)(Cl)	2.132(2)	2.051(2)	2.025(2)	1.398(3)	1.423(3)
(1-Me-Ind)Ni(PMe ₃)(Me)	2.097(3)	2.076(3)	2.095(3)	1.409(5)	1.410(4)
(1-Me-Ind)Ni(PCy ₃)(Cl)	2.146(3)	2.042(3)	2.037(3)	1.403(5)	1.405(5)
(1-Me-Ind)Ni(PCy ₃)(Me)	2.104(4)	2.071(4)	2.110(4)	1.410(6)	1.411(5)

Les données du tableau 2.8 montrent bien que la coordination du ligand indényle est plutôt asymétrique dans les cas des composés halogénés et plus symétrique dans les cas des composés alkyles. Cette tendance a été expliquée par l'influence *trans* des ligands phosphines et X. Lorsque ces deux ligands possèdent une influence *trans* comparable, comme par exemple le méthyle et la triphénylphosphine, la coordination du ligand indényle est plutôt symétrique. Par contre, lorsque l'influence *trans* de la phosphine et du ligand X est significativement différente, la coordination de l'indényle peut être considérablement distordue et comme dans les cas des composés Ni-phosphine-

chlorure. Dans le but de comparer l'influence trans du ligand carbène par rapport aux phosphines étudiées antérieurement, les distances interatomiques correspondantes ont été analysées pour le complexe **8**. De la même manière, la localisation des électrons dans les carbones C1-C2-C3 devrait donner des informations sur le mode de coordination du ligand. Dans le cas du composé **8**, la liaison C1-C2 de 1.380(5) Å est plus courte que la liaison C2-C3 de 1.418(5) Å. La différence est faible (7.5 σ) et elle peut sembler insignifiante mais une tendance générale similaire a été observée pour les composés (1-Me-Ind)Ni(Carbène)(Cl) (*vide infra*). De plus, les longueurs de liaisons nickel-carbone montrent bien l'asymétrie de la coordination du ligand. La coordination du ligand indényle possède un caractère η^1 , η^2 . Il est intéressant de noter que l'atome C3 possède un caractère sp^3 et qu'il est en position pseudo-trans au chlorure.

Tableau 2.9 Distances interatomiques sélectionnées [Å] pour le composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl) **8.**

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
Ni-Carbène	1.890(3)	Ni-C3A	2.385(3)	C2-C3	1.418(5)
Ni-C1	2.157(3)	Ni-C7A	2.426(3)	C3-C3A	1.450(4)
Ni-C2	2.033(4)	Ni-Cl	2.178(1)	C3A-C7A	1.405(4)
Ni-C3	2.014(3)	C1-C2	1.380(5)	C7A-C1	1.444(5)

Autres données cristallographiques disponibles à l'annexe III.

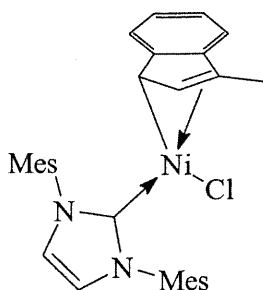


Figure 2.30 Représentation de la coordination du ligand indényle dans le composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl) **8.**

À en juger des distances Ni-C(1,2,3), le ligand indényle semble exhiber une distortion de la coordination plus importante dans le composé **8** que dans les complexes (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) et (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)(Cl). Cette observation semble concorder avec le fait que le carbène est un meilleur donneur que ces phosphines.

L'analyse du composé par spectrométrie de masse a donné des résultats intéressants sur la fragmentation du complexe (tableau 2.10). L'ion moléculaire est détecté à $m/z = 526$ ainsi que les ions résultants de la perte du Cl, indényle, etc. Le spectre de masse à haute résolution (HRMS) obtenu pour le complexe **8** montre un ion moléculaire de masse 526.17070 g/mol qui est pratiquement identique à la valeur théorique de 526.16858 g/mol calculée pour la formule C₃₁H₃₃N₂³⁵Cl⁵⁸Ni. La différence est à l'intérieur de la marge d'erreur permise de ± 0.001 g/mol. La valeur expérimentale est indépendante du solvant inclus dans la maille cristalline puisque cette technique permet de détecter l'ion moléculaire. Étant donné que le solvant non-coordonné ne fait pas partie de la molécule principale, alors le solvant n'est pas détecté.

Tableau 2.10 Fragments observés pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl) **8 en spectrométrie de masse.**

m/z	Fragment
526	[(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl)] ⁺
491	[(1-Me-Ind)Ni(Imes)] ⁺
397	[Ni(Imes)(Cl)] ⁺
361	[Ni(Imes)] ⁺
303	[Imes] ⁺

L'analyse élémentaire du composé concorde avec la formule moléculaire contenant une demi-molécule d'hexanes par complexe de nickel tel que déterminé par l'analyse de diffraction des rayons-X.

(1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl), 9

La réaction équimolaire de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) **2** avec le carbène ImesCl₂ a été effectuée dans le but d'obtenir un composé possédant une plus grande stabilité chimique face aux solvants chlorés. L'origine de cette stabilisation supplémentaire devrait provenir de l'inertie chimique du groupe vinylique dichloré du cycle imidazol empêchant la majorité des réactions possibles au carbène coordonné.

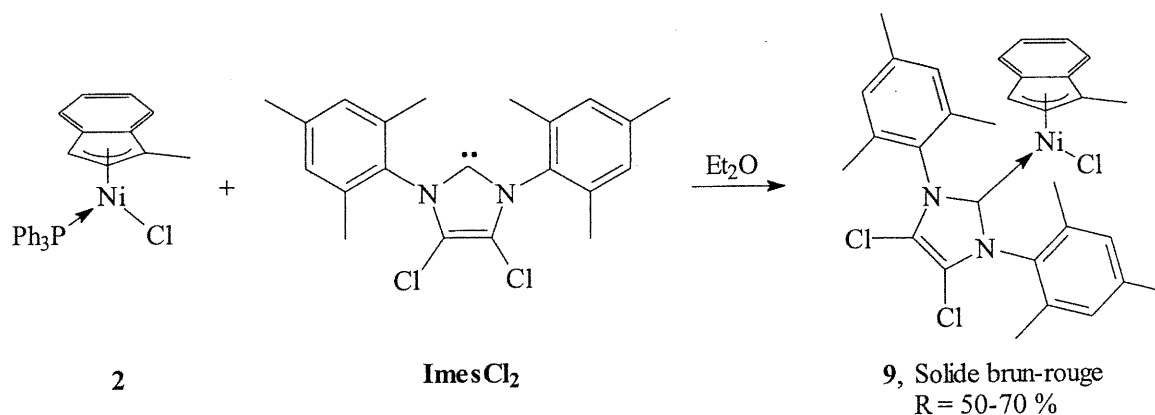


Figure 2.31 Synthèse du composé (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl), I'Cl₃, **9**.

La réaction s'effectue dans le diéther à la température de la pièce pour donner le composé **9** rapidement et quantitativement tel qu'observé par spectroscopie RMN. Cependant, le rendement de produit isolé peut être faible (ca. 50-60 %) en conséquence de la plus grande solubilité du produit dans les mélanges éther/alcanes ou aromatique/alcanes comparativement au complexe **8**. Les pertes de rendement proviennent principalement de l'étape de lavage nécessaire pour l'extraction de la triphénylphosphine libre.

Le composé **9** a été caractérisé par spectroscopie RMN multinucléaire, spectrométrie de masse, analyse élémentaire et par analyse de diffraction des rayons-X d'un monocristal.

Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (benzène- d_6) ont montré des déplacements chimiques semblables au composé **8** avec les signaux des protons vinyliques en moins puisque le carbène du complexe **9** est chloré à ces positions. Aucune différence importante n'a été observée entre les spectres des composés **8** et **9**. Le signal H3 de l'indényle est observé à 4.13 ppm et est diagnostique de la présence d'un cône d'anisotropie causé par l'aromaticité du ligand imidazol-2-ylidène. Le carbène absorbe en RMN ^{13}C à 179 ppm ce qui est légèrement à plus bas champ que pour le composé **8** (175 ppm).

Le complexe **9** a été analysé par spectrométrie de masse et l'ion moléculaire a été détecté à $m/z = 596$. La fragmentation du complexe **9** est élaborée au tableau 2.11. L'analyse du composé **9** par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) donne un ion moléculaire de masse 594.09210 g/mol qui correspond à la valeur théorique de 594.09064 g/mol calculée pour la formule $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_2^{35}\text{Cl}_3^{58}\text{Ni}$ à l'intérieur de la marge d'erreur permise de ± 0.001 g/mol.

Tableau 2.11 Fragments observés pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl) **9** en spectrométrie de masse.

m/z	Fragment
596	$[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{ImesCl}_2)(\text{Cl})]^+$
560	$[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{ImesCl}_2)]^+$
467	$[\text{Ni}(\text{ImesCl}_2)(\text{Cl})]^+$
432	$[\text{Ni}(\text{ImesCl}_2)]^+$
375	$[\text{ImesCl}_2]^+$
337	$[\text{ImesCl}]^+$
299	$[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{ImesCl}_2)(\text{Cl})]^{2+}$
279	$[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{ImesCl}_2)]^{2+}$

L'analyse élémentaire du composé concorde avec la formule moléculaire empirique du produit contenant une demi-molécule d'hexane par complexe de nickel. Ces résultats sont disponibles à l'annexe VII.

Le composé chloré n'a malheureusement pas démontré une stabilité à l'air et à l'eau significativement supérieure par rapport au composé non-chloré. Il semble que les voies de décomposition proviennent plutôt des liaisons métal-indényle que de la liaison métal-carbène. Il est intéressant de noter que le groupement ImesCl_2 coordonné est résistant à l'attaque des solvants chlorés. En effet, rappelons-nous que la réaction équimolaire du carbène Imes avec le tétrachlorure de carbone mène au produit chloré ImesCl_2 . Un excès de réactif engendre des réactions au carbène pour former un mélange de produits, mais la coordination du carbène empêche ces réactions procurant une stabilité accrue aux solvants chlorés.³⁶

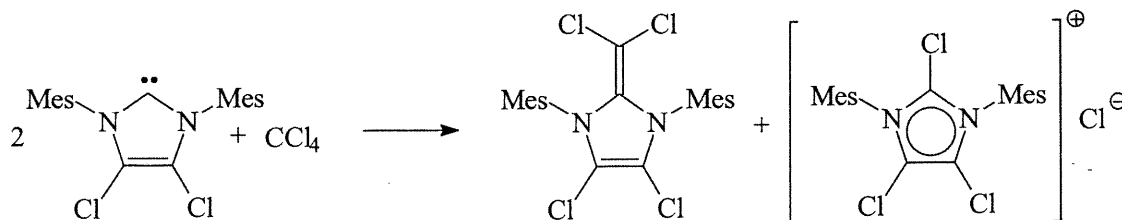


Figure 2.32 Réaction du carbène ImesCl_2 avec le tétrachlorure de carbone.

La structure moléculaire a été obtenue par analyse de diffraction des rayons-X d'un monocristal. Le composé **9** cristallise dans une maille monoclinique où les atomes sont répartis selon la symétrie du groupe spatial $P2_1/n$.

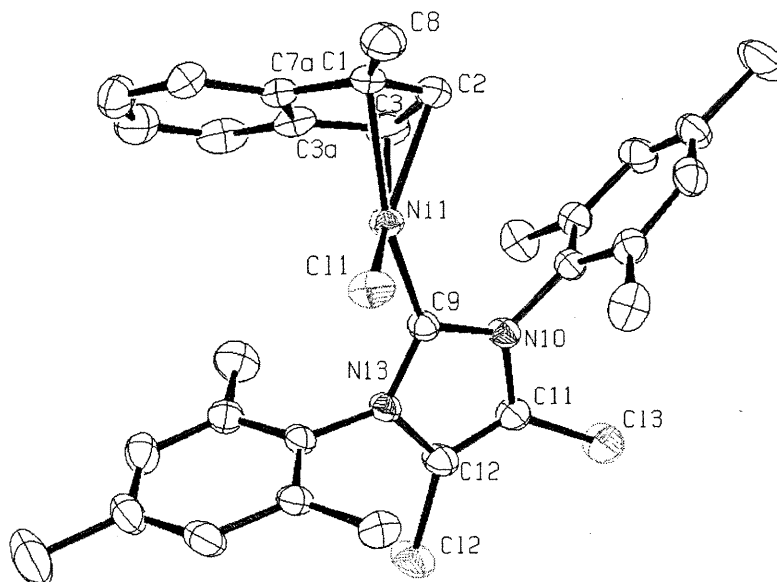


Figure 2.33 Représentation ORTEP du composé (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl), 1°Cl₃, 9. Les ellipsoïdes sont tracées à 30% de probabilité d'occupation électronique. Facteur d'accord, $R_1 = 0.0517$.

Un modèle moléculaire a été affiné avec un facteur d'accord final R_1 de 5.17 % et les déviations standards sur les données cristallographiques se situent à l'intérieur de l'écart acceptable. La maille cristalline comporte quatre molécules du complexe 9 et deux molécules de solvant. Dans ce cas-ci, le solvant est un mélange d'hexanes ce qui cause des problèmes de désordre puisqu'il y a plusieurs isomères qui peuvent cristalliser avec le composé. Le composé n'a pas montré de signe de décomposition ou de perte de cristallinité après une collection de données durant quelques jours à la température de la pièce. Comme dans le cas du complexe (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), les mésityles forment une cage où le solvant peut être emprisonné. Il est relativement rare que l'hexane cristallise avec d'autres produits puisqu'il forme des interactions intermoléculaires plutôt faibles. Il est évident que c'est la présence d'une cavité à l'intérieur de l'édifice cristallin qui permet à cette molécule de solvant de s'y retrouver. De plus, l'absence de décomposition du système cristallin montre que le solvant est bien emprisonné et qu'il peut s'avérer difficile de l'extraire par les techniques de séchage classiques.

La distance Ni-carbène de 1.894(3) Å se situe dans l'écart attendu et est semblable à la valeur mesurée pour (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), soit 1.890(3) Å. L'hapticité du ligand indényle est toujours trihapto si l'on se fie à la valeur du $\Delta M-C$ de 0.34 Å, soit la plus grande valeur mesurée pour un composé de nickel (II) comprenant un seul ligand indényle (voir tableau 2.7). Les distances interatomiques Ni-C1, Ni-C2 et Ni-C3 montrent la même tendance de coordination $\eta^1 : \eta^2$ que dans le composé **8**. La distance Ni-Cl de 2.1904(9) Å est légèrement plus longue que celle correspondant au composé **8** mais demeure dans la région attendue pour une liaison normale Ni-Cl.

Tableau 2.12 Distances interatomiques sélectionnées [Å] pour le composé (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl) **9.**

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
Ni-Carbène	1.894(3)	Ni-C3A	2.423(3)	C2-C3	1.419(5)
Ni-C1	2.156(3)	Ni-C7A	2.458(3)	C3-C3A	1.450(5)
Ni-C2	2.036(4)	Ni-Cl	2.1904(9)	C3A-C7A	1.407(4)
Ni-C3	2.038(3)	C1-C2	1.402(4)	C7A-C1	1.462(4)

Autres données cristallographiques disponibles à l'annexe IV.

Il est intéressant de remarquer que l'orientation du carbène est opposée à celle obtenue dans la structure à l'état solide du composé **8** (figure 2.34). En effet, l'orientation du carbène dans le composé **9** est probablement la même que celle observée dans une des deux structures détectées en spectroscopie RMN ¹H à basse température pour le composé **8** (voir RMN ¹H à température variable pour le composé **9**).

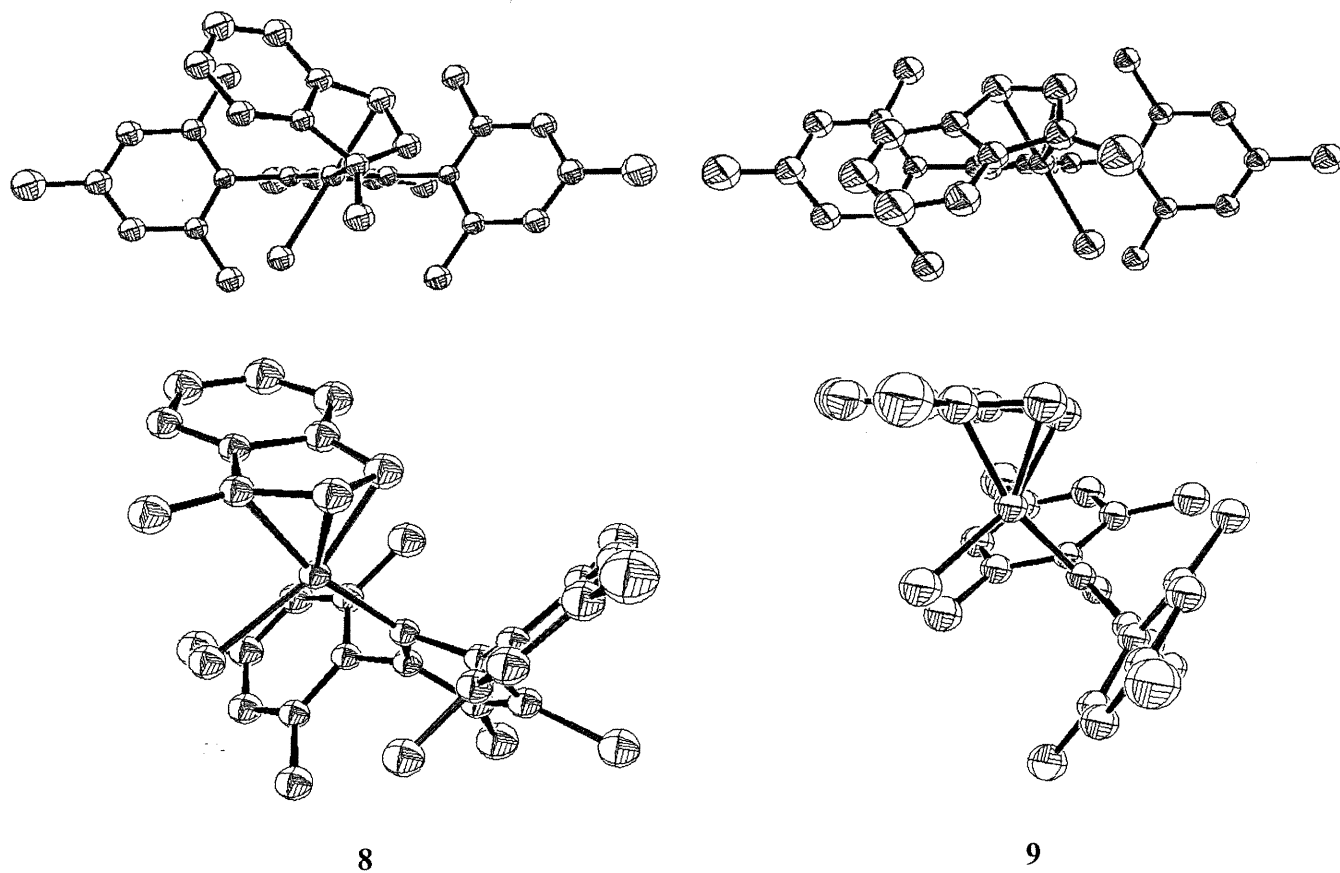


Figure 2.34 Représentations des structures moléculaires des composés 8 et 9 basées sur les coordonnées atomiques respectives.

(1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl), 10

Un composé possédant un encombrement stérique plus important que les complexes comportant les carbènes Imes et ImesCl₂ a été préparé par la réaction équimolaire du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) **2** avec le carbène Ipr dans le diéthyléther à la température de la pièce. Le produit de substitution (1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl) **10** a été obtenu rapidement dans un rendement supérieur à 80 %.

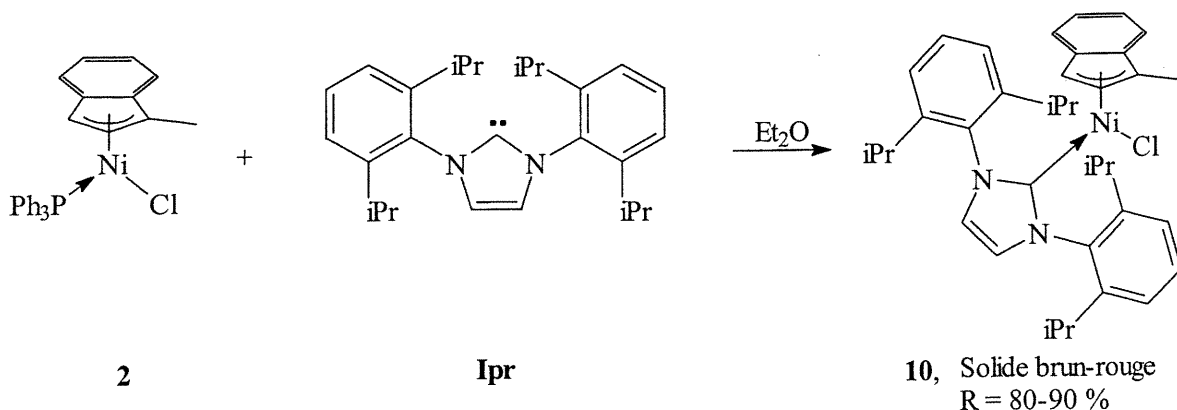


Figure 2.35 Préparation du composé (1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl), P'Cl, **10**.

Ce composé est intéressant dans le sens que l'encombrement stérique du carbène Ipr est supérieur à celui des carbènes Imes et ImesCl₂. Cela permet d'étudier l'effet de l'encombrement stérique dans la réactivité des composés nickel-carbènes avec les silanes (*vide infra*). Le complexe **10** exhibe une solubilité moindre dans les mélanges éther/alcanes et aromatique/alcanes que ses prédécesseurs ce qui facilite grandement son isolation et sa purification. Il est possible de le recrystalliser en dissolvant le solide dans un minimum de toluène suivi par l'ajout d'une couche d'hexanes et en refroidissant le mélange à -35 °C pendant 18 heures.

Le produit a été caractérisé par analyse élémentaire, spectroscopie RMN multinucléaire et par analyse de diffraction des rayons-X. La formule moléculaire empirique a été confirmée par analyse élémentaire et montre l'absence de solvant inclus dans l'édifice cristallin. Ces résultats sont disponibles à l'annexe VII.

Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ concordent avec la structure proposée. Le déplacement chimique du proton H3 du ligand indényle est observé à 4.24 ppm et se situe légèrement à plus bas champ que dans les cas des composés **8** (4.09) et **9** (4.13). Le signal ^{13}C du carbène se situe à 179 ppm et est semblable aux valeurs respectives des composés **8** et **9**. Les déplacements chimiques des groupements isopropyles du ligand carbène montrent bien l'encombrement stérique du ligand en affichant quatre doublets correspondant aux quatre substituants isopropyles. Il est intéressant de constater que les cycles diisopropylphényles ne semble pas effectuer de rotation autour de la liaison C(phényl)-N(imidazole) puisque les deux substituants isopropyles sur un même groupement phényle sont inéquivalents en spectroscopie RMN ^1H . De plus, l'absence de rotation et de plan miroir dans l'axe Ni-C(carbène) est évident à en juger l'inéquivalence des deux substituants phényles.

La structure moléculaire du complexe **10** a été résolue par l'analyse de diffraction des rayons-X d'un cristal unique. Le complexe cristallise dans une maille monoclinique selon le groupe spatial $P2_1/n$. Un modèle moléculaire de la maille contenant quatre molécules du complexe **10** a été affiné avec un facteur d'accord final R_1 de 4.11 %. Les valeurs de déviations standard se situent à l'intérieur de l'écart acceptable. Le système cristallin ne contient pas de solvant inclus contrairement aux cas des composés **8** et **9**. L'encombrement stérique des substituants diisopropylphényles doit empêcher l'inclusion de solvants dans les cavités qui doivent être plus étroites.

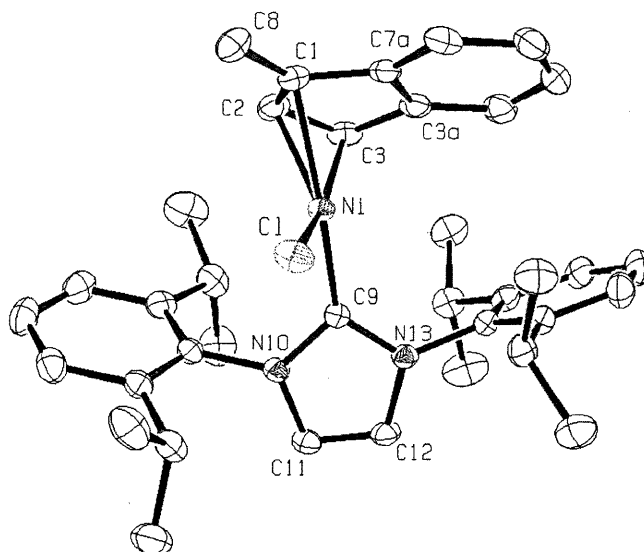


Figure 2.36 Représentation ORTEP du composé (1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl), P'Cl, 10. Les ellipsoïdes sont tracées à 30% de probabilité d'occupation électronique. Facteur d'accord, $R_1 = 0.0411$.

Tableau 2.13 Distances interatomiques sélectionnées [Å] pour le composé (1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl) 10.

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
Ni-Carbène	1.893(2)	Ni-C3A	2.385(2)	C2-C3	1.422(3)
Ni-C1	2.139(2)	Ni-C7A	2.423(2)	C3-C3A	1.462(3)
Ni-C2	2.039(2)	Ni-Cl	2.1834(6)	C3A-C7A	1.418(3)
Ni-C3	2.028(2)	C1-C2	1.401(3)	C7A-C1	1.453(3)

Autres données cristallographiques disponibles à l'annexe V.

Les distances interatomiques Ni-carbène (1.893(2) Å) et Ni-Cl (2.1834(6) Å) sont semblables aux valeurs respectives des composés **8** et **9**. L'encombrement stérique du carbène Ipr semble plus important si l'on compare l'angle dièdre entre le plan de l'imidazole et le plan carré du composé pour les composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Cl) (tableau 2.14).

Tableau 2.14 Angle dièdre [°] entre le plan-carré et le cycle imidazole des complexes (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Cl).

Composé	Angle
(1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl)	73.23(6)
(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl)	64.0(1)
(1-Me-Ind)Ni(ImesCl ₂)(Cl)	-61.40(8)

Une différence très importante est observée dans la valeur de cet angle. L'encombrement stérique des groupements isopropyles est sans doute la cause de cette différence dans l'angle dièdre imidazole/plan-carré. Le ligand indényle possède toujours la coordination trihapto comme en témoigne la valeur de glissement $\Delta M-C$ de 0.32 Å similaire à celles obtenues pour les composés **8** (0.32 Å) et **9** (0.34 Å).

En somme, toutes les préparations des composés nickel-carbène énumérés précédemment donnent des rendements très élevés lorsque des réactifs purs sont utilisés mais la triphénylphosphine libérée par la substitution peut causer un problème pour l'isolation du composé. Il arrive souvent qu'une gomme soit obtenue. Il est alors difficile d'en extraire la triphénylphosphine par lavages avec pentane ou hexanes. Si possible, il est préférable de sécher la « gomme » obtenue *in vacuo* pendant au moins 18 heures. Il est plus facile de réduire le solide en poudre lorsqu'il est sec ce qui facilite l'étape de lavage. Tous les composés précédents peuvent être facilement recristallisés par dissolution dans un minimum de toluène suivi de l'ajout de pentane (ou hexanes) et par refroidissement de la mixture à -35 °C pendant 18-24 heures. Il arrive parfois que les réactions mènent à un mélange de produits inconnus lorsque la pureté des réactifs fait défaut. Normalement, les impuretés proviennent du réactif de nickel. Ce dernier peut contenir une quantité appréciable d'impuretés paramagnétiques indétectables par spectroscopie RMN classique. Le (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) doit donc être recristallisé pour être d'une pureté acceptable.

(1-Me-Ind)Ni(Ibut)(Cl), 11

La synthèse du composé **11** comportant le ligand 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidène (Ibut) est plus sensible aux conditions expérimentales. La réaction doit s'effectuer préférentiellement dans une boîte à gants. Le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) **2** est solubilisé dans un minimum de toluène et la solution est ajoutée à un léger excès de carbène Ibut à l'état solide. Le mélange est agité pendant 5-10 minutes pendant lesquelles la réaction est quasi-instantanée, passant d'une couleur brun-rouge à brun-noir. L'ajout d'une quantité équivalente de pentane ou d'hexanes au mélange et le refroidissement de la solution à -35 °C mènent à la cristallisation partielle du composé. Cependant, des cristaux de bonne qualité n'ont pu être obtenus pour fins d'analyse par diffraction des rayons-X.

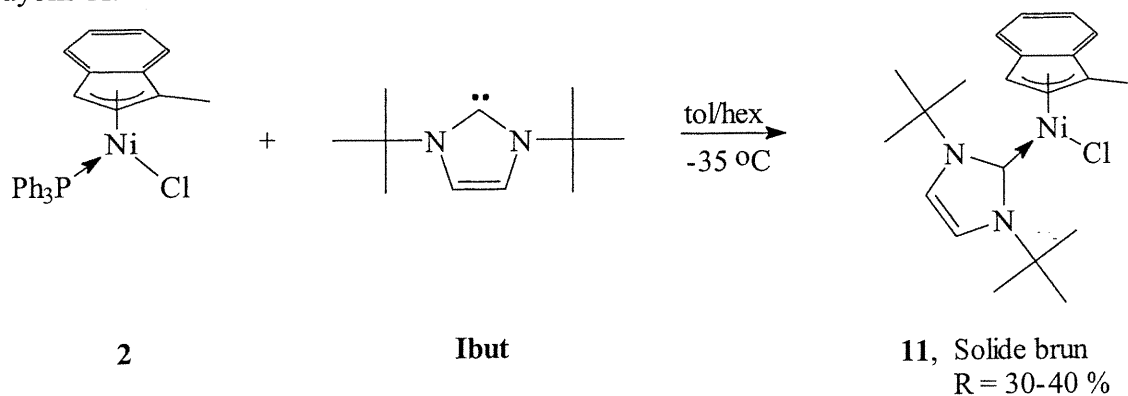


Figure 2.37 Synthèse du composé (1-Me-Ind)Ni(Ibut)(Cl), T'Cl, **11**.

Plusieurs tentatives pour préparer ce produit avec les techniques Schlenk furent effectuées en vain. La substitution dans le diéthyléther ou l'hexane mènent à la décomposition du produit. Lorsque la réaction est effectuée en solution et que le solvant est enlevé par évaporation sous vide, le solide obtenu est, dans tous les cas, un mélange de produit où il est impossible de distinguer par spectroscopie RMN des traces du produit de substitution escompté. Lorsque la réaction est effectuée dans une fiole Schlenk et que le solvant est enlevé complètement par évaporation sous vide, le produit se décompose tel qu'observé par spectroscopie RMN ¹H.

Le composé **11** a été caractérisé par spectrométrie de masse ainsi que par spectroscopie RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Le spectre de masse exhibe le patron de fragmentation attendu pour le complexe **11** (tableau 2.15).

Tableau 2.15 Fragments observés pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(Ibut)(Cl) **11** en spectrométrie de masse.

m/z	Fragment
402	$[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{Ibut})(\text{Cl})]^+$
366	$[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{Ibut})]^+$
273	$[\text{Ni}(\text{Ibut})(\text{Cl})]^+$
237	$[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{Cl})]^+$
181	$[\text{Ibut}]^+$

Le spectre RMN ^1H montre bien le signal diagnostique pour l'atome H3 du ligand indényle à 4.19 ppm similaire au déplacement chimique du H3 pour les complexes **8** (4.09), **9** (4.13) et **10** (4.24). L'absence de substituant aromatique sur le carbène confirme que le cône d'anisotropie est bel et bien créé par l'aromaticité du cycle imidazole plutôt que par les substituants. Le spectre RMN ^1H montre que les deux substituants *tert*-butyles sont inéquivalents. Le carbène peut être observé à 165 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ soit à plus haut champ que pour les composés **8**. Cette valeur est très différente de la valeur de 230 ppm mesurée pour le composé (Cp)Ni(Ibut)(Cl) **6**. La nature électronique du composé cyclopentadiényle semble être un cas isolé et non une généralité dans les composés Ni-Ibut.

Autres tentatives de préparation de composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Cl)

Dans ce cas également, l'utilisation d'autres carbènes tels que le 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2-ylidène, le 1,3-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-ylidène ou le 1,3-dicyclohexylimidazol-2-ylidène n'a pas mené à l'isolation de produits uniques.

La réaction équimolaire du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) avec le ligand tmiy à l'échelle RMN mène au produit de substitution mais celui-ci est instable et décompose aussitôt pour donner un mélange hétérogène. La réaction équimolaire effectuée avec les techniques Schlenk dans le diéther mène à un mélange hétérogène de produits où le composé de substitution est indétectable par spectroscopie RMN. La solution dans le tétrahydrofurane donne une solution brun-rouge homogène mais tourne brun-vert après quelques minutes. Après évaporation, aucun produit de substitution n'est détectable dans le solide isolé. Le caractère très donneur du ligand tmiy est probablement la source de la multiplicité des produits observés. Il se peut que plusieurs ligands se coordonnent au métal et entraînent la décomposition du complexe formé.

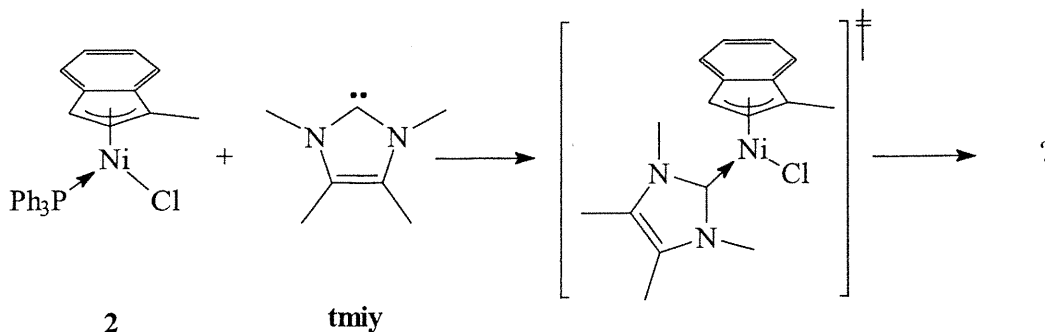


Figure 2.38 Réaction du composé 2 avec le carbène 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2-ylidène (tmiy).

La réaction de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) avec le le carbène 4,5-diméthyl-1,3-diisoprylimidazol-2-ylidène en solution dans le benzène-d₆ a été tentée et plusieurs produits ont été observé par spectroscopie RMN.

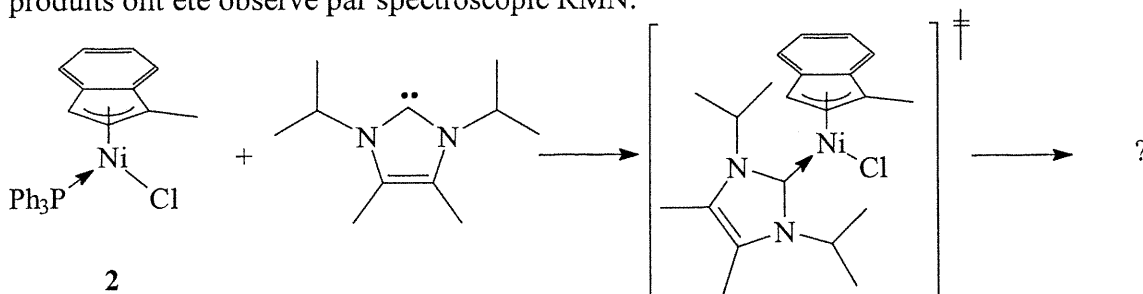


Figure 2.39 Réaction du composé 2 avec le carbène 1,3-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-ylidène.

La substitution est observée par spectroscopie RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ comme en témoigne la disparition des signaux ^{31}P correspondant au produit de départ et l'émergence d'un signal diagnostique de la phosphine libre. Cependant, une grande quantité de produits secondaires est générée rendant le produit difficile à isoler. La réaction en solution dans le diéthyléther mène à un solide brun après l'évaporation du solvant. L'analyse du mélange par spectroscopie RMN ne donne aucune indication du produit de substitution. La purification du mélange pour en extraire un produit unique a échoué. Le caractère donneur de ce type de carbène est similaire au carbène tmiy donc il se peut que plusieurs carbènes essaient de se lier au métal entraînant plusieurs réactions secondaires.

Ayant effectué la préparation et la caractérisation de plusieurs composés indényles et cyclopentadiényles de nickel (II) comportant un ligand carbène N-hétérocyclique, il a été possible d'étudier leur réactivité pour en élaborer des complexes susceptibles d'être catalytiquement actifs dans la déhydropolymérisation du phénylsilane.

2.2.4 Réactivité des composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Cl)

Préparation et caractérisation du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12

La réaction des composés (1-Me-indényl)Ni(carbène)(Cl) avec des réactifs de Grignard ou des organolithiens mènent à des produits très intéressants. La réaction du composé **8** avec le bromure de méthylmagnésium donne le produit de transmétallation (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me) **12** obtenu sous la forme d'un solide orange avec un rendement variable (50-70 %).

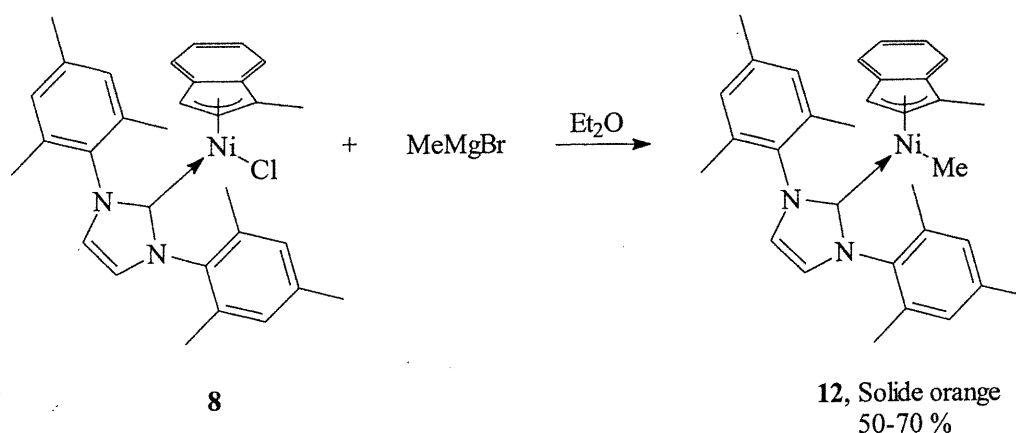


Figure 2.40 Préparation du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), l'Me, 12.

Le composé **12** est formé quantitativement mais son isolation peut mener à des rendements faibles et variables. La recrystallisation du produit est difficile puisque le produit est très soluble dans les alcanes et se décompose après plus de 48 heures en solution. L'extraction du mélange **12**-MgClBr avec un alcane, suivi de l'évaporation du solvant, donne le composé dans un meilleur rendement soit 50-70 % mais sa pureté est moindre que dans le cas d'une cristallisation à basse température.

Le composé a été caractérisé par spectrométrie de masse, par spectroscopie RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et par analyse de diffraction des rayons-X. Le spectre de masse montre l'ion moléculaire à $m/z = 506$ et d'autres fragments intéressants (tableau 2.16).

Tableau 2.16 Fragments observés pour le composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me) **12** en spectrométrie de masse

m/z	Fragment
491	$[(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{Imes})]^+$
362	$[\text{Ni}(\text{Imes})]^+$
319	$[\text{Imes-CH}_3]^+$
303	$[\text{Imes}]^+$

Le spectre RMN ^1H montre le signal diagnostique de l'atome H3 de l'indényle à 4.54 ppm. Cette valeur est à plus bas champ que pour les composés halogénés précurseurs et reflète la nature délocalisée des électrons dans les carbones C1-C2-C3. Dans les composés chlorés, le carbone C3 de l'indényle possède un caractère sp^3 beaucoup plus prononcé d'où une coordination asymétrique $\eta^1 : \eta^2$. Le groupement méthyle est observable à -0.94 ppm et apparaît sous la forme d'une singulet. Le fait que le méthyle ne couple pas avec une phosphine concorde avec la réaction de substitution et avec la structure proposée. Le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ exhibe un singulet pour le nickel-méthyle à -4.9 ppm. Cette valeur se situe légèrement à plus bas champ comparativement aux liaisons nickel-méthyle des complexes comportant un ligand phosphine (tableau 2.17). Le ^{13}C du carbène peut être détecté à 189 ppm soit à plus bas champ que pour le composé précurseur. Aucune raison n'a été avancée puisqu'il est difficile de prédire le comportement en RMN d'un noyau tel que le carbone-13.

Tableau 2.17 Valeurs de déplacement chimique $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du Ni-Me pour les composés (1-Me-Ind)Ni(L)(Me)

Composé	δ [ppm]	Référence
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(Me)	-16.8	64
(1-Me-Ind)Ni(PCy ₃)(Me)	-22.7	76
(1-Me-Ind)Ni(PMe ₃)(Me)	-20.7	76

La structure moléculaire du composé a été résolue par analyse de diffraction des rayons-X d'un cristal unique. Le produit cristallise dans une maille monoclinique contenant quatre molécules du complexe **12** et deux molécules d'hexanes agencées selon le groupe spatial $P2_1/c$. Un mélange d'hexanes a été utilisé et une structure présentant un désordre au niveau du solvant a été obtenue. La collection de données a été effectuée à basse température puisque le composé est très sensible à l'air. Un modèle satisfaisant a été affiné avec un facteur d'accord R_1 de 5.73 %. Les valeurs de déviation standards sur les données cristallographiques se situent à l'intérieur de l'écart acceptable.

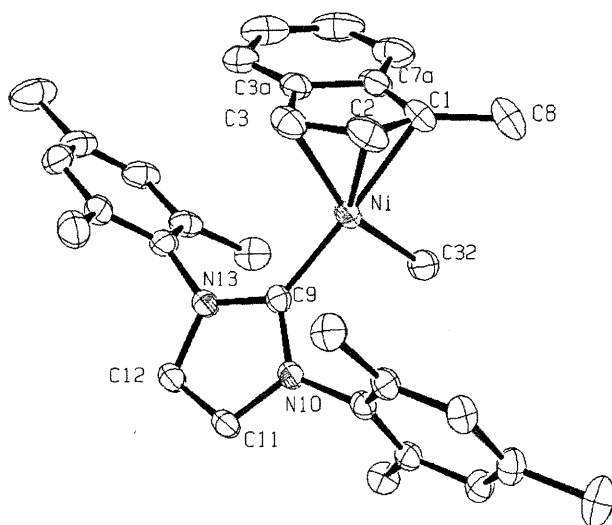


Figure 2.41 Représentation ORTEP du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12. Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité d'occupation électronique. Facteur d'accord, $R_1 = 0.0573$.

Tableau 2.18 Distances interatomiques sélectionnées [Å] pour le composé 12.

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
Ni-Carbène	1.864(2)	Ni-C3A	2.370(3)	C2-C3	1.408(4)
Ni-C1	2.108(2)	Ni-C7A	2.350(2)	C3-C3A	1.430(4)
Ni-C2	2.061(3)	Ni-CH ₃	1.935(3)	C3A-C7A	1.432(3)
Ni-C3	2.119(2)	C1-C2	1.407(4)	C7A-C1	1.437(4)

Autres données cristallographiques disponibles à l'annexe VI.

La distance nickel-méthyle est de 1.935(3) Å ce qui est relativement court comparativement à la valeur respective pour les complexes (1-Me-Ind)Ni(L)(R) préparés antérieurement (tableau 2.19). La distance nickel-carbène de 1.864(2) Å est la plus courte répertoriée à ce jour pour un composé de nickel (II)-carbène. L'hapticité du ligand indényle possède un caractère trihapto moindre que les autres composés (1-Me-

Ind)Ni(carbène)(Cl) préparés auparavant. Les valeurs de $\Delta M-C$ de 0.25 Å, de l'angle de pli (FA) de 8.9 ° et de l'angle de pivot (HA) de 8.9 ° sont plus grandes que celles mesurées pour les composés (1-Me-Ind)Ni(PR₃)(alkyle) sauf celles correspondant au composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(neopentyl) (voir tableau 2.7). Ces observations concordent avec la donation plus importante du carbène Imes comparativement aux phosphines (incluant PMe₃) qui favorise une coordination trihapto du ligand indényle. La coordination du ligand indényle est symétrique tout comme celle des composés (1-Me-Ind)Ni(PR₃)(alkyle). Cependant, la symétrie de la coordination de l'indényle illustre la similarité du carbène Imes et du méthyle relativement à leur influence trans.

L'orientation du carbène est identique à celle obtenue pour le composé précurseur. L'angle interplanaire imidazole/plan-carré de 60.44(8) ° est plus petit que pour les autres composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Cl) (tableau 2.14).

Tableau 2.19 Comparaison de la distance Ni-R [Å] pour des composés de type (1-Me-Ind)Ni(L)(R).²²

Complexe	Distance Ni-R
(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me)	1.935(3)
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(Me)	1.991(3)
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(Et)	1.963
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(Cyclo)	1.986
(1-Me-Ind)Ni(PPh ₃)(Neo)	1.985
(1-Me-Ind)Ni(PCy ₃)(Me)	1.955(3)
(1-Me-Ind)Ni(PMe ₃)(Me)	1.965(3)

Préparation et caractérisation d'autres composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Me)

Les composés (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl) **9**, (1-Me-Ind)(Ni(Ipr)(Cl) **10** et (1-Me-Ind)Ni(Ibut)(Cl) **11** réagissent également avec le bromure de méthylmagnésium pour donner les composés méthylés correspondants. Ces composés sont cependant difficiles à purifier par cristallisation et mènent souvent à la décomposition.

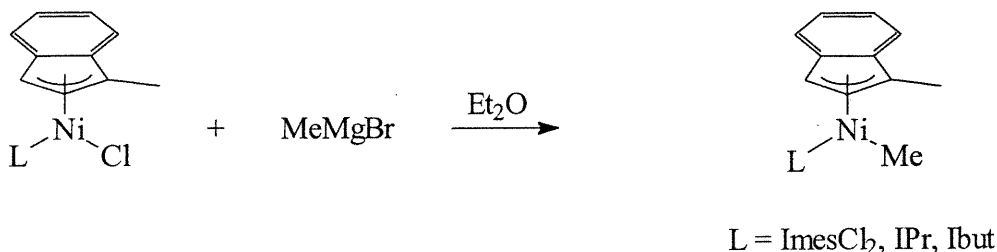


Figure 2.42 Réaction des composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Cl) avec le bromure de méthylmagnésium.

Le composé (1-Me-Ind)Ni(Ibut)(Me) n'a pas été isolé avec succès mais une réaction dans un tube RMN a démontré la possibilité d'une telle réaction puisque la solution est passée d'une couleur rouge à jaune-orange caractéristique des composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Me). Les composés (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Me) **13** et (1-Me-Ind)(Ni(Ipr)(Me) **14** ont été caractérisés par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C{¹H}. Les valeurs des déplacements chimiques sont similaires à celles obtenues pour le composé **12** et une sélection de ces valeurs sont rapportées dans le tableau 2.20.

Tableau 2.20 Valeurs de déplacements chimiques [ppm] ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sélectionnées pour les composés **12**, **13** et **14** dans le benzène- d_6 .

Atome	12	13	14
Indényle-H3	4.54	4.54	4.72
Ni-CH ₃	-0.94	-0.93	-0.97
Ni-CH ₃	-4.9	4.6	-19.5
Imidazol-C2 (carbène)	187.6	191.8	191.2
Imidazol-C4/C5	122.7	114.7	124.2

Préparation et caractérisation du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(C≡CPh), **15**

Une réaction équimolaire entre le (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl) **8** et le phénylacétylure de lithium mène au produit (1-Me-Ind)Ni(Imes)(C≡C-Ph) **15** contenant des liaisons Ni-C_{sp²}(carbène), Ni-C_{sp}(C≡CPh) et Ni-C_{allyle} (indényle). Le composé **15** est obtenu sous la forme d'une poudre brun-foncé avec un rendement élevé puisque la réaction est complète par RMN ^1H si l'organolithien est pur.

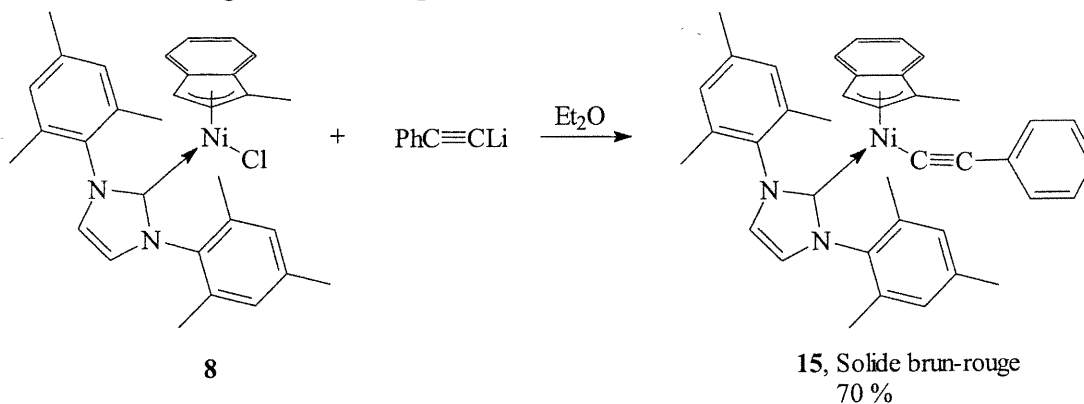


Figure 2.43 Synthèse du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(C≡CPh), **15**.

La formule moléculaire empirique du composé **15** n'a pas pu être confirmée par analyse élémentaire puisque la présence de chlorure de lithium dans le mélange a empêché l'obtention de résultats valables. Le chlorure de lithium est présent en faible quantité ce qui empêche le complexe de cristalliser en solution. Dans une expérience

ultérieure, il serait intéressant de laver rapidement le mélange avec une petite quantité d'eau désoxygénée pour extraire le LiCl.

Le composé a été caractérisé par RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et RMN 2D. Le spectre RMN ^1H exhibe un proton H3 à 4.52 ppm ce qui est comparable aux valeurs de 4.53 et 4.55 ppm obtenues pour les composés (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me) **12** et (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Me) **13** respectivement. Le carbone peut être détecté en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ vers 179 ppm ce qui est légèrement à plus haut champ que les valeurs mesurées pour les composés (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me) et (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Me) soit 187.6 et 191.8 ppm respectivement. L'attribution des signaux en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a présenté de nombreux défis. L'analyse du composé par RMN 2D a donné des résultats intéressants au niveau de l'élucidation de la structure du composé et également au niveau de l'application de techniques en RMN 2D.

Le spectre RMN COSY du complexe **15** montre bien le couplage entre les protons du phénylacétylure (figure 2.44). L'identification des signaux est facilitée par le couplage très faible entre le proton para et les protons ortho de la partie aromatique du ligand. Le signal à 7.44 ppm est attribué aux protons ortho et les signaux à 7.15 et 7.0 ppm sont associés aux protons méta et para respectivement. Les protons ortho sont les protons aromatiques du ligand phénylacétylure les plus sensibles à l'effet électroattracteur du nickel (II) et émettent donc à plus bas champs que les autres protons aromatiques.

Les signaux provenant des carbones alcyoniques sont difficiles à détecter dans le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Connaissant l'attribution des protons de la partie aromatique du ligand phénylacétylure, il est pratique d'explorer d'autres techniques RMN pour observer le couplage entre les protons et des carbones éloignés dont ceux de la partie alcyne du ligand. Le couplage à longue distance peut être évalué par spectroscopie RMN de corrélation hétéronucléaire de multiples liaisons (HMBC, heteronuclear multiple bond corrélation). Cette technique permet d'observer le couplage ^1H - ^{13}C optimisée à une fréquence de couplage particulière. Dans ce cas-ci, l'expérience a été optimisée pour des valeurs de couplages de 5 Hz et 10 Hz (figures 2.45 et 2.46).

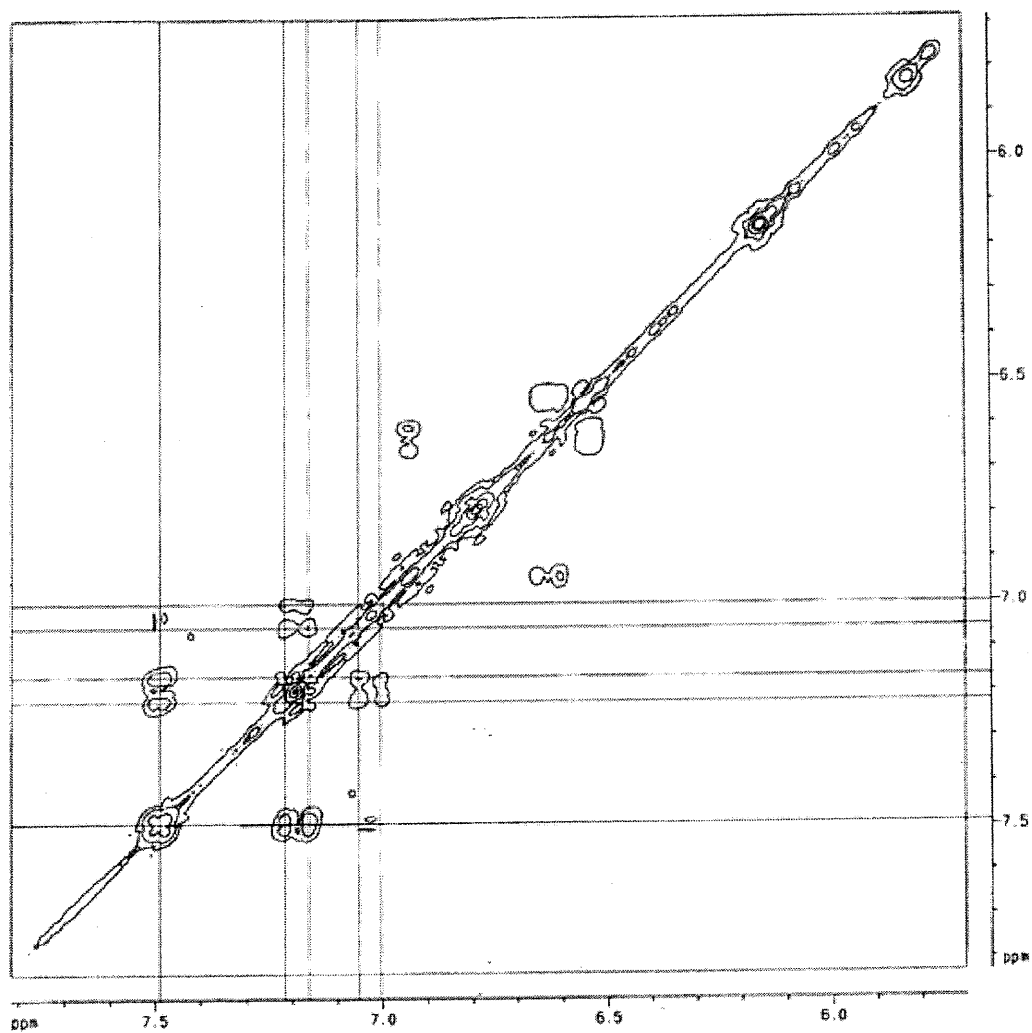


Figure 2.44 Spectre RMN COSY illustrant la corrélation ^1H - ^1H dans le composé 15.

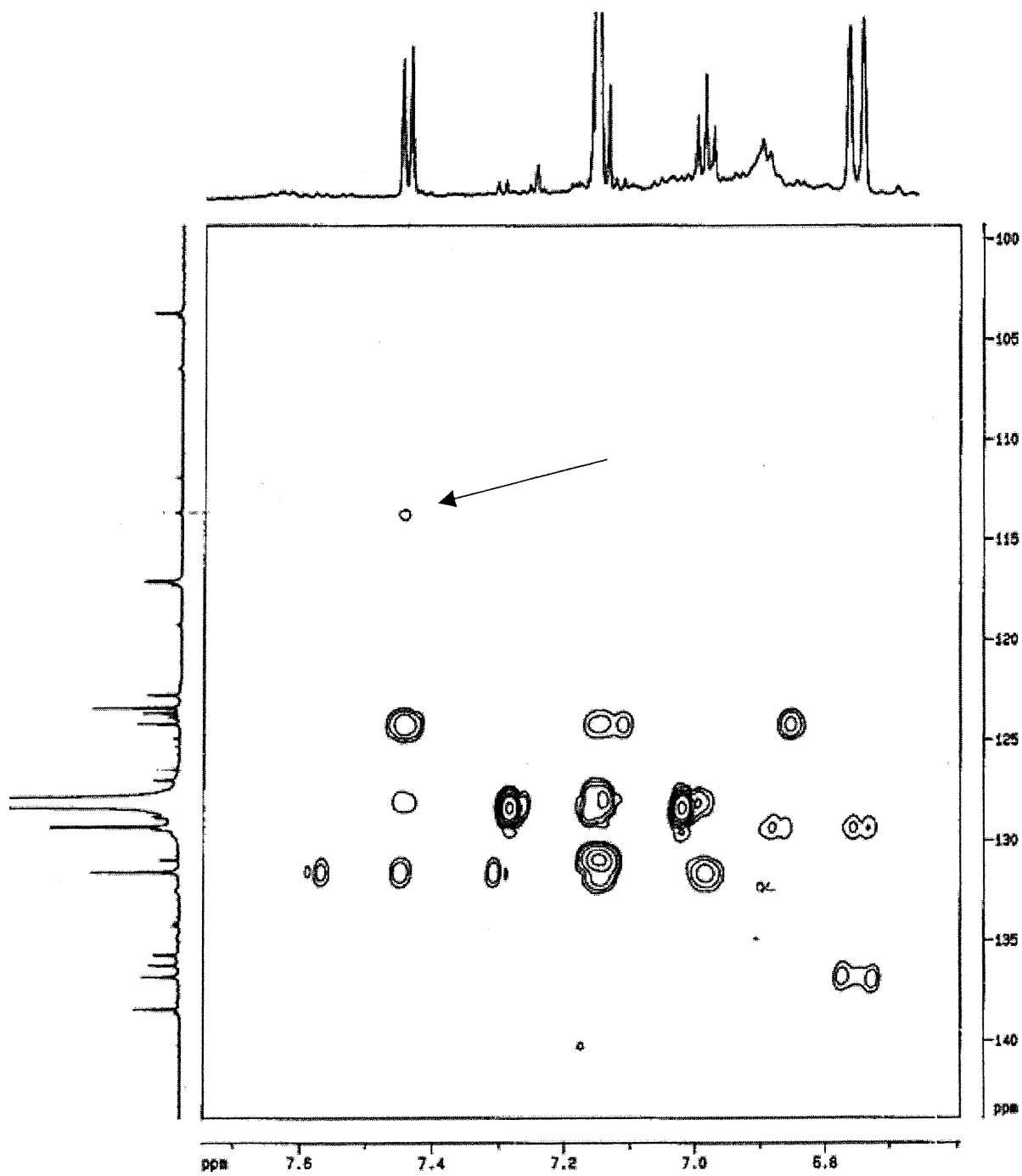


Figure 2.45 Spectre RMN HMBC du composé 15 illustrant la corrélation ^1H - ^{13}C pour une valeur de couplage optimisée à 5 Hz.

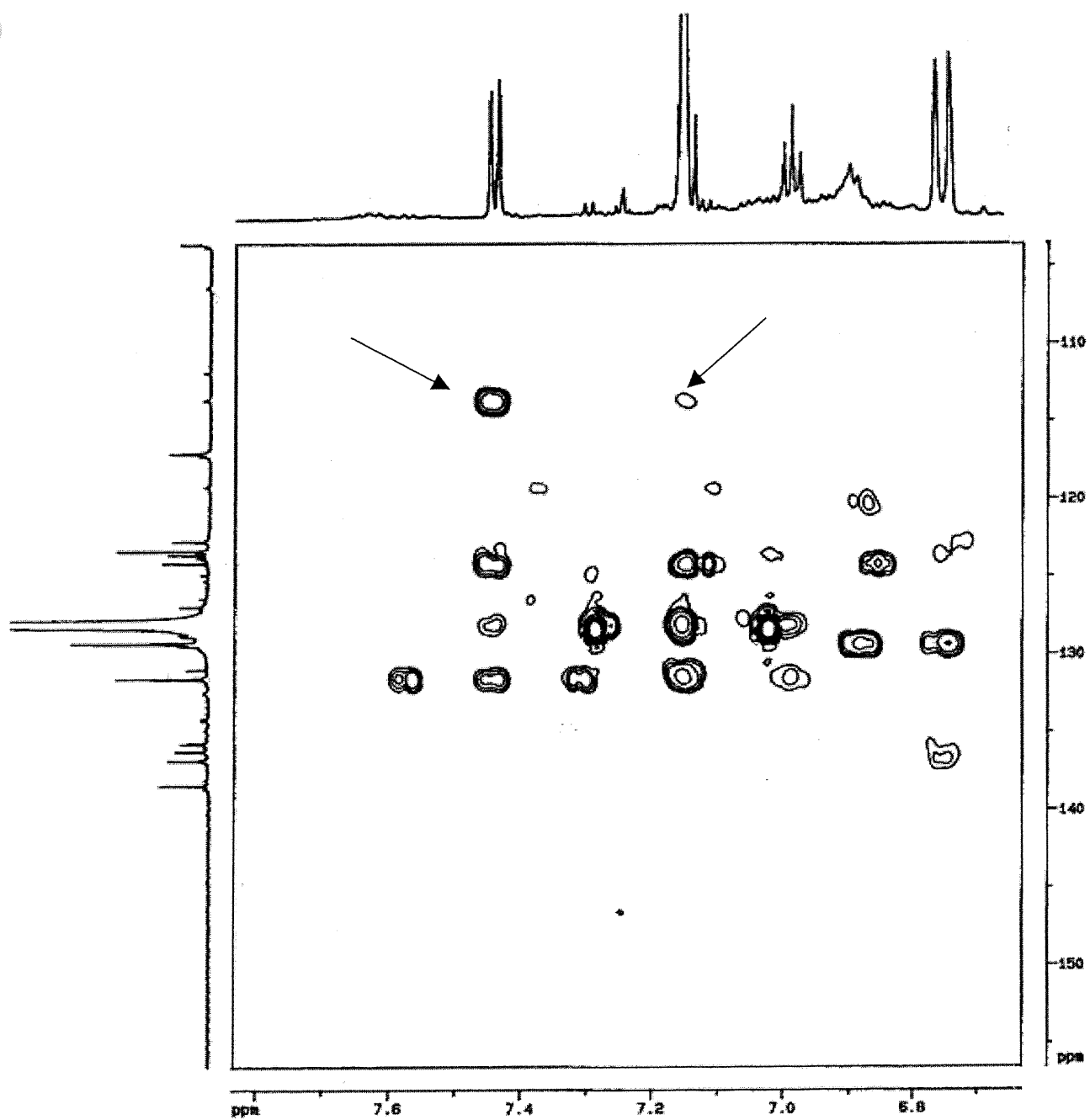


Figure 2.46 Spectre RMN HMBC du composé 15 illustrant la corrélation ^1H - ^{13}C pour une valeur de couplage optimisée à 10 Hz.

La présence de couplage entre les signaux à 113 ppm (^{13}C) et à 7.44 ppm (^1H) démontre bien que les protons ortho du phénylacétylure couplent avec un carbone acétylénique (figure 2.45). Un faible couplage peut même être observé entre le signal ^{13}C à 113 ppm et le signal ^1H à 7.15 ppm (figure 2.46). Un signal similaire en intensité au signal du $\text{C}\beta$ est détecté à 108 ppm. Ce dernier pourrait correspondre au $\text{C}\alpha$ de l'alcyne. Il est donc possible d'assigner les signaux à 108 et 113 ppm aux carbones $\text{C}\alpha$ et $\text{C}\beta$ respectivement.

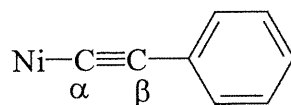


Figure 2.47 Identification des carbones acétyléniques du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(C≡C-Ph) 15.

Humphrey *et al.* ont préparé le composé similaire (Cp)Ni(PPh₃)(C≡C-Ph). Les signaux rapportés en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sont différents. Les carbones α et β absorbent à 86.1 et 119.7 ppm respectivement dans le chloroforme-d. Le carbone α est facilement identifiable à cause du couplage avec la phosphine ($^2J_{\text{C-P}} = 48 \text{ Hz}$).^{69, 70, 71} Le composé comportant le ligand 1-Me-indényle soit (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(C≡C-Ph) a été préparé antérieurement mais l'attribution des signaux en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ est difficile due à la faible intensité des signaux des carbones alcynyles.⁷²

2.3 Réactivité des composés (L)Ni(carbène)(Me) avec le phénylsilane

Premièrement, les composés (Cp)Ni(Imes)(Me) et (Cp)Ni(Ibut)(Me) n'ont pas exhibé de réactivité intéressante avec le phénylsilane. Il est important de noter que ces composés cyclopentadiényle de nickel (II) possédant une valence 18 électrons sont inertes dans la polymérisation du phénylsilane. Cependant, les composés de type (1-Me-Ind)Ni(carbène)(R) ont démontré une réactivité très intéressante avec le phénylsilane contrairement aux composés cyclopentadiényles. Par exemple, le composé (1-Me-

Ind)Ni(Imes)(Me) réagit avec le phénylsilane pour donner un mélange d'oligomères (figure 2.48).

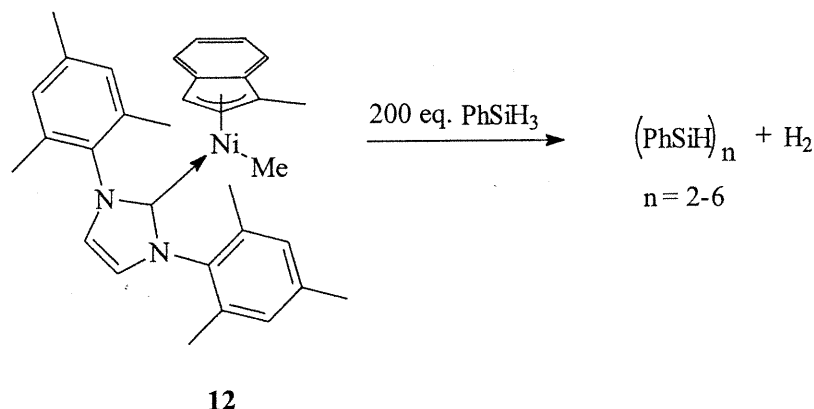


Figure 2.48 Réaction du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me) **12** avec le phénylsilane.

La réaction s'effectue sans cocatalyseur et sans initiateur. Il suffit de dissoudre le composé **12** dans le phénylsilane et l'hydrogène dégagé témoigne du succès de la réaction de déhydropolymérisation. Un changement de couleur graduel vers le brun-noir est observable après environ 24 heures. Ce même changement de couleur est généralement observable dans les expériences de polymérisation du phénylsilane catalysée par les composés de type indényl-nickel-alkyle. La réaction de polymérisation est extrêmement sensible aux conditions expérimentales (*vide infra*). La pureté des produits de départ est d'une importance capitale.

Les oligomères produits par le composé **12** ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (GPC). Cette technique permet de déterminer la longueur des chaînes polymériques selon leur temps de rétention dans une colonne chromatographique poreuse. Les chaînes de courtes tailles sont retenues plus longtemps dans la colonne puisqu'elles peuvent être piégées par les cavités de la phase stationnaire poreuse. Les chaînes de tailles plus importantes sont éluées en premier puisqu'elles ne sont pas retenues par la phase stationnaire.⁷³ Dans le cas du catalyseur l'Me, l'espèce majoritaire obtenue est l'hexamère cyclique. Il est relativement facile à identifier puisque le signal exhibe une très faible polydispersité (distribution des masses moléculaires sous la surface d'un signal, définie par la valeur de M_p/M_n) et la masse moléculaire mesurée est semblable à celle de l'hexamère de phénylsilane soit ca. 640 g/mol.

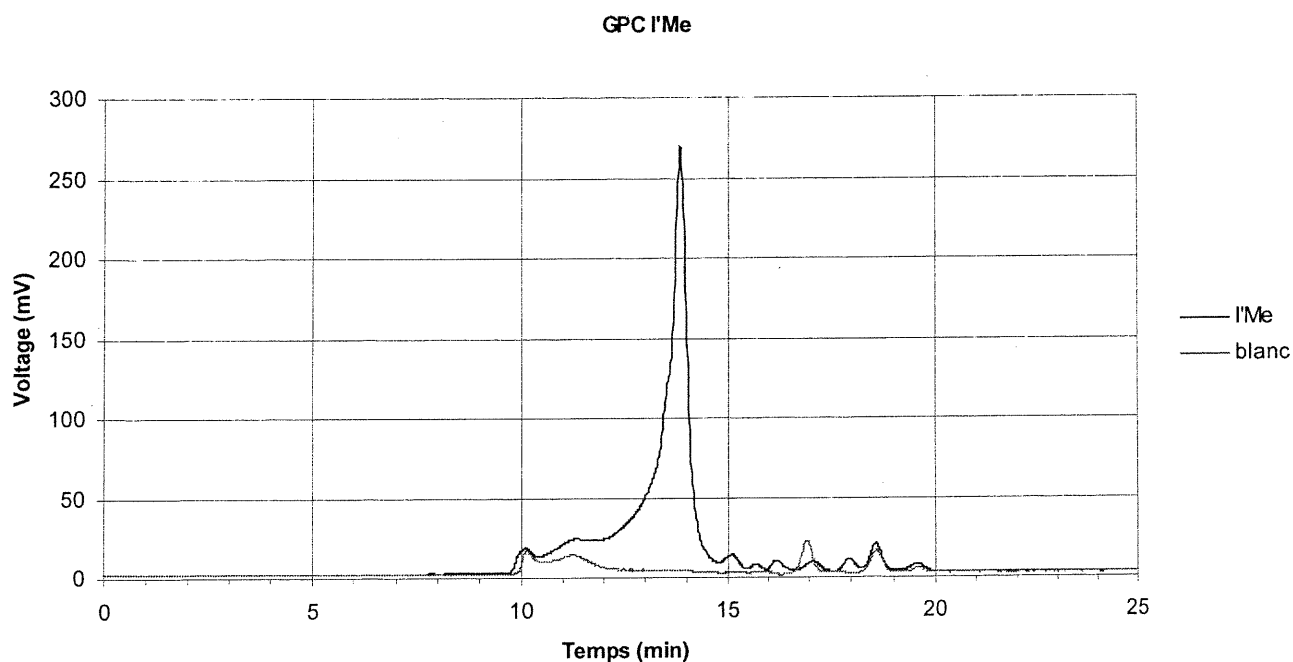


Figure 2.49 Chromatogramme d'exclusion stérique du produit de polymérisation du catalyseur (1-Me-Ind)Ni(I'me)s(Me) 12.

L'oligomère cyclique est identifiable en RMN ^1H lorsqu'un massif de signaux correspondants aux liaisons Si-H est détecté entre 5 et 6 ppm. Les oligomères linéaires absorbent normalement entre 4.2 et 4.8 ppm sous la forme d'un signal large et massif. Ces corrélations furent établies par Gauvin *et al.* alors qu'ils effectuaient la chromatographie d'exclusion stérique d'échantillons de poly(phénylsilane) prélevés au cours d'expériences de polymérisation. Les spectres RMN ^1H correspondants ont permis d'attribuer les signaux aux différents oligomères.⁷⁴ En se basant sur les résultats de Gauvin *et al.*, l'interprétation du spectre RMN ^1H du produit de polymérisation permet d'identifier un massif de signaux entre 5 et 5.8 ppm qui correspond aux Si-H des produits cycliques (figure 2.50).

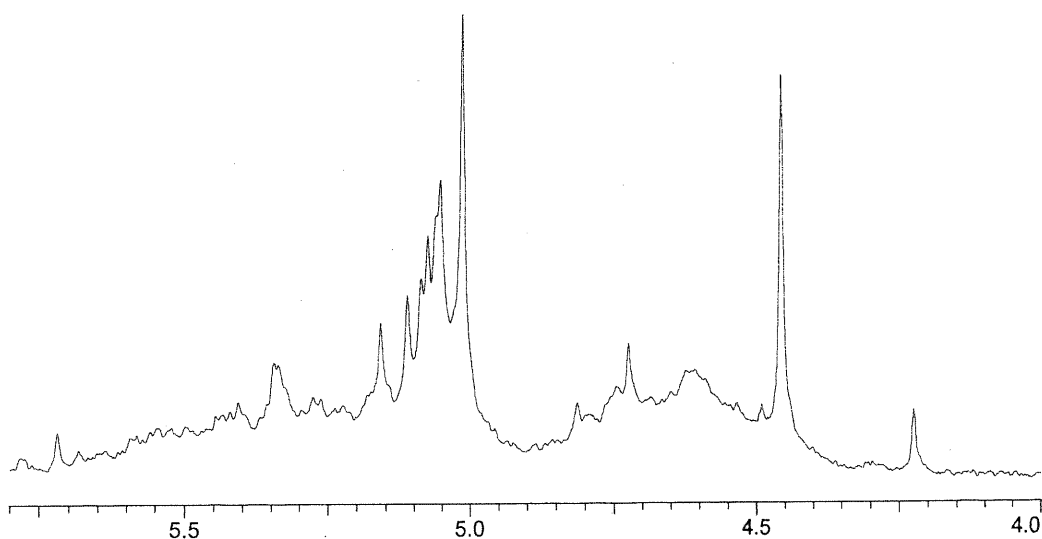


Figure 2.50 Spectre RMN ^1H du produit de polymérisation du catalyseur (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me) **12**.

Le produit de polymérisation par le composé **12** semble être le même lorsque la polymérisation est effectuée à 60 °C si l'on analyse le chromatogramme d'exclusion stérique et le spectre RMN ^1H du produit de la réaction (figures 2.51 et 2.52).

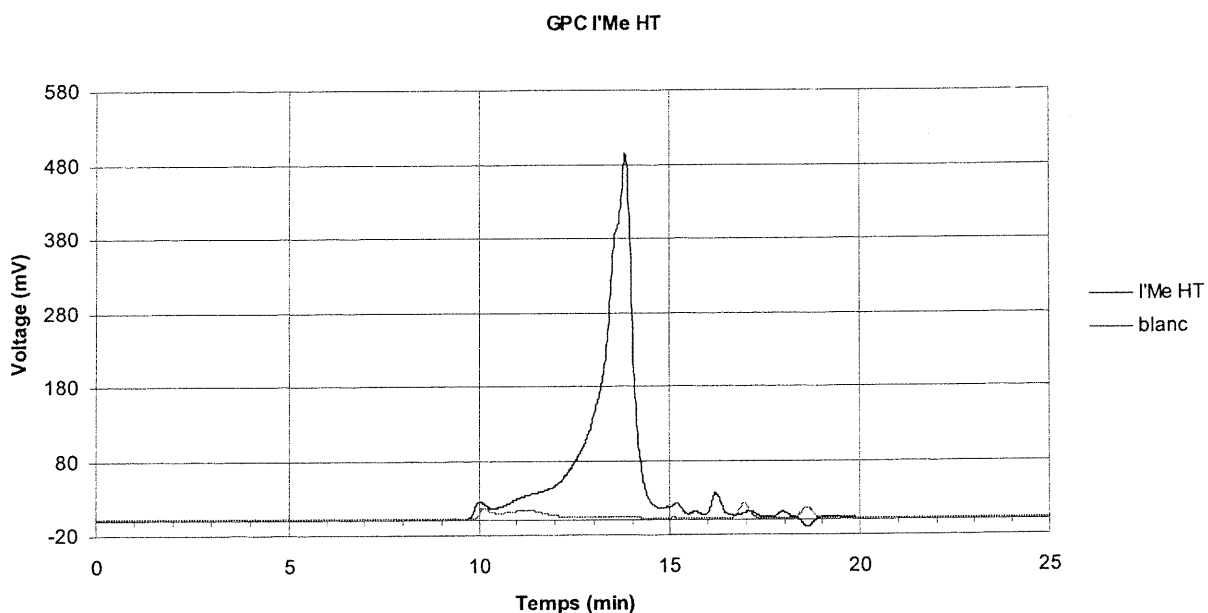


Figure 2.51 Chromatogramme d'exclusion stérique du produit de polymérisation du catalyseur (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me) **12** à 60 °C.

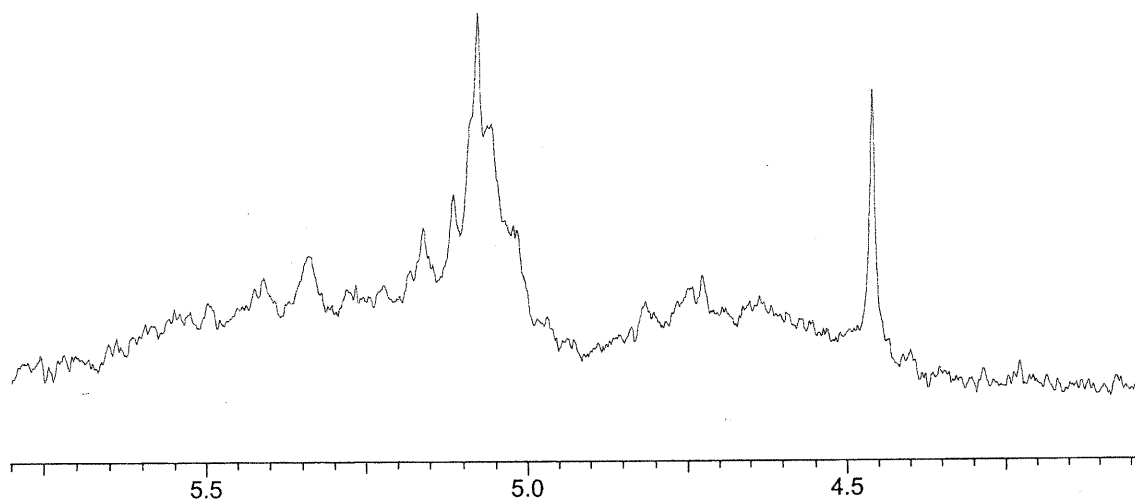


Figure 2.52 Spectre RMN ^1H du produit de polymérisation du catalyseur (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me) 12 à 60 °C.

L'oligomère cyclique est formé lorsque le composé Ni-silyle intermédiaire réagit plus rapidement avec l'extrémité de la chaîne silyle liée au métal qu'avec une autre unité monomérique libre. L'encombrement stérique autour du métal doit effectivement être important lorsqu'une chaîne poly(phénylsilyle) est coordonnée à un métal contenant un ou des ligands Imes donc il est probable que l'encombrement stérique autour du métal empêche le monomère d'approcher le métal laissant le temps au métal de réagir avec sa propre chaîne poly(phénylsilyle).⁷⁴

Le polymère obtenu avec le catalyseur (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)(Me) (M'Me) exhibe une distribution bimodale. C'est-à-dire que le mélange contient à la fois l'oligomère cyclique et un mélange d'oligomères linéaires. La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de la partie linéaire est de 1200 g/mol soit environ des chaînes d'environ 12 unités monomériques tandis que la masse moléculaire en masse (M_p) est égale à 1600 g/mol (figure 2.53 et 2.54).

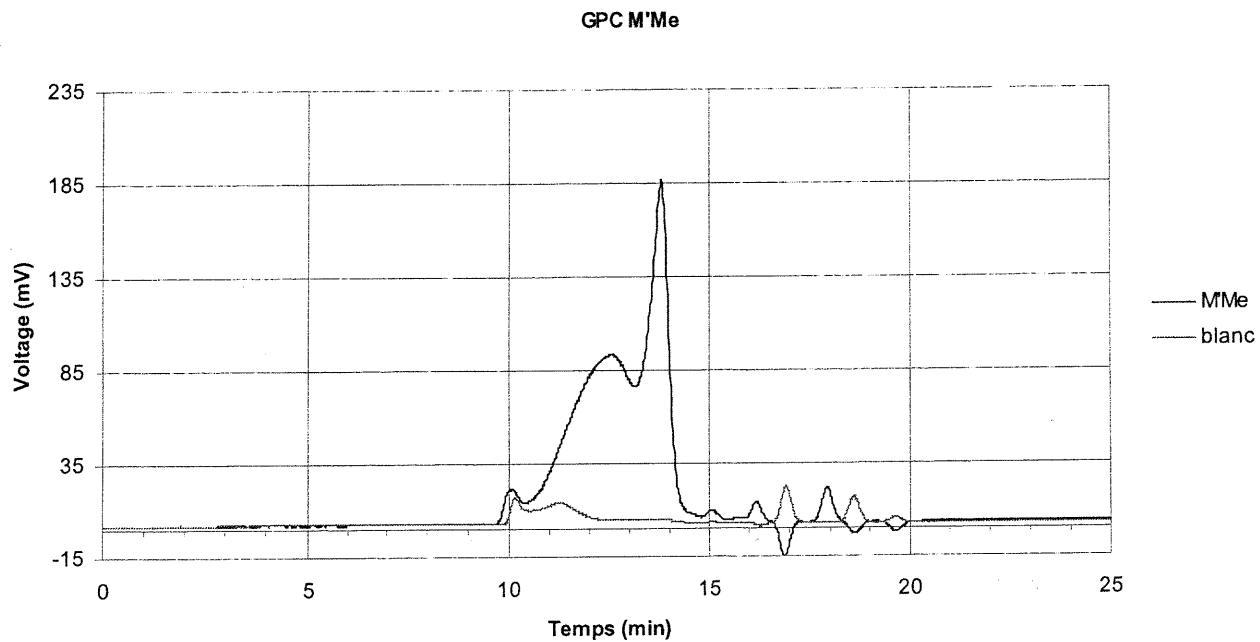


Figure 2.53 Chromatogramme d'exclusion stérique du produit de polymérisation du catalyseur (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)(Me).

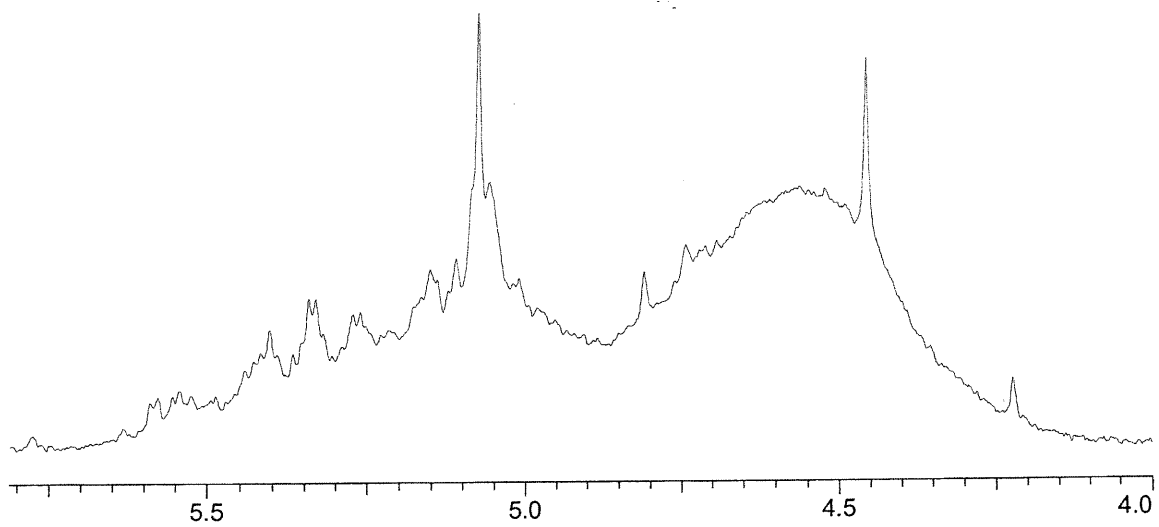


Figure 2.54 Spectre RMN ¹H du produit de polymérisation du catalyseur (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)(Me).

Dans ce spectre RMN ^1H , il est possible d'observer que le massif de signaux entre 4 et 5 ppm est plus important que celui correspondant à la partie cyclique et concorde avec l'attribution de ce massif avec les Si-H des oligomères linéaires. À la lueur de ces résultats, il est possible d'observer que les produits de polymérisation peuvent être très différents seulement en changeant la nature du ligand neutre. La raison de cette différence réside peut-être dans la vitesse de polymérisation variable selon le type de ligand.

Dans le but d'étudier la vitesse initiale de polymérisation, des mesures cinétiques ont été effectuées pour mesurer la vitesse initiale de la réaction. Les vitesses initiales ont été mesurées à l'aide du volume de gaz dégagé en fonction du temps. Étant donné que le couplage de deux unités PhSiH_3 pour donner le dimère $\text{PhH}_2\text{Si-SiH}_2\text{Ph}$ libère un équivalent d'hydrogène, la mesure du volume de gaz dégagé en fonction du temps permet de calculer directement la vitesse de couplage Si-Si. Le volume total d'hydrogène libéré peut être mesuré à l'aide du montage illustré à la figure 2.55.

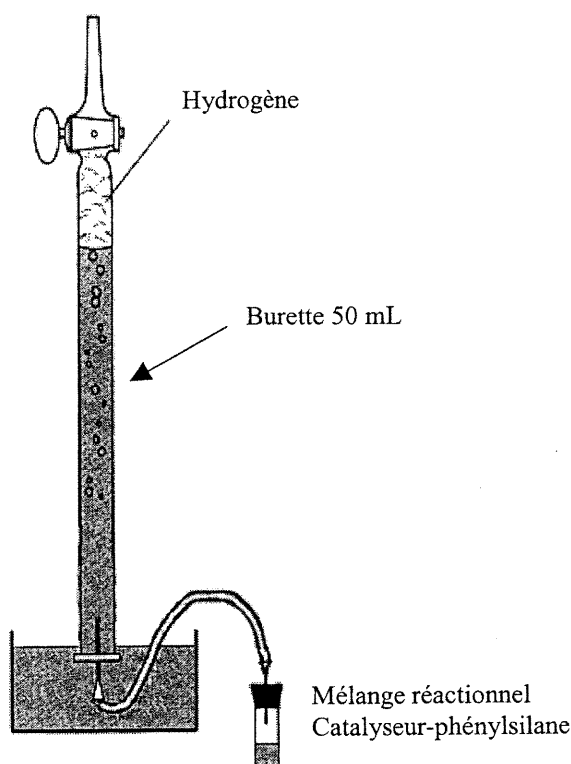


Figure 2.55 Montage utilisé pour l'étude de la cinétique de déhydropolymérisation du phénylsilane.

Les expériences ont donné des résultats intéressants. Dans le but de comparer les composés de nickel-phosphine et de nickel-carbène, la vitesse initiale de polymérisation avec le composé (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)(Me) a été mesurée parallèlement avec celle des composés **12**, **13** et **14**. Le complexe (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)(Me) est le composé à base de nickel-indényle-phosphine démontrant actuellement la meilleure activité catalytique dans la déhydropolymérisation du phénylsilane.

Tableau 2.21 Cinétique de déhydropolymérisation du phénylsilane à l'aide de complexes de nickel (II)

Catalyseur	M _{catalyseur}	V _(toluène-phénylsilane)	V H ₂	Vitesse initiale
(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me) 12	8.4 mg	0.4 mL	2 mL	13 s ⁻¹
(1-Me-Ind)Ni(ImesCl ₂)(Me) 13	4.6 mg	0.2 mL	2 mL	26 s ⁻¹
(1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Me) 14	4.6 mg	0.2 mL	4 mL	52 s ⁻¹
(1-Me-Ind)Ni(PMe ₃)(Me)	4.6 mg	0.4 mL	38 mL	250 s ⁻¹

Volume d'hydrogène dégagé après 200 secondes dans un bain à ultrasons à T_p en utilisant un mélange 1:1 toluène-phénylsilane. La vitesse initiale est déterminée par le nombre de mmol d'hydrogène dégagé par seconde par mmol de catalyseur.

Il est évident que les composés nickel-carbènes sont moins actifs que le composé (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)(Me). La taille très importante des substituants mésityles ou 2,6-diisopropylphényles empêche probablement le monomère d'approcher le métal. Il aurait été intéressant d'effectuer la polymérisation du phénylsilane avec un composé de type (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Me) comportant un carbène moins encombrant comme par exemple le 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2-ylidène. Cependant, il a été démontré que le composé chloré précurseur est difficile à synthétiser. La faible vitesse de polymérisation du phénylsilane par les complexes nickel-carbène présente probablement une bonne occasion d'étudier le mécanisme réactionnel de ces systèmes (*vide infra*).

Les composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Me) sont généralement difficiles à purifier donc l'étude de l'activité catalytique s'est limitée à quelques expériences. La présence d'impuretés à l'état de traces suffit à inhiber ou à ralentir considérablement la réaction de polymérisation. Il est probable que la présence d'impuretés inhibe l'activation du complexe pour donner l'espèce active ou détruit l'espèce active même. Ces impuretés peuvent provenir du lot du catalyseur, du monomère ou de la verrerie utilisée.

La dilution est également un facteur très important. La réaction peut être dramatiquement ralentie lors que l'on passe d'une solution de phénylsilane pur à un mélange 1:1 solvant-phénylsilane. Donc, il n'est pas surprenant que les réactions utilisant des mélanges 5:1 solvant-phénylsilane avortent rapidement (comme dans le cas d'une réaction dans un tube RMN). En conséquence, les études de polymérisation sont largement tributaires des conditions expérimentales et les résultats peuvent varier énormément. Des expériences de polymérisation tentées avec des lots différents d'un même catalyseur, provenant de synthèses séparées, peuvent donner des résultats très variables voire même nuls. Cependant, les résultats sont généralement reproductibles lorsque les mêmes lots de catalyseur, de monomère et/ou de solvant sont utilisés. Il est donc préférable d'utiliser le catalyseur dans sa forme cristalline plutôt que sous une forme poudreuse. Des lots anhydres, dégazés et non contaminés de monomères et de solvants sont également importants. Une vaisselle propre et une atmosphère strictement anhydre et inerte sont aussi des conditions essentielles à la reproductibilité des expériences de polymérisation. Cependant, étant donné que la préparation multi-étapes des catalyseurs est laborieuse, il est extrêmement important de les conserver dans un environnement chimiquement inerte. Il se peut que l'atmosphère d'une boîte à gants contaminée par des solvants et des phosphines volatiles (triméthylphosphine) soit une cause des difficultés rencontrées dans l'étude de la polymérisation des silanes.

Toutefois, des résultats valables ont été obtenus à la suite d'expériences contrôlées mais malheureusement, celles-ci n'ont pas pu être répétées faute de temps ou d'instruments analytiques.

2.4 Études mécanistiques

Contrairement aux hypothèses initiales qui impliquaient une espèce de nickel (II) dans la déhydropolymérisation catalytique du phénylsilane, Fontaine *et al.* ont découvert récemment des indices suggérant une espèce de nickel (0) comme espèce active.²³ Cette hypothèse implique que la présence d'un groupe Ni-CH₃ réagisse par métathèse σ avec une liaison Si-H provenant du silane pour former du méthane et une liaison Ni-Si. L'élimination de méthane a été détectée par chromatographie en phase gazeuse par Fontaine *et al.* et appuie cet énoncé. L'espèce silyle instable ainsi formée décomposerait pour donner le phénylsilyl-1-Me-indène par élimination réductrice et l'espèce active Ni(carbène). Cette dernière effectuerait la déhydropolymérisation du phénylsilane selon le mécanisme suivant :

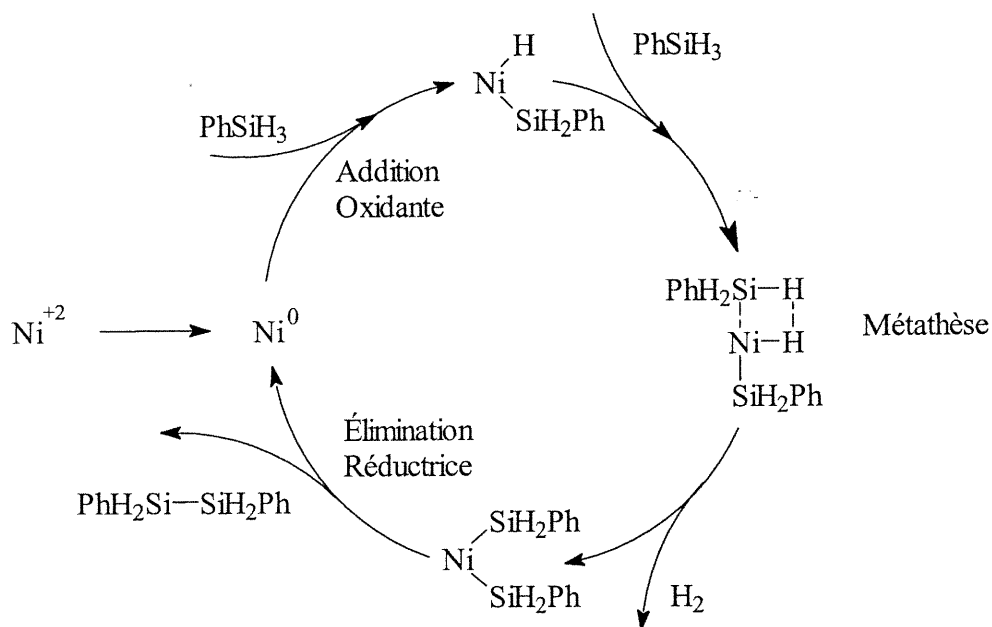


Figure 2.56 Schéma d'un mécanisme réactionnel typique de la déhydropolymérisation du phénylsilane catalysée par une espèce de nickel (0).

Dans le but de vérifier l'activité catalytique des composés de nickel (0) dans la déhydropolymérisation du phénylsilane, quelques-uns de ces complexes ont été préparés. L'activité de tels composés appuierait la possibilité que ce soit une espèce de nickel (0) qui serait l'espèce active dans la polymérisation du phénylsilane avec les composés de type (indényl)Ni(L)(R).

Arduengo *et al.* ont rapporté la synthèse du composé de Ni(Imes)₂ **16** comportant deux ligands Imes. Cette espèce, possédant 14 électrons, est stériquement et électroniquement insaturée et semble être le point de départ idéal pour l'exploration de l'activité catalytique des composés de nickel (0). La préparation du complexe implique la substitution de deux ligands 1,5-cyclooctadiène par deux ligands Imes dans le THF.⁷⁵

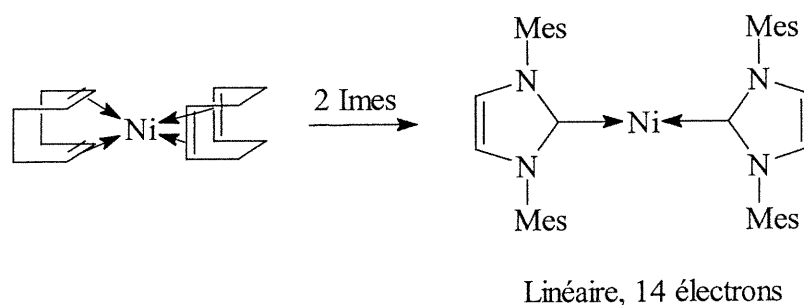


Figure 2.57 Préparation du composé Ni(Imes)₂, **16**

La réaction du composé **16** avec le phénylsilane a démontré une activité catalytique supérieure aux composés de nickel (II) préparés antérieurement. Lors de l'ajout de phénylsilane à une solution de Ni(Imes)₂, la couleur passe de violet à rouge. Il est intéressant de noter que les composés de nickel (II) possédant une géométrie plan-carré sont en général d'une couleur entre le rouge et le jaune. Il est donc probable que l'étape initiale consiste en une addition oxydante de la liaison Si-H sur le métal qui est lui-même très prompt à s'oxyder. La couleur de la solution dérive vers le brun à mesure que la réaction évolue pour devenir opaque après environ 5-10 minutes. Une importante évolution d'hydrogène provenant du déhydrocouplage du phénylsilane peut être observée. La réaction s'effectue préférentiellement en l'absence de solvant mais la solution devient rapidement très visqueuse ce qui finit par empêcher l'hydrogène de s'échapper.

Il est important de mentionner que les polysilanes peuvent réagir avec l'hydrogène pour reformer des chaînes plus courtes. L'emploi d'ultrasons est très pratique pour extraire le gaz piégé dans le milieu réactionnel ce qui peut mener à des oligomères de poids moléculaire plus important. Après une période d'induction, il est pratique d'ajouter un peu de solvant (toluène, THF, etc.) pour diluer la solution.

L'analyse des oligomères produits par le composé **16** par RMN ^1H montre que le système forme des polymères linéaires et cycliques. La polymérisation à basse température favorise les oligomères linéaires tandis que les produits cycliques sont favorisés à plus haute température. Le complexe $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ semble donner des chaînes linéaires plus longues et en plus grande quantité comparativement à celles produites par le composé **12**. Il est possible de différencier les deux produits par RMN ^1H puisque le produit linéaire exhibe un signal large centré vers 4.6 ppm alors que les produits cycliques absorbent au-delà de 5 ppm. L'analyse des produits par chromatographie d'exclusion stérique permet souvent d'observer cette distribution bimodale des oligomères.

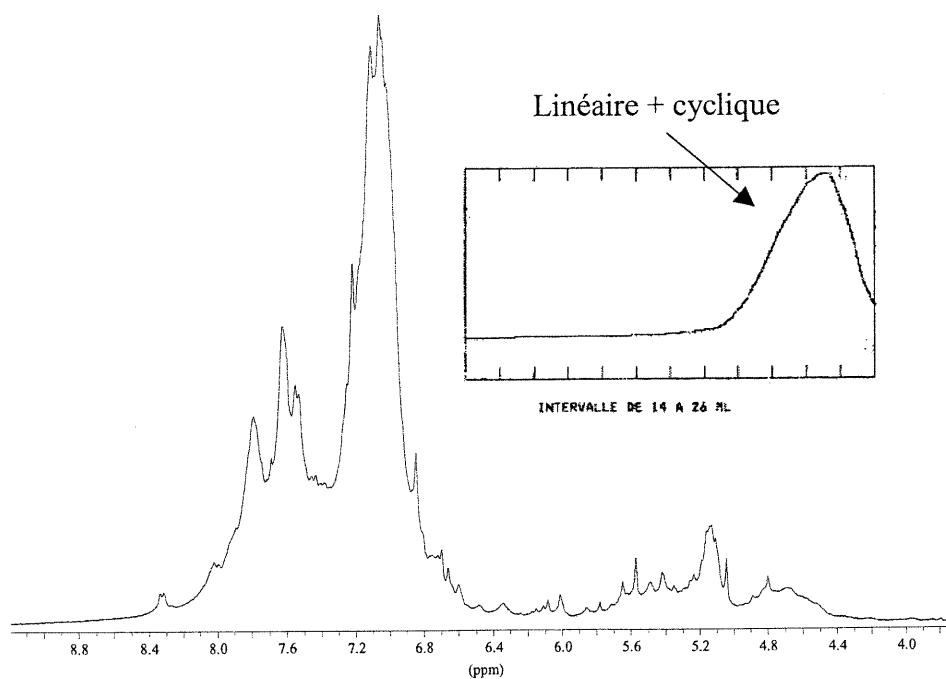


Figure 2.58 Spectre RMN ^1H et chromatogramme d'exclusion stérique du produit de déhydropolymérisation du phénylsilane catalysée par $\text{Ni}(\text{Imes})_2$.

La réaction du composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ avec le diphénylsilane (sans solvant) mène au dimère après quelques heures dans un rendement de ca. 40 % déterminé par RMN ^1H . Boudjouk *et al.* ont obtenu des résultats semblables avec la réaction de 100 équivalents de diphénylsilane avec un équivalent de nickel activé (NiI_2 + lithium + ultrasons) et d'un équivalent de triphénylphosphine à une température de 80 °C.²¹ Cependant, le mécanisme proposé pour la dimérisation du diphénylsilane avec le nickel activé implique l'addition oxydante de la liaison Si-H sur le nickel (0) et le couplage Si-Si par élimination réductrice bimoléculaire entre deux espèces Ni-silyle.

Considérant le succès du composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ dans la polymérisation du phénylsilane, d'autres espèces de nickel (0) ont été préparées dans le but d'étudier leur activité catalytique. Le composé précurseur $\text{Ni}(1,5\text{-cyclooctadiène})_2$ s'est montré très peu actif et l'espèce active décompose très rapidement (moins de 5 minutes) dans le phénylsilane pur. Les composés $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ et $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ ont été préparés et se sont également montrés actifs comme catalyseurs. Lorsque les composés $\text{Ni}(\text{phosphine})_4$ sont solubilisés dans le phénylsilane, un faible dégagement gazeux est observé. Le composé $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ possède une vitesse initiale très lente dans la polymérisation du phénylsilane. La cinétique de déhydrocouplage a été suivie par le dégagement d'hydrogène et moins de 1 mL de gaz a été libéré après 200 secondes ce qui est beaucoup plus lent que dans la cas du complexe $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ qui libère 21 mL d'hydrogène dans les mêmes conditions. La polymérisation avec les complexes $\text{Ni}(\text{phosphine})_4$ continue pendant plusieurs jours jusqu'à ce que le milieu réactionnel soit trop visqueux pour permettre l'évacuation du gaz entraînant la décomposition du catalyseur. Dans le cas du complexe $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, des oligomères possédant de deux à quatre unités monomériques sont détectés par RMN ^1H . Berris *et al.* ont observé une cinétique de polymérisation très lente lors de la polymérisation de l'hexylsilane avec le composé $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$. En effet, de courts oligomères sont formés après quelques jours.^{13, 18}

Le composé $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ a démontré une activité intéressante dans la polymérisation du phénylsilane mais l'activité du catalyseur est moindre que celle du composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$. Il est logique qu'un complexe à 14 électrons comme $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ soit plus actif que des complexes à 18 électrons tels que $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$.

Le composé $\text{Ni}(\text{dmphen})_2$ **17** comportant deux ligands 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (dmphen) s'est montré très actif dans la polymérisation du phénylsilane. Le composé peut être préparé par la substitution des ligands 1,5-cyclooctadiène par deux ligands dmphen. ⁷⁶

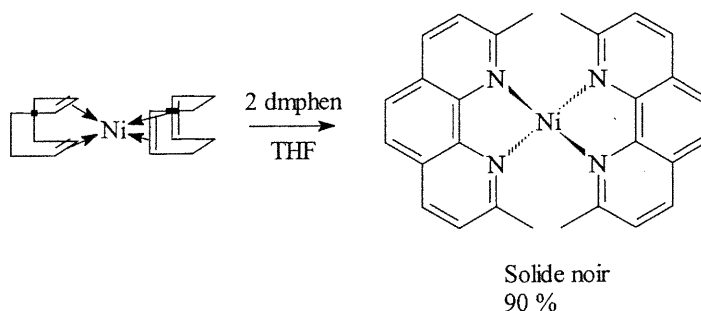


Figure 2.59 Préparation du composé $\text{Ni}(\text{dmphen})_2$ **17**.

Lors de l'ajout de 2.6 mL de phénylsilane à une solution de 10 mg de $\text{Ni}(\text{dmphen})_2$ dans 4 mL de benzène, une forte évolution de gaz a pu être observée. Aucun changement de couleur n'a été noté lors de la réaction. La réaction évolue normalement jusqu'à ce que le milieu réactionnel fige à cause d'une viscosité trop grande (5-10 heures). L'analyse des produits de polymérisation par RMN ^1H et chromatographie d'exclusion stérique montre que l'oligomère cyclique est formé majoritairement (figure 2.60). Les températures plus basses favorisent la formation du composé cyclique. Cela implique que l'étape de propagation est plus rapide que l'étape d'activation.

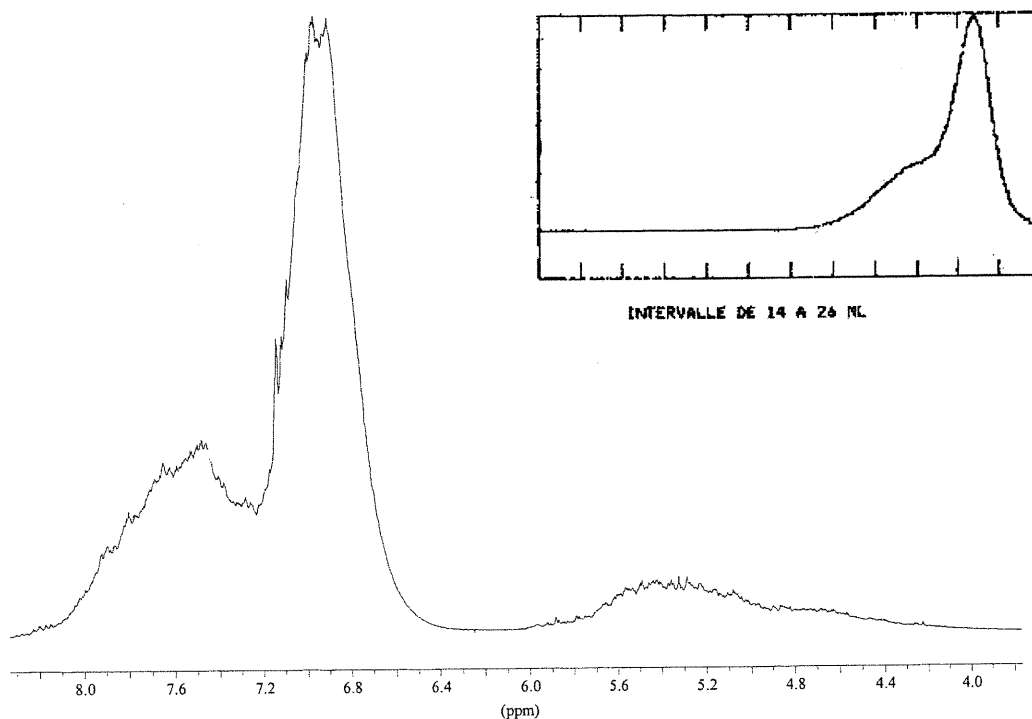


Figure 2.60 Spectre RMN ^1H et chromatogramme d'exclusion stérique du produit de déhydropolymérisation catalysée par $\text{Ni}(\text{dmphen})_2$.

La réaction du composé **17** avec le diphenylsilane mène à la dimérisation mais dans un très faible rendement (<10%). Le dimère peut être facilement identifié par RMN ^1H par le singulet à 5.47 ppm correspondant aux protons $\text{Ph}_2\text{HSi-SiHPh}_2$.

Le complexe $\text{Ni}(\text{dmphen})_2$ est un composé très actif dans la production de polyphénylsilanes cycliques. Ces derniers sont produits rapidement dans un bon rendement. Les oligomères cycliques pourraient être très intéressants comme substrats de départ dans la polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle (Ring Opening Metathesis Polymerization, ROMP).

Dans le but de comparer l'activité des catalyseurs dans la polymérisation des silanes, des mesures cinétiques ont été effectuées.

Tableau 2.22 Cinétique de déhydropolymérisation du phénylsilane à l'aide de complexes de nickel (0).

Catalyseur	$M_{\text{catalyseur}}$	$V_{\text{(toluène-phénylsilane)}}$	V_{H_2}	Vitesse initiale
Ni(Imes) ₂	11 mg	0.4 mL	50 mL	330 s ⁻¹
Ni(PPh ₃) ₄	18 mg	0.4 mL	< 1 mL	7 s ⁻¹
Ni(PMe ₃) ₄	6 mg	0.4 mL	21 mL	140 s ⁻¹

Volume d'hydrogène dégagé après 200 secondes dans un bain à ultrasons à T_p en utilisant un mélange 1:1 toluène-phénylsilane. La vitesse initiale est déterminée par le nombre de mmol d'hydrogène dégagé par seconde par mmol de catalyseur.

La cinétique de la réaction de polymérisation du phénylsilane avec le composé Ni(dmphen)₂ a été effectuée dans deux conditions différentes. La première est dans un mélange benzène-phénylsilane de 3:1 à 60 °C avec un ratio catalyseur-monomère de 1:1000. La vitesse initiale mesurée est de l'ordre de 200 s⁻¹. Cette valeur est plus petite que dans le cas du catalyseur Ni(Imes)₂ mais il faut mentionner que le catalyseur est très dilué et dans un ratio monomère-catalyseur 5 fois moindre. C'est donc un très bon résultat comparativement aux performances du complexe Ni(Imes)₂.

L'élaboration d'un catalyseur efficace a donc pris une tournure inattendue. Probablement qu'il serait plus rentable de développer un catalyseur de nickel (0) pouvant effectuer la déhydropolymérisation du phénylsilane. Si l'on se fie au cycle catalytique proposé, il serait logique de penser que l'étape limitante est la formation de l'espèce catalytique. La transition du composé de nickel (II) en nickel (0) serait l'étape lente ce qui appuierait le fait que le composé Ni(Imes)₂ est un meilleur catalyseur. Cependant, il demeure important d'apporter des évidences appuyant le mécanisme proposé.

Le mécanisme de polymérisation catalysé par $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ a été investigué par spectroscopie RMN. La réaction en tube RMN de $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ avec un excès de phénylsilane a montré l'évidence d'une liaison Ni-H après une semaine. En effet, un singulet a été détecté à -22 ppm en spectroscopie RMN ^1H dans le benzène- d_6 .

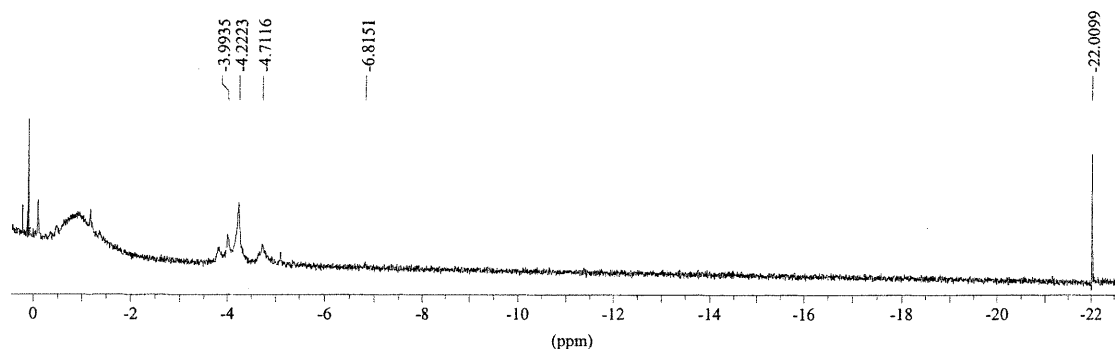


Figure 2.61 Spectre RMN ^1H du produit de réaction entre le composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ et un excès de phénylsilane après une semaine.

Le signal détecté à -22 ppm intègre fort probablement pour une espèce Ni-H. En général, les hydrures de nickel sont relativement rares puisque ce sont souvent des espèces très réactives. Dans le but d'appuyer l'hypothèse que le signal à -22 ppm est une espèce Ni-H, une solution de $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ dans le benzène- d_6 réagissant avec 4 équivalents de phénylsilane a été analysée par RMN ^1H . Le spectre montre bien le même signal à -22 ppm après un temps de réaction de 5 minutes.

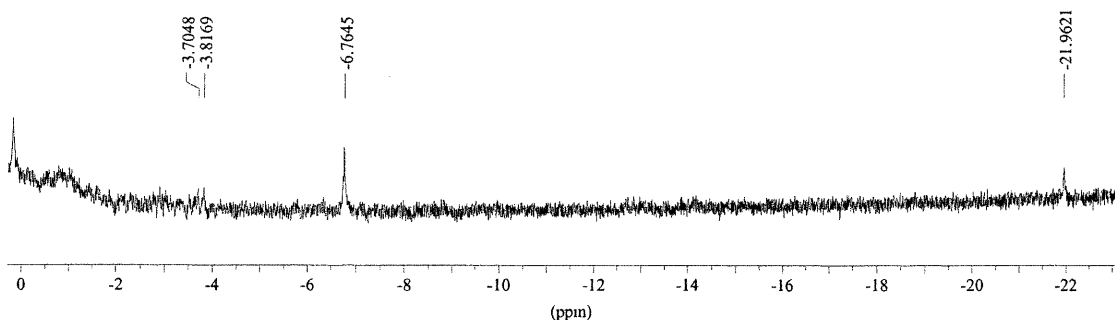


Figure 2.62 Spectre RMN ^1H du produit de réaction entre le composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ et 4 équivalents de phénylsilane après 5 minutes.

Pour faire la preuve que le signal à -22 ppm correspond bien à une espèce Ni-H, la réaction de $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ avec un équivalent de chlorure d'hydrogène anhydre (en solution dans le diéthyléther) a été tentée. La réaction a mené au produit d'addition oxydante $\text{Ni}(\text{Imes})_2(\text{H})(\text{Cl})$.

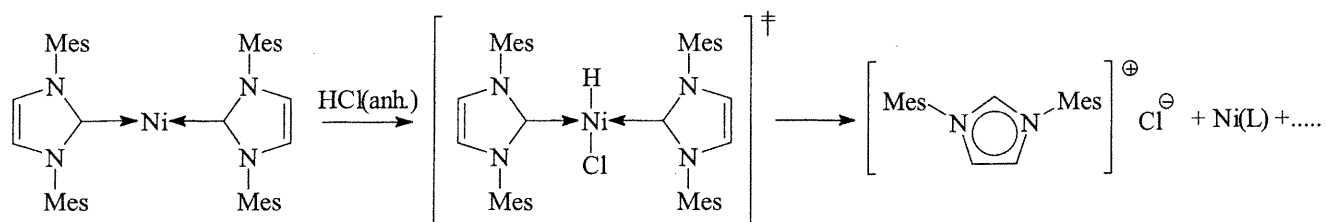


Figure 2.63 Réaction de $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ avec le chlorure d'hydrogène anhydre.

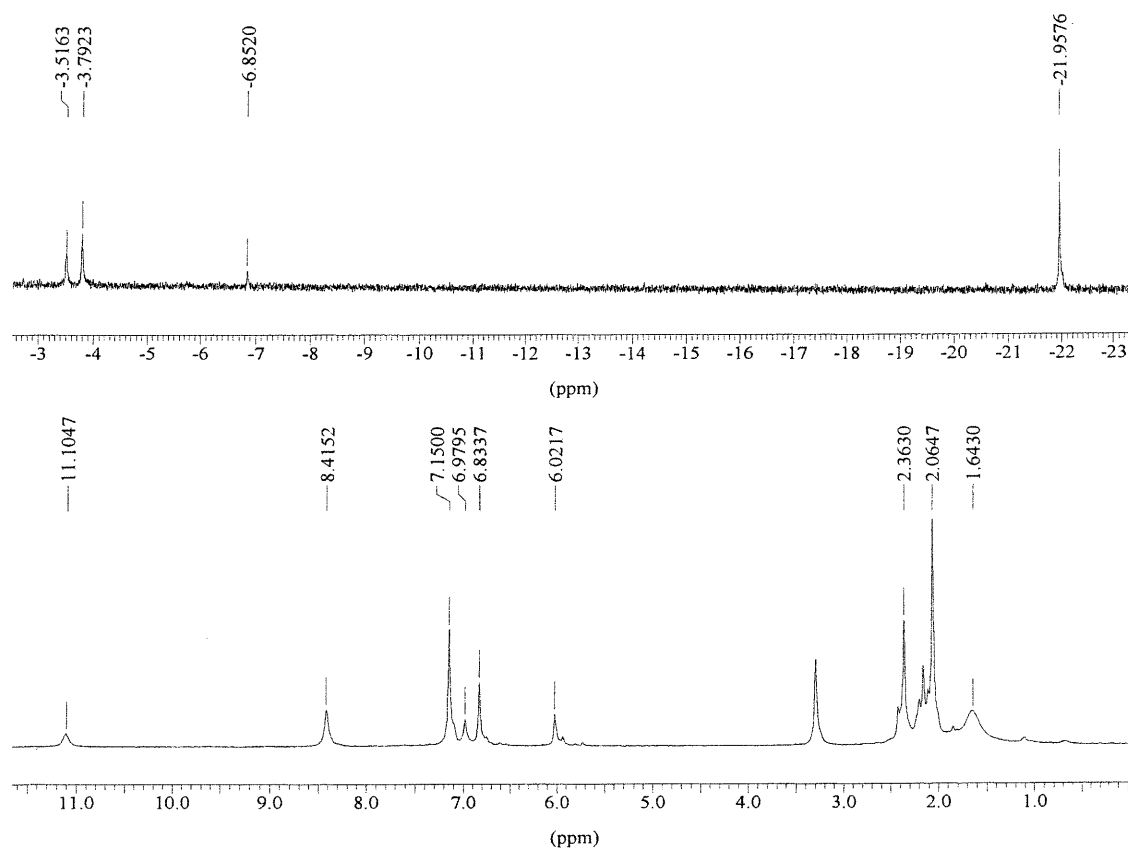


Figure 2.64 Spectres RMN ^1H du produit de réaction entre $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ et le chlorure d'hydrogène anhydre (échelle verticale arbitraire).

Un signal correspondant à l'hydrure est détecté à -22 ppm. Donc, il est démontré hors de tout doute que le signal détecté à -22 ppm lors de la réaction de $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ avec phénylsilane correspond bel et bien à une espèce Ni-H. De plus, il est intéressant de noter que la détection d'une espèce Ni-H confirme la possibilité d'addition oxydante de la liaison Si-H sur un complexe de nickel (0).

Il est important de noter que la réaction du composé **16** avec le chlorure d'hydrogène anhydre mène au composé d'addition oxydante mais le produit décompose en quelques minutes pour former le sel d'imidazolium et d'autres espèces. Le sel d'imidazolium est facilement détecté par la présence d'un signal à 11.1 ppm correspondant au proton acide du sel d'imidazolium. L'instabilité de composés de type $\text{Ni}(\text{carbène})(\text{X})(\text{H})$ et $\text{Ni}(\text{carbène})(\text{X})(\text{R})$ est souvent observée puisque le sel d'imidazolium est facilement formé par élimination réductrice. Par exemple, Cavell *et al.* ont tenté de préparer le composé $\text{Ni}(\text{tmiy})_2(\text{Me})(\text{I})$ par l'addition oxydante de l'iodométhane sur le composé $\text{Ni}(\text{tmiy})_2$ mais le produit décompose rapidement et ne peut être isolé. Même à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ le produit majoritaire demeure l'iodure de 1,2,3,4,5-pentaméthylimidazolium généré par l'élimination réductrice du composé d'addition.⁷⁷

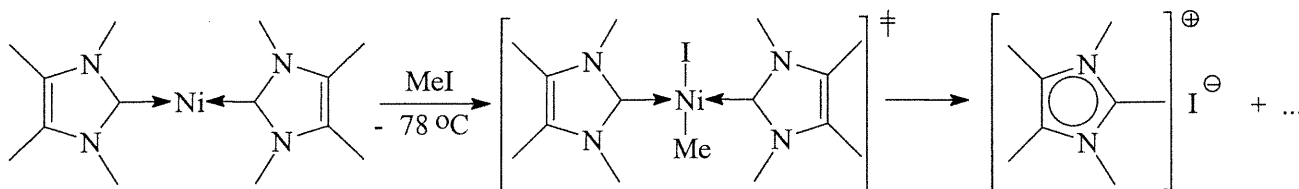


Figure 2.65 Réaction du complexe homoleptique $\text{Ni}(\text{tmiy})_2$ avec iodométhane et décomposition vers le sel d'imidazolium.

Les réactions en tube RMN de $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ avec 1, 1.5, 2, 3 et 4 équivalents de phénylsilane ont été effectuées dans l'espoir de détecter une espèce intermédiaire. Lorsque l'on observe les signaux RMN ^1H entre 0 et -10 ppm, il est possible de détecter des espèces différentes.

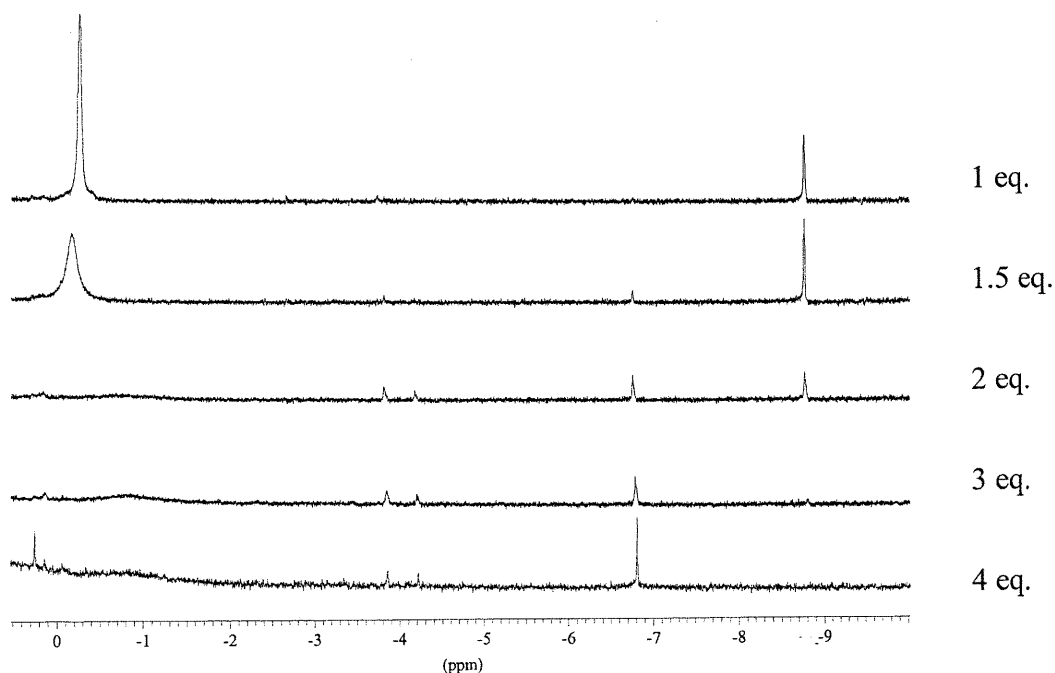


Figure 2.66 Représentation stratifiée des spectres RMN ^1H des produits de réaction entre le composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ et le phénylsilane.

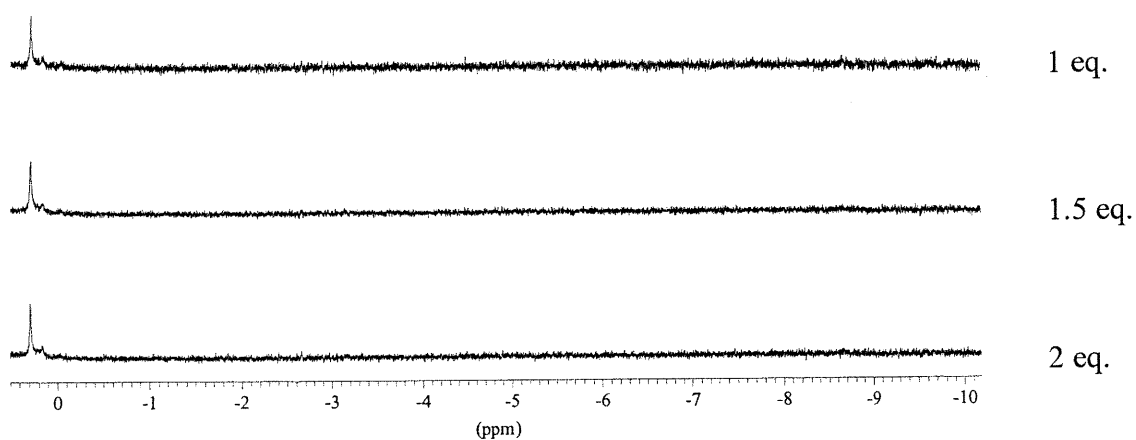


Figure 2.67 Représentation stratifiée des spectres RMN ^1H des produits de réaction entre le composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ et le phénylsilane- $\alpha,\alpha,\alpha\text{-d}_3$.

Les signaux présents entre 0 et -10 ppm ne correspondent pas à des espèces Ni-H puisque nous avons vu que ces hydrures émettent vers -20 ppm. Cependant, le signal à environ 0 ppm détecté lors de la réaction entre le composé **16** et environ un équivalent de PhSiH_3 semble intégrer pour un groupe Ni-SiH₂Ph. Cette attribution n'a pas été confirmée puisque l'espèce décompose très rapidement pour donner les produits de couplage.

La même expérience avec le phénylsilane deutérié (PhSiD_3) montre que ces espèces ne sont pas observables et que les signaux observés entre 0 et -10 ppm proviennent probablement de l'interaction du métal avec la liaison Si-H. Il s'agit probablement d'espèces Si-H agostiques.

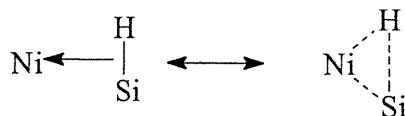


Figure 2.68 Représentation de la liaison Ni-Si-H agostique.

Les expériences d'addition oxydante sur le composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2$ montre que le cycle catalytique est probablement initié par l'addition oxydante d'une liaison Si-H sur le nickel (0). Cependant, la question demeure si cette espèce peut propager la polymérisation puisqu'une espèce détectée en RMN n'est pas nécessairement une espèce active.

Dans le but de d'explorer la réactivité des hydrures de nickel avec le phénylsilane, des composés contenant une liaison Ni-H ont été préparés. En premier lieu, le composé $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})(\text{Cl})$ **18** a été synthétisé par la réaction de transmétallation du complexe $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ avec le borohydruire de sodium dans l'éthanol 95 %.

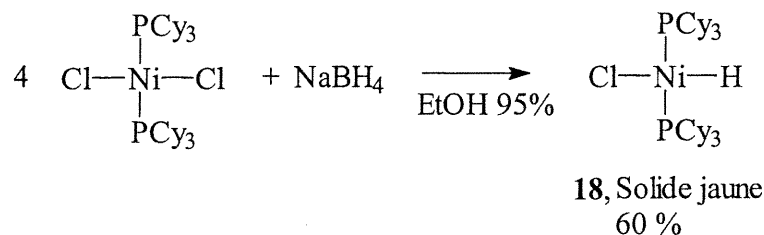


Figure 2.69 Préparation du composé $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})(\text{Cl})$, **18**.

Le composé **18** exhibe un triplet à -22 ppm en RMN ^1H correspondant à l'hydrure couplant à deux phosphines équivalentes. La constante de couplage $^2J_{\text{H-P}}$ est de 73 Hz. Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exhibe un doublet à 35.4 ppm possédant une constante de couplage $^2J_{\text{H-P}}$ de 62 Hz. La différence de 11 Hz entre les constantes de couplage $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ provient de la puissance de découplage non homogène appliquée lors de l'acquisition du spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Cette puissance de découplage est centrée selon le spectre RMN ^1H et possède une distribution gaussienne. Le découplage n'est pas aussi efficace pour l'hydrure absorbant à -22 ppm et ce dernier couple avec les phosphines.

La réaction du composé **18** avec le phénylsilane sans solvant montre un faible dégagement gazeux. Pour vérifier que ce soit bien l'hydrure qui réagisse avec la liaison Si-H, le phénylsilane α,α,α -tridéutérié a été préparé. L'analyse par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des produits de réaction entre le complexe $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})(\text{Cl})$ et le PhSiD_3 a montré l'apparition partielle du composé deutéré après 18 heures à la température ambiante ce qui implique qu'il y a une réaction catalytique entre l'hydrure de nickel et la liaison Si-D. Le composé $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{D})(\text{Cl})$ est facilement identifiable en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ par la présence d'un couplage $^2J_{\text{D-P}}$ de 10.9 Hz. Cette valeur est six fois plus faible que celle correspondant à un couplage $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ et concorde avec la théorie stipulant que le ratio $J_{\text{D-P}}/J_{\text{H-P}} \approx 6$.⁴² La préparation directe du complexe $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{D})(\text{Cl})$ par la réaction du $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ avec le borodéutère de sodium a mené au même produit tel qu'observé en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

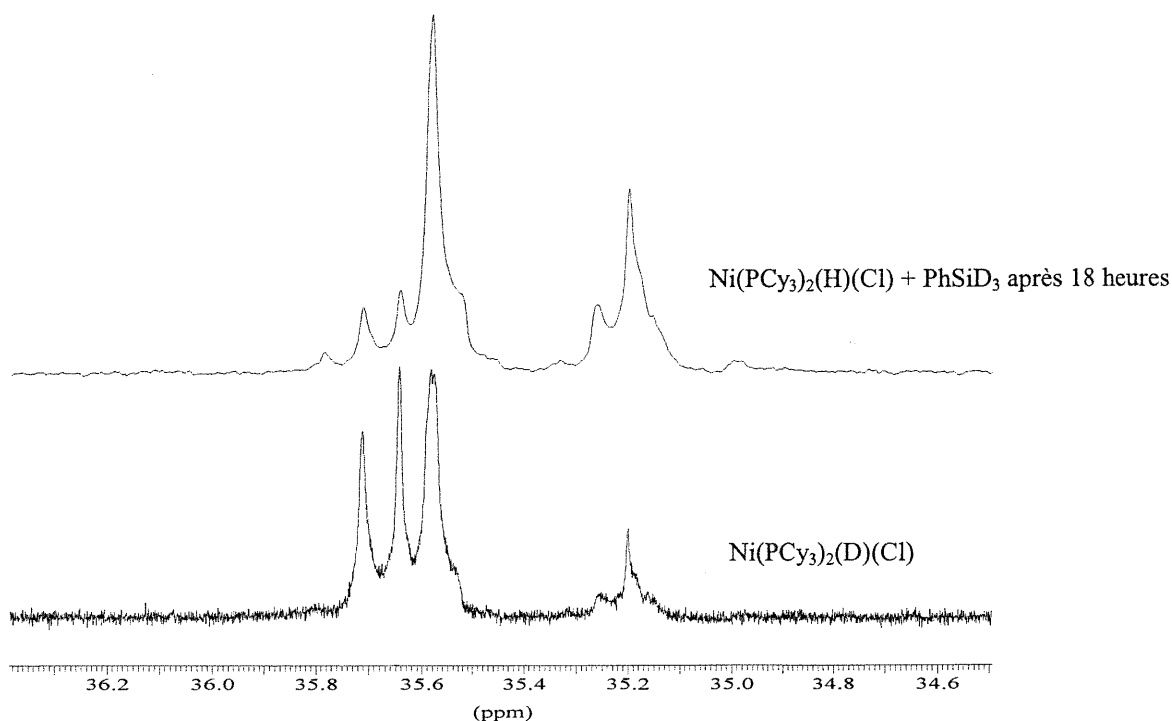


Figure 2.70 Réaction du composé $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})(\text{Cl})$ avec le PhSiD_3 et comparaison du spectre RMN ^1H avec celui du composé $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{D})(\text{Cl})$.

La réaction du composé $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})(\text{Cl})$ avec un excès de carbène Imes mène au produit de substitution $\text{Ni}(\text{Imes})(\text{PCy}_3)(\text{H})(\text{Cl})$ **19**. Ce dernier absorbe à -20 ppm en RMN ^1H sous la forme d'un doublet correspondant à l'hydrure couplant avec une seule phosphine. Le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre un doublet à 40.8 ppm possédant une constante de couplage $^2J_{\text{H-P}}$ de 75 Hz. La valeur à plus bas champ de la phosphine dans le composé $\text{Ni}(\text{Imes})(\text{PCy}_3)(\text{H})(\text{Cl})$ est probablement causé par l'acidité π du carbène Imes.

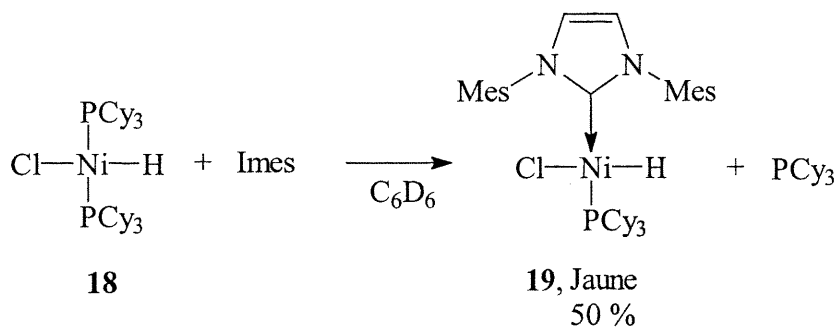


Figure 2.71 Réactivité du composé $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})(\text{Cl})$ avec le carbène Imes.

Ce composé est très intéressant puisqu'il comporte en même temps un ligand carbène, un chlorure et un hydruure. Normalement, un composé de la sorte devrait décomposer en chlorure d'imidazolium et réduire le métal à une espèce de nickel (0). La cause de cette stabilité inusitée est inconnue.

Il est intrigant qu'une seule phosphine soit substituée même si un excès de carbène est employé. Il fut démontré par Grubbs *et al.* qu'une phosphine en position trans par rapport à un carbène est moins labile que si celle-ci est trans à une autre phosphine. Il est donc probable que la substitution de la phosphine du composé $\text{Ni}(\text{Imes})(\text{PCy}_3)_2(\text{H})(\text{Cl})$ soit beaucoup plus difficile.⁷⁸

Les réactions des composés **18** et **19** avec le phénylsilane ont été effectuées. Il a été observé que ces espèces sont actives dans l'oligomérisation du phénylsilane. Cependant, les réactions sont lentes à la température de la pièce et nécessitent le monomère comme solvant réactionnel. La dilution du monomère a un effet dramatique sur la vitesse de la polymérisation donc il est préférable de ne pas utiliser de solvants. Il est probable que la réaction soit lente à cause de la présence du chlorure en position trans de l'hydruure. Le chlorure a une influence trans très faible ce qui rend la liaison Ni-H très énergétique. Dans le cas du cycle catalytique proposé, l'espèce $\text{Ni}(\text{Imes})_2(\text{H})(\text{phénylsilyle})$ possède un groupe silyle qui a une influence trans comparable à celle de l'hydruure ce qui devrait affaiblir considérablement la liaison trans Ni-H. Il serait donc logique d'observer une réactivité accrue dans le cas du composé $\text{Ni}(\text{Imes})_2(\text{H})(\text{phénylsilyle})$.

À la lumière des résultats obtenus dans l'investigation du mécanisme réactionnel de polymérisation du phénylsilane, il serait intéressant d'apporter des modifications au catalyseur pour obtenir une réactivité plus élevée. Il a été possible d'observer que les espèces de nickel (0) ont une période d'activation beaucoup plus courte que les composés de nickel (II). Pourtant, le composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{Me})$ a démontré une vitesse initiale intéressante dans le déhydropolymérisation du phénylsilane. En changeant le ligand triméthylphosphine par un autre ligand d'une capacité de donation électronique

semblable ou meilleure, il serait possible d'obtenir de nouveaux systèmes catalytiques dont la période d'initiation est encore plus courte. En effet, un ligand possédant une capacité de donation électronique supérieure enrichirait le métal et favoriserait l'activation de la liaison Ni-Me. De plus, l'encombrement stérique devrait être moins important que dans les cas de Imes et Ipr pour favoriser l'approche du monomère vers le métal.

Suivant ces indications, le ligand silylène a été considéré comme ligand alternatif aux carbènes N-hétérocycliques. La liaison Ni-Si étant plus longue, il serait possible d'obtenir des composés moins encombrés. De plus, le silylène possède une capacité de donation similaire aux carbènes.

2.5 Les composés nickel-silylène

Dans le but d'explorer la chimie de coordination des ligands silylènes avec le nickel, un ligand silylène a été préparé soit le 1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazasilol-2-ylidène. La réaction du ligand avec des complexes cyclopentadiényle et indényle de nickel a été tentée.

Synthèse du ligand silylène

Un ligand silylène a été préparé selon la procédure élaborée par West *et al.*⁵¹ Le ligand est préparé par la réduction du composé 1,3-di-*tert*-butyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopentène avec un léger excès de potassium.

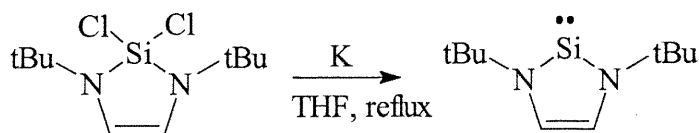


Figure 2.72 Préparation du silylène 1,3-di-*tert*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazasilol-2-ylidène.

Le silylène est obtenu sous la forme d'un solide incolore soluble dans les alcanes, les éthers et les solvants aromatiques. Ce silylène est extrêmement sensible à l'air et doit donc être conservé dans une boîte à gants. Le composé est néanmoins stable à la température ambiante et ne nécessite pas d'entreposage à basse température. Il peut être recristallisé par refroidissement d'une solution saturée dans l'hexane. Le composé est caractérisable par RMN ^1H et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ dans le benzène- d_6 . Les groupements *tert*-butyles absorbent à 1.40 ppm en RMN ^1H et le silylène peut être détecté à 78 ppm en RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$.

La pureté du précurseur dichlorosilyle est cruciale avant de procéder à l'étape de la réduction puisqu'il est virtuellement impossible de séparer l'espèce diazabutadiène, possiblement présente dans le composé dichlorosilyle, et le silylène produit après la réaction. Il est pratique de déterminer la proportion des espèces par RMN ^1H puisque les protons vinyliques sont bien résolus pour chaque espèce et peuvent être facilement intégrables. Les protons vinyliques des composés diazabutadiène, silylène et dichlorosilyle absorbent à 8.06, 6.74 et 5.74 ppm respectivement (C_6D_6).

Réaction avec $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$, **1**

La réaction du composé $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$ **1** avec 1.5 équivalents du silylène ne mène pas au produit de substitution attendu. Le spectre RMN ^1H montre plutôt un seul produit formé qui semble être le produit d'insertion du silylène dans la liaison Ni-Cl. La solution tourne du rouge au violet très foncé quelques secondes après l'addition du silylène à la solution du composé **1**.

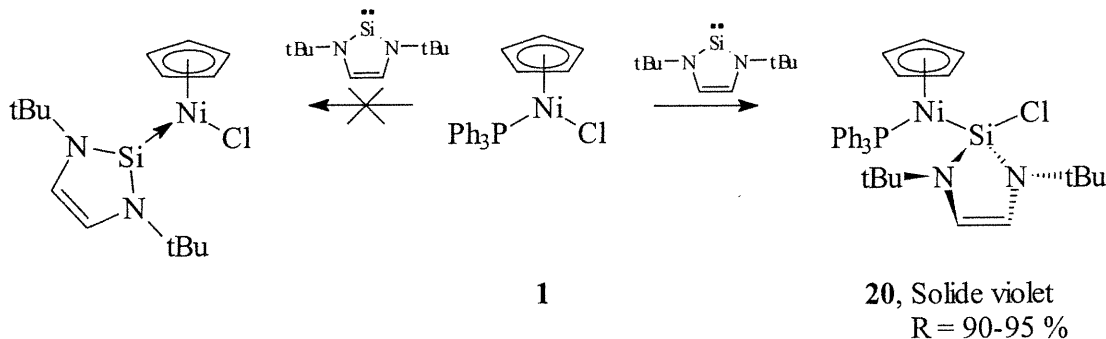


Figure 2.73 Réaction du silylène avec le composé $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$, **1**.

Le composé est isolé comme un solide violet foncé dans un rendement élevé. La raison pourquoi la préparation du composé **20** nécessite 1.5 équivalents de silylène demeure inconnue. Aucune espèce dichlorosilyle n'a été détectée en RMN ^1H et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ donc il est peu probable qu'une espèce de nickel (0) ait été formée par réduction du nickel (II). En effet, Lappert *et al.* ont observé que la réaction du silylène avec le composé $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ mène à la réduction du métal et à la formation de l'espèce dichlorosilyle (figure 1.27).⁵²

Le complexe a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$. Le spectre ^1H (C_6D_6) montre un singulet intégrant pour les cinq protons cyclopentadiényles à 5.27 ppm soit dans la région attendue pour ce type de proton. Les groupements *tert*-butyles et les protons vinyliques peuvent être détectés à 1.37 ppm et 5.89 ppm respectivement. Le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ exhibe des signaux à 116.4 ppm (C_{vinyle}) et à 95.9 ppm (Cp) soit dans les régions attendues pour ces groupements. L'attribution des signaux a été confirmée par spectroscopie RMN HMQC ^1H - ^{13}C . Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exhibe un singulet à 39 ppm sans montrer ni phosphine libre, ni aucune autre espèce phosphorée. Étant donné que le ligand silyle est semblable aux ligands alkyles, il est normal d'observer le déplacement chimique du ^{31}P dans cette région. Par exemple, les composés $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{méthyle})$ et $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{éthyle})$ absorbent respectivement à 48 ppm et 42 ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Un spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à haute résolution a été acquis dans le but de détecter des signaux satellites provenant du couplage ^{31}P - ^{29}Si . En effet, il est possible d'observer de tels satellites avec une constante de couplage de 41 Hz.

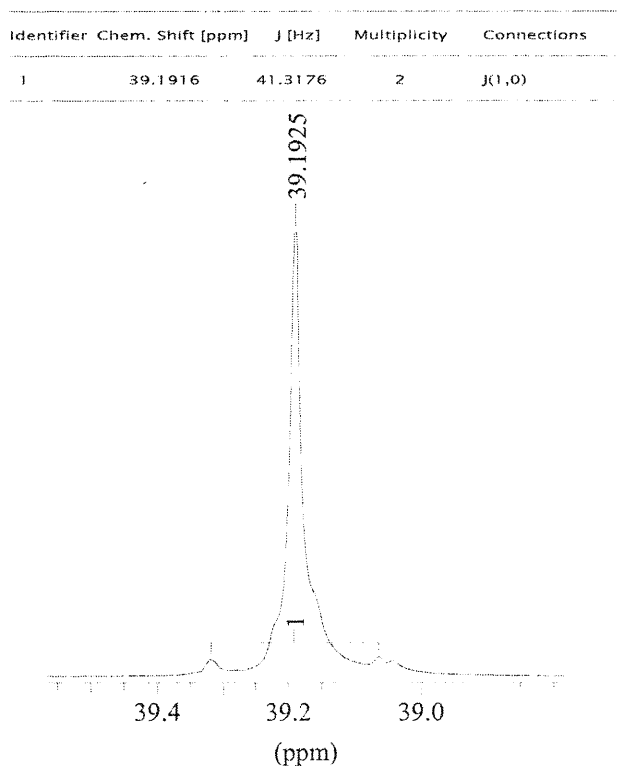


Figure 2.74 Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du composé $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{silyle})$, 20.

Le spectre RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ est beaucoup plus informatif. Il est possible de détecter une espèce silyle à -18 ppm sous l'aspect d'un doublet dont la constante de couplage est de 41 Hz.

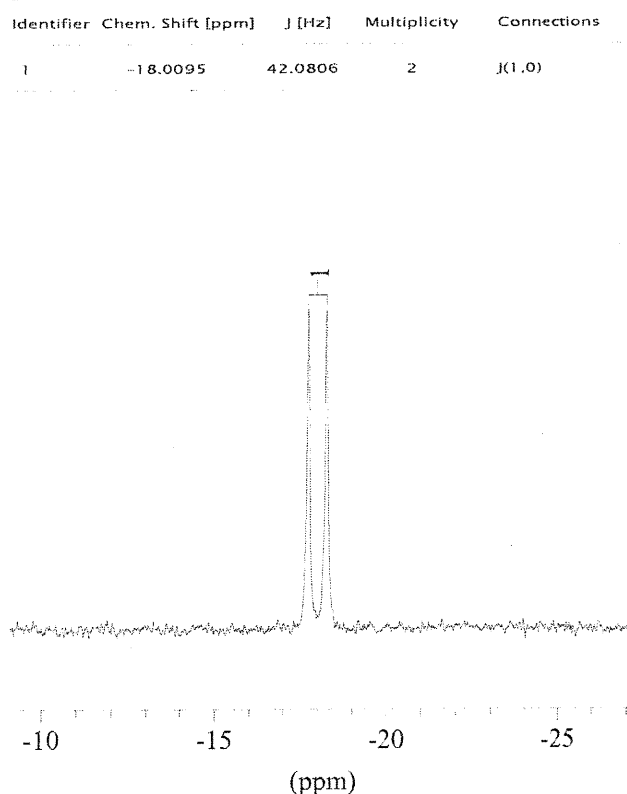


Figure 2.75 Spectre RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ du composé $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{silyle})$, 20.

Ce couplage s'effectue fort probablement entre le silicium et un phosphore situé une liaison plus loin. Tanaka *et al.* ont rapporté une valeur de couplage semblable pour un composé $\text{Ni}(\text{disilylphényl})_2(\text{depe})$ contenant des liaisons *cis* P-Ni-Si dont les constantes de couplage mesurées sont de ca. 20 et 16 Hz.⁷⁹ Une constante de couplage $^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}$ de 40 Hz a été également observée pour un complexe de *o*-bis(dimethylsilyl)carborane de nickel (II) contenant deux liaisons *trans* Si-Ni-P (figure 2.76).⁸⁰

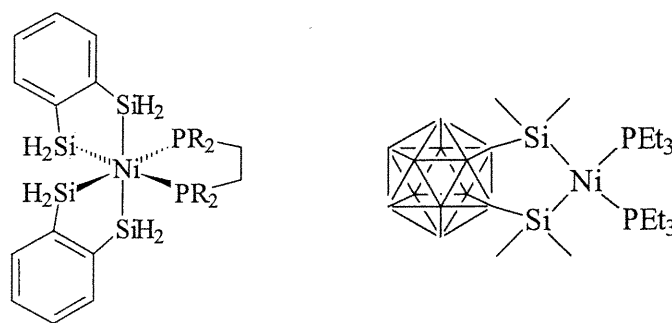


Figure 2.76 Composés nickel-silyle de a) Tanaka *et al.* b) Kang *et al.*

Il est intéressant de comparer la valeur de déplacement chimique $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ du composé **20** avec les valeurs obtenues pour les espèces silylène libre et dichlorosilylène. Ces dernières absorbent des signaux ^{29}Si à 78 et -41 ppm respectivement. Il est donc fort probable que l'espèce observée à -18 ppm soit un ligand silylène coordonné à un nickel (II). Il est également intéressant de noter que le déplacement chimique du silylène coordonné a tendance à se situer à plus bas champ que celui du silylène libre. Par exemple, les composés $\text{W}(\text{CO})_3(\text{silylène})_2$ et $\text{Ni}(\text{silylène})_3$ absorbent en RMN ^{29}Si à 137 et 110 ppm respectivement.⁵³ Étrangement, le comportement opposé est observé avec les carbènes qui exhibent des déplacements chimiques à plus haut champ en RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ lorsqu'ils sont complexés comparativement au ligand non-coordonné. La raison de cette différence est inconnue et est probablement complexe puisqu'il est difficile de prédire le comportement de noyaux tels que ^{13}C et ^{29}Si en spectroscopie RMN.

L'analyse élémentaire du composé n'a pas donné les résultats attendus probablement à cause de la grande sensibilité à l'oxygène et à l'humidité du composé. L'analyse du produit par spectrométrie de masse a également échoué pour des raisons similaires. Il aurait été intéressant d'obtenir des cristaux adéquats pour l'analyse par diffraction des rayons-X mais le composé est très difficile à recristalliser. Le produit a tendance à précipiter sous forme d'une poudre plutôt que de former des cristaux uniques de tailles adéquates à l'expérience de diffraction. Il serait probablement possible d'obtenir de bons cristaux puisque le composé est très peu soluble dans les alcanes et très soluble dans les solvants aromatiques et les éthers.

Réaction avec (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl), **2**

La réaction du ligand silylène avec le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) **2** n'a pas donné un résultat aussi simple que dans le cas du composé cyclopentadiényle. Lorsque le composé **2** et le silylène sont mélangés dans un minimum de benzène-d₆, la solution tourne au noir graduellement. Lorsque la solution est analysée par RMN, il semble que plusieurs produits soient formés dont un produit d'insertion (figure 2.77).

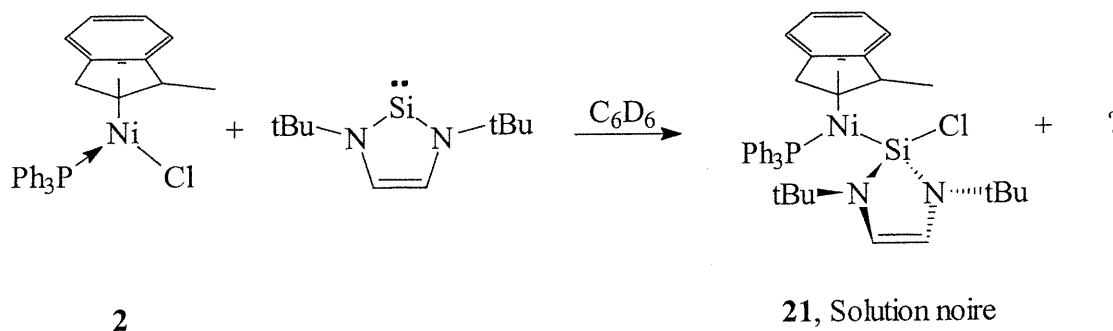


Figure 2.77 Réaction du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) avec le silylène.

Les produits de cette réaction sont très solubles et ne peuvent pas être purifiés par cristallisation. Les produits n'ont donc pas été isolés et caractérisés complètement. L'analyse de la solution par RMN ³¹P{¹H} et ²⁹Si{¹H} montre clairement que le produit d'insertion est formé. Cependant, un signal à 111 ppm en RMN ²⁹Si{¹H} désigne probablement un produit de substitution de la phosphine puisqu'un signal correspondant à la phosphine libre est également observé dans le spectre RMN ³¹P{¹H}.

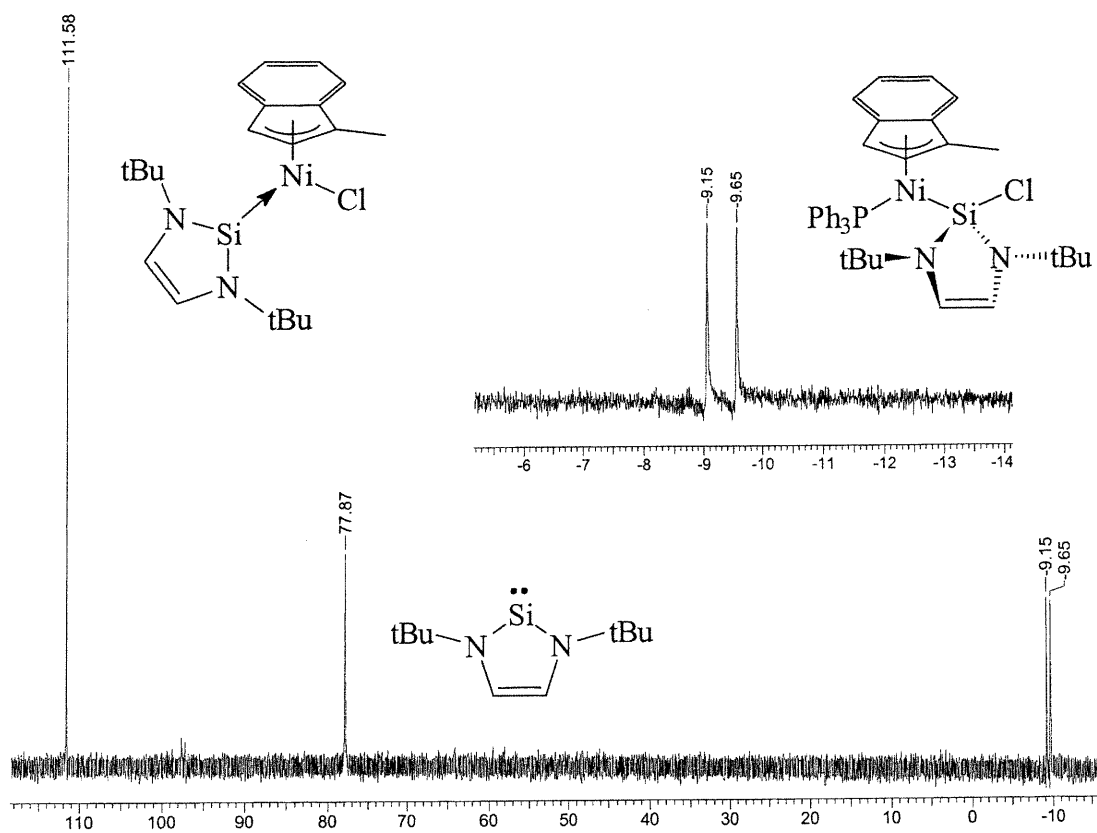


Figure 2.78 Spectre RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ des produits de réaction entre le composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$ et le silylène.

Le doublet observé à -9.35 ppm possède une constante de couplage de 42 Hz semblable à celle mesurée pour le composé cyclopentadiényle. Il est donc possible d'observer le même squelette P-Ni-Si pour les deux composés.

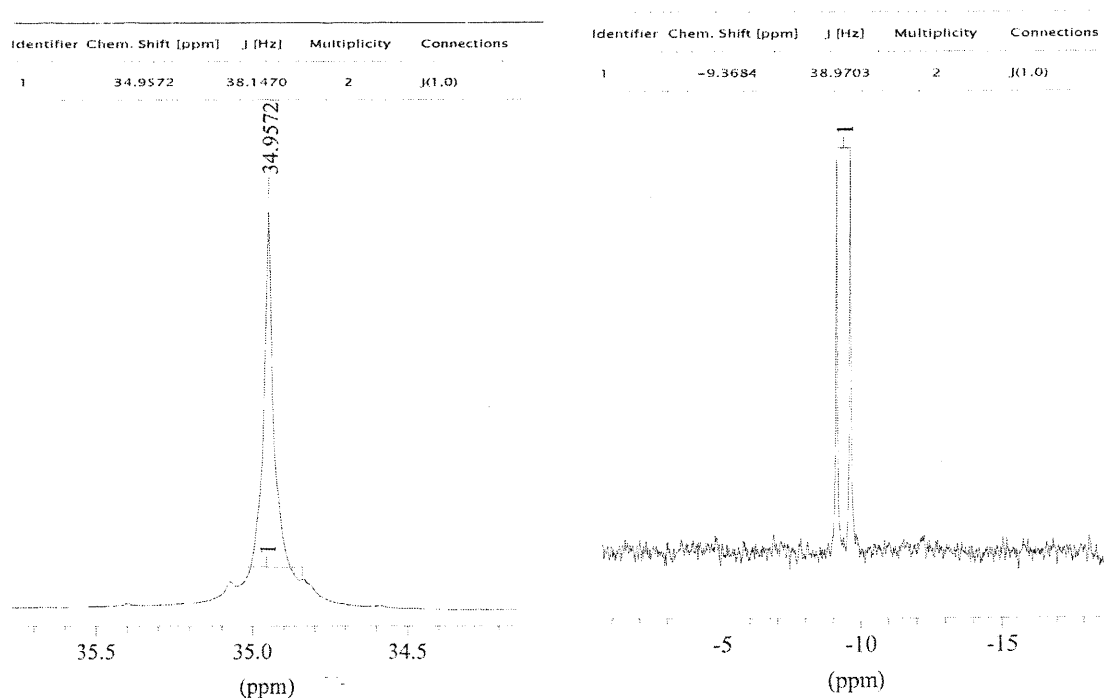


Figure 2.79 Spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(silyle)

Il est également possible d'observer les mêmes signaux satellites correspondant au couplage ^{31}P - ^{29}Si dans un spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à haute résolution. La constante de couplage est identique dans les deux spectres ce qui indique que le couplage s'effectue entre le phosphore et le silicium. La valeur à haut champ de l'espèce de silicium concorde avec la nature silyle probablement issue de l'insertion du silylène dans la liaison Ni-Cl comme dans le cas du composé **20**.

Aucun spectre RMN ^1H bien défini n'a pu être acquis puisqu'aucun produit unique n'a pu être isolé. La figure 2.80 montre le spectre RMN ^1H obtenu à partir du mélange. La région des méthyles montre bien la multiplicité des produits.

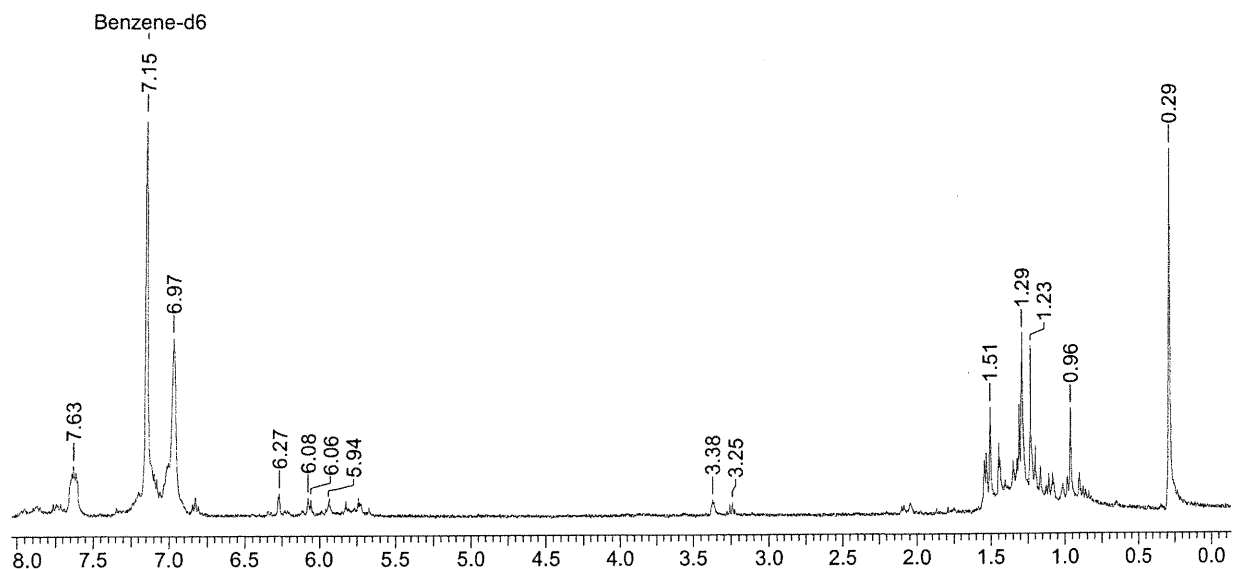


Figure 2.80 Spectres RMN ^1H de la réaction du composé $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$ **2** avec le silylène

Réaction du silylène avec d'autres composés de nickel

Étant un ligand découvert récemment, l'exploration de la chimie du silylène offre une occasion importante d'investiguer les différences entre les carbènes et les silylènes au point de vue de leur réactivité. Par exemple, il serait très intéressant de préparer un composé comportant à la fois le ligand carbène et le ligand silylène. Pour ce faire, la réaction entre le composé $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{Imes})(\text{Cl})$ **3** et le silylène a été effectuée dans le benzène- d_6 . Aucun produit d'insertion dans la liaison Ni-Cl n'a été observé. La taille importante du ligand Imes doit empêcher la substitution de se produire. En effet, lorsque l'on effectue la réaction du composé $(\text{Cp})\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{silylène})$ **20** avec le ligand Imes, aucun produit n'est observé. Pourtant le ligand carbène est un meilleur donneur que la

triphénylphosphine donc l'absence de réactivité est fort probablement due à l'encombrement stérique autour du métal.

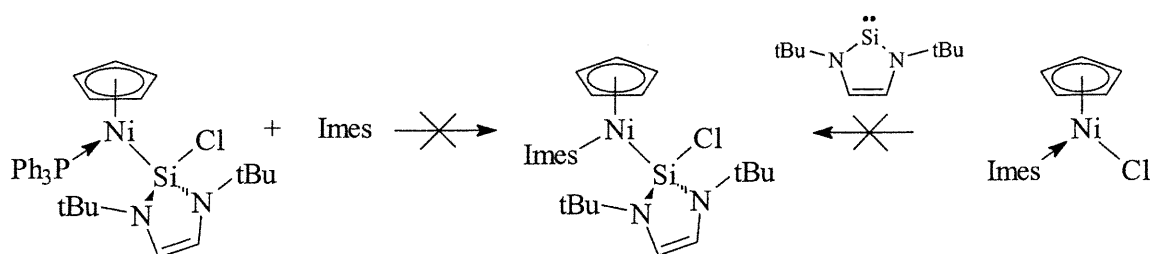


Figure 2.81 Tentatives de préparation d'un composé (Cp)Ni(carbène)(silyle)

Le composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl) **3** n'a démontré aucune réactivité avec le silylène ce qui n'est pas surprenant du fait que le ligand 1-Me-indényle est encore plus encombrant que le ligand Cp.

Le composé (Cp)Ni(PPh₃)(silyle) **20** n'a pas démontré de réactivité avec un équivalent supplémentaire de silylène pour former le composé (Cp)Ni(silylène)(silyle). Le manque de réactivité est plutôt évident puisqu'il faut un excès de silylène pour que la synthèse du composé **20** soit complète. Et pourtant, cet excès ne réagit pas avec le produit final pour former le produit de substitution.

Le composé (Cp)Ni(PPh₃)(silyle) **20** n'a démontré aucune réactivité avec le phénylsilane même après 24 heures. Cependant, lorsque l'on mélange le (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) **2**, le silylène et le phénylsilane, une forte évolution gazeuse peut être observée. Étant donné la multiplicité des produits lors du mélange du composé de nickel avec le silylène, il est difficile d'identifier l'espèce active. Probablement que l'espèce Ni-silyle réagit pour donner l'élimination réductrice d'une espèce silylindène et d'une espèce de nickel (0) très active dans la déhydropolymérisation du phénylsilane. Ces allégations demandent une investigation plus profonde passant bien sûr par l'isolation du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(silyle).

La réaction du silylène avec des composés comprenant une liaison Ni-CH₃ a été tentée dans le but de préparer un composé d'insertion dans la liaison Ni-CH₃ ou de substitution de la phosphine. Le silylène n'a pas démontré de réactivité avec les composés (Cp)Ni(PPh₃)(Me) et (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Me).

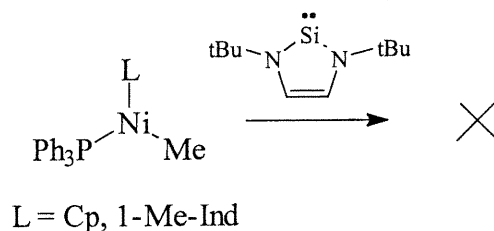


Figure 2.82 Réaction du silylène avec des composés nickel-phosphine-méthyle.

Ces résultats sont doublement intéressants dans le sens que le silylène n'insère pas dans la liaison nickel-alkyle et ne substitue pas le ligand triphénylphosphine et ce, même pour le composé cyclopentadiényle. L'insertion du silylène dans la liaison métal-alkyle aurait pu être à prévoir à en croire les travaux de Jutzi *et al.*⁸¹ En effet, ces derniers ont effectué la réaction des composés M(Cp)₂H₂ (M = W, Mo) avec le même silylène que celui ci-haut utilisé. Les composés d'insertion dans la liaison M-H ont été isolés et caractérisés ce qui montre que de tels complexes peuvent exister. Dans ce dernier, l'encombrement stérique n'est donc pas la cause de l'absence de réactivité du silylène dans la substitution des phosphines. Le silylène serait donc un ligand plus faible que la triphénylphosphine ! Si tel est le cas, alors le signal observé en RMN ²⁹Si à 111 ppm lors de la réaction du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) **2** avec le silylène ne correspondrait pas au composé de substitution. Il s'agirait probablement d'une espèce provenant d'une réaction secondaire.

Néanmoins, les silylènes N-hétérocycliques exhibent une chimie étonnamment différente de ses homologues carbènes. Des développements très intéressants sont à prévoir dans ce domaine. L'obtention de la structure moléculaire du composé (Cp)Ni(PPh₃)(silyle) permettrait de poser un jalon important dans l'isolation de composés nickel-silyle.

2.6 Conclusion

La synthèse et la caractérisation de composés indényles et cyclopentadiényles de nickel (II) comportant des ligands carbènes et chlorures ont été effectuées. Ces composés ont exhibé des propriétés structurales très intéressantes. La capacité de donation électronique supérieure du carbène par rapport aux phosphines a été démontrée et concorde avec des observations similaires publiées indépendamment. Cette capacité de donation a été évaluée en mesurant le degré d'haptacité du ligand indényle qui tend à se rapprocher d'une coordination trihapto lorsque le métal est riche en électrons. Le ligand indényle dans les complexes nickel-carbène a exhibé un degré de coordination trihapto plus marqué que dans le cas des composés hétéroleptiques de nickel-indényle antérieurement caractérisés. Pour la plupart, les composés synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie RMN multinucléaire, spectrométrie de masse, analyse élémentaire et diffraction des rayons-X.

La réaction des composés de type (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Cl) avec des réactifs de Grignard ont mené à l'élaboration de composés de type (1-Me-Ind)Ni(carbène)(alkyle). Le composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me) a été caractérisé par diffraction des rayons-X ce qui en fait un des premiers composés métal-imidazol-2-ylidène-alkyle dont la structure a été établie. De plus, ce composé est un rare exemple d'un centre de nickel (II) lié uniquement à des carbones. D'autres complexes alkyles du nickel (II) ont été préparés avec des ligands carbènes différents.

La réactivité des composés alkyles avec le phénylsilane a été explorée. L'isolation de ces composés et leur activité dans la déhydropolymérisation catalytique du phénylsilane ont démontré qu'il est possible d'élaborer un complexe de nickel (II) capable d'initier la polymérisation du phénylsilane en l'absence d'un co-catalyseur. Cependant, les composés (1-Me-Ind)Ni(carbène)(Me) ont démontré une réactivité moindre envers le phénylsilane comparativement au composé (1-Me-Ind)Ni(PMe₃)(Me). Cela semble causé par l'encombrement stérique plus important des ligands imidazol-2-ylidènes comportant des substituants volumineux comme le mésityle ou le 2,6-

diisopropylphényle puisque le carbène est un donneur électronique légèrement supérieur à la triméthylphosphine.

La présence d'un ligand carbène sur des composés de type (cyclopentadiényle)Ni(carbène)(méthyle) n'a pas permis d'obtenir des composés actifs dans la polymérisation catalytique du phénylsilane. Cela concorde avec le fait que l'initiation débute avec l'approche et la coordination d'une liaison Si-H vers le métal dans un complexe possédant 16 électrons. Dans les complexes à 18 électrons, comme ceux du type (cyclopentadiényle)Ni(L)(R), l'approche du métal par une liaison Si-H est défavorisée à moins qu'un ligand puisse libérer un espace de coordination ce qui est très difficile avec des ligands tels que les carbènes qui sont des ligands très peu ou pas labiles.

Des études mécanistiques ont apportés des indices sur la possibilité qu'une espèce de nickel (0) soit impliquée dans le processus de polymérisation des silanes. Il a été démontré que l'addition oxydante des liaisons Si-H du phénylsilane peut s'effectuer sur des espèces de nickel (0) et peut initier la déhydropolymérisation du phénylsilane. En effet, le composé Ni(Imes)₂ réagit avec un équivalent de phénylsilane pour donner le composé d'addition Ni(Imes)₂(H)(SiH₂Ph) détecté par RMN ¹H. La détection de cette espèce nickel-hydrure est une preuve importante dans le mécanisme proposé pour la polymérisation du phénylsilane puisque l'espèce hydrure y occupe une place importante. De plus, il a été démontré que les composés nickel-hydrure peuvent réagir avec les silanes pour entretenir la polymérisation. Le composé Ni(PCy₃)₂(H)(Cl) réagit avec le phénylsilane deutéré pour donner des oligomères de phénylsilane et un produit nickel-deutérure détecté en RMN ³¹P {¹H}.

Dans le but d'évaluer quantitativement l'activité des catalyseurs produits, des mesures cinétiques ont été effectuées pour quantifier la vitesse initiale de polymérisation du phénylsilane. Il fut observé que les composés de nickel (0) peuvent être plus actifs dans la déhydropolymérisation catalytique du phénylsilane que ceux du nickel (II). Cette observation a de très importantes conséquences sur l'orientation des travaux futurs. En effet, il serait plus judicieux de concentrer des efforts sur le développement d'un

complexe de nickel (0) pour catalyser la polymérisation des silanes plutôt que sur un complexe de nickel (II). La période d'activation d'un complexe de nickel (II) pour créer une espèce de nickel (0) active semble être l'étape la plus lente du processus réactionnel. En initiant la polymérisation directement avec un complexe de nickel (0), la réaction pourrait être grandement accélérée. De plus, la préparation des composés de nickel (0) est généralement beaucoup moins laborieuse que la synthèse des composés (1-méthyl-indényl)Ni(carbène)(Cl) qui comporte au minimum 9 étapes synthétiques. D'ailleurs, la sensibilité à l'air et à l'eau des complexes de nickel (II) préparés ne donne pas vraiment un avantage indiscutable à ces derniers.

L'exploration de la chimie du ligand silylène avec les composés de nickel (II) a montré que ce ligand possède une réactivité surprenante et très différente de son homologue carbène. L'isolation d'un composé nickel-silyle stable est sans aucun doute l'aboutissement de ce travail qui possède le plus grand potentiel pour les travaux futurs. En effet, les espèces nickel-silyles sont très rares et par conséquent leur réactivité n'a pas été explorée en profondeur. Dans le cadre de ce projet, la réactivité de tels complexes n'a pas été investiguée suffisamment faute de temps. La préparation d'autres complexes nickel-silyle et l'étude de leur réactivité est donc une priorité pour les futurs travaux. De plus, il semble exister une filière intéressante dans l'élaboration d'un composé nickel-silyle pour initier directement la polymérisation des silanes. La réaction du composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) avec le silylène et le phénylsilane a démontré une réactivité encourageante. Il serait très intéressant d'en identifier l'espèce active.

La poursuite du projet d'élaboration d'un catalyseur efficace pour le déhydrocouplage des silanes semble bien démarré mais il existe un problème inhérent à la nature du monomère qu'il est important de régler. Lorsque des polymères d'environ cinq ou six unités commencent à être formés, la viscosité du milieu réactionnel augmente considérablement. L'hydrogène formé par le couplage peut rester piégé dans la matrice réactionnelle. Le polymère et le catalyseur peuvent réagir avec cet hydrogène entraînant la décomposition des espèces en solution. Une façon de contourner le problème serait d'explorer la polymérisation en émulsion. Par exemple, le catalyseur et le monomère sont

mis en contact et la réaction débute. Lorsque la viscosité commence à augmenter, un émulsifiant inerte et un second solvant sont ajoutés au milieu réactionnel. Les micelles ainsi formés contiennent le monomère et le catalyseur protégés du solvant extérieur par la barrière créée par l'émulsifiant. La viscosité peut donc être grandement diminuée et le dégagement de l'hydrogène peut être facilité par une agitation appropriée. Cette technique est déjà utilisée dans l'industrie des polymères comme par exemple dans la synthèse du polystyrène.

Il serait très intéressant d'effectuer les réactions avec des monomères de poids moléculaires moins importants. Si des monomères plus petits étaient utilisés, les mesures de longueur de chaînes par la chromatographie d'exclusion stérique donneraient des valeurs plus représentatives de la vitesse de polymérisation. En effet, la polymérisation du phénylsilane semble être fortement dépendante de la viscosité du milieu réactionnel. Il est donc difficile de coupler plus que 6 ou 7 unités. Avec un monomère plus petit, les chaînes pourraient être plus longues et donner une indication plus juste de l'activité relative du catalyseur. Des monomères tels que méthylsilane ou éthylsilane constitueraient de bons choix si ce n'était de leur nature volatile et pyrophorique.

Finalement, l'objectif principal de ce travail qui était d'explorer l'activité catalytique des composés nickel-carbène a été atteint même si les expériences n'ont pas donné les résultats attendus. D'ailleurs d'autres observations extrêmement intéressantes ont permis de mieux comprendre le mécanisme de polymérisation des silanes par les complexes de nickel. Ces découvertes et les conclusions qui en découlent permettront de mieux orienter les travaux futurs.

J'espère que ce mémoire sera le début d'une autre aventure très enrichissante.

Chapitre 3

Partie expérimentale

Généralités

Toutes les synthèses furent effectuées sous atmosphère inerte et anhydre en employant les techniques Schlenk appropriées ou en effectuant les manipulations dans une boîte à gants. Les produits suivants ont été achetés et utilisés comme tels après réception.

Produit	Source
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	Aldrich
1,5-cyclooctadiène	Aldrich
2,4,6-triméthylaniline	Aldrich
2,6-diisopropylaniline	Aldrich
2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline	Aldrich
3-hydroxybutan-2-one	Aldrich
Bromure de méthylmagnésium	Aldrich
Butyllithium (2.5M/hexane)	Aldrich
Chlorométhyléthyléther	Aldrich
Chlorure d'hydrogène (4M/dioxane)	Aldrich
Diphénylphosphinoéthane	Strem
Glyoxal 40%/eau	Aldrich
Indène	Aldrich
Iodométhane	Aldrich
Lithium (fil)	Aldrich
Méthyllithium	Aldrich
N,N'-diisopropylthiourée	Aldrich
N,N'-diméthylthiourée	Aldrich

<i>n</i> -hexanol	Aldrich
Ni(acétylacétonate) ₂ (H ₂ O) ₆	Aldrich
Paraformaldéhyde	Fluka
Phénylsilane	Aldrich
Phényltrichlorosilane	Aldrich
Potassium	Aldrich
<i>tert</i> -butanoate de potassium	Aldrich
<i>tert</i> -butylamine	Aldrich
Tétrachlorure de silicium	Aldrich
Tétradeutéroaluminat de lithium	CDN Isotopes
Tétrahydroaluminat de lithium	Aldrich
Tétradeutéroborate de sodium	CDN Isotopes
Tétrahydroborate de sodium	Aldrich
Tricyclohexylphosphine	Strem
Triméthylaluminium (2M/diéthyléther)	Aldrich
Triméthylphosphine	Aldrich
Triphénylphosphine	Omega

Les solvants aromatiques, aliphatiques et éthers furent distillés après séchage sur sodium et conservés sur tamis moléculaire 3Å. Les solvants deutérés (CDN Isotopes) furent dégazés par trois cycles gel-dégel *in vacuo* et conservés sur tamis moléculaire dans une boîte à gants. Tous les spectres RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AMX 300, ARX 400, ADV 300, ADV 400, ADV 600 ou Varian VXR 300. Les mesures de masse moléculaire pour les polymères ont été effectuées avec des chromatographes d'exclusion stérique Waters équipés de détecteurs à réfractométrie différentielle et calibrés avec des échantillons standards de polystyrène à faibles masses dans le THF. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Laboratoire d'Analyse Élémentaire de l'Université de Montréal. Les spectres de masse ont été effectués par le Laboratoire Régional de Spectrométrie de Masse de l'Université de Montréal.

Les expériences de diffraction des rayons-X furent effectuées au Laboratoire de Diffraction des Rayons-X de l'Université de Montréal. Les données cristallographiques des composés **5**, **8**, **9**, **10**, et **12** ont été obtenues par diffraction de rayons-X de cristaux uniques montés sur fibre de verre et ont été acquises à l'aide d'un diffractomètre Bruker équipé d'un détecteur CCD SMART 2K, d'une source monochromatique utilisant la radiation $K\alpha_{\text{moyen}}$ du cuivre ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) et du programme SMART. La distance cristal-détecteur était de 4.908 cm et les collections de données ont été effectuées en mode jointif 512 x 512 pixels. Les paramètres de maille initiaux ont été déterminés par régression linéaire des mesures angulaires des réflexions intenses obtenues par des balayages de 9.0 degrés en groupes de 30 images distribuées sur quatre régions de l'espace réciproque pour un total de 120 images. La sphère complète de données a été mesurée et les 101 premières images ont été remesurées dans le but d'améliorer la correction due à la décomposition du cristal. La réduction des données a été accomplie à l'aide du programme SAINT (Bruker, 1999) qui applique les corrections de Lorentz et de polarisation aux mesures de diffraction intégrées dans l'espace. Le programme SADABS (Sheldrick, 1996) a été utilisé pour la normalisation des données de diffraction et la correction empirique pour l'absorption basée sur les réflexions redondantes.

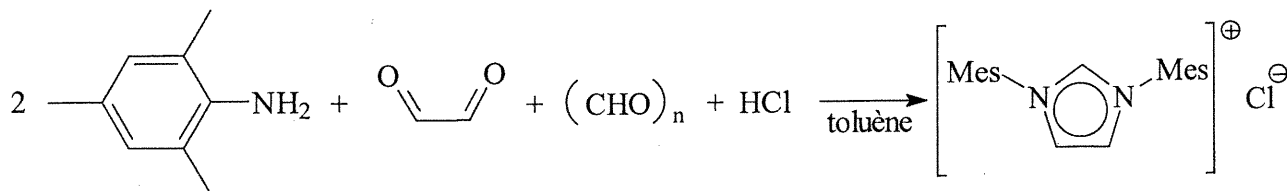
Les données cristallographiques du composé **6** ont été obtenues par diffraction de rayons-X de cristaux uniques montés sur fibre de verre et ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 équipé d'une source monochromatique à foyer fin utilisant la radiation $K\alpha_{\text{moyen}}$ du cuivre ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$). La maille réduite a été obtenue à partir d'une quinzaine de réflexions observées sur une photo de rotation. La symétrie de Laue a été vérifiée en mesurant des groupes de réflexions équivalentes. Le groupe spatial a été déterminé par l'analyse des extinctions systématiques dans le patron de diffraction. Les paramètres de mailles ont été affinés par centrage de 25 réflexions observées aux grands angles. L'espace réciproque a été balayé selon $\omega/2\theta$ sur des régions de largeur $(0.80 + 0.14 \tan \theta)^\circ$ à une vitesse de 16.48 $^\circ/\text{min}$. Cinq réflexions standards ont été mesurées à toutes les 60 minutes pour vérifier la stabilité de l'intensité et à toutes les 400 mesures pour vérifier l'orientation du cristal.

Le groupe spatial de tous les systèmes cristallins a été vérifié par la routine XPREP du programme SHELXTL (Sheldrick, 1997). Les structures ont été résolues à l'aide des méthodes directes (SHELXS97, Sheldrick, 1997) et la carte de Fourier différence générée à partir du programme SHELXL96 (Sheldrick, 1996). Tous les atomes non-H ont été affinés avec des paramètres d'agitation thermique anisotropes et les atomes d'hydrogène avec des paramètres isotropes. Ces derniers ont été affinés avec des facteurs d'agitation thermique isotropes ayant été augmentés de 50 % de la valeur la plus élevée pour le site porteur (méthyle) et de 20 % pour les autres sites. Les déviations standards ont été estimées à partir de la matrice complète sur les covariants. Les déviations standards sur les paramètres de maille sont prises en compte lors de l'estimation des déviations standards des distances interatomiques, des angles de valence, des angles dièdres et des angles de torsion. La corrélation entre les déviations standards des paramètres de maille est utilisée seulement lorsque défini par la symétrie cristalline. Un traitement approximatif (isotrope) des déviations standards est utilisé lors de l'estimation de celles-ci pour les cas impliquant des calculs de plans déterminés par moindres-carrés.

Le traitement du désordre des molécules de solvant (dans ce cas-ci l'hexane) dans le cas des structures des composés (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl) et (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl) a été effectué à l'aide des commandes SHELXL96 (Sheldrick, 1996) qui place certaines contraintes et restrictions lors de l'affinement de la structure. La commande SADI permet l'affinement par moindres-carrés tout en gardant les distances de paires d'atomes égales à l'intérieur d'un certain intervalle. La commande DFIX restreint l'affinement en fixant la distance entre deux atomes à une valeur prédéfinie. La commande EADP contraint l'affinement à utiliser les mêmes paramètres isotropes ou anisotropes entre deux atomes.

Synthèse des carbènes

Chlorure de 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium, ImesHCl, Méthode A

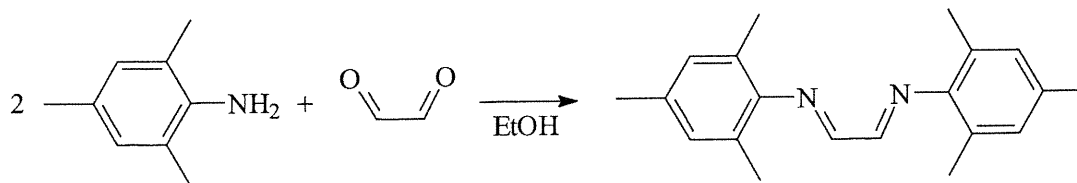


Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.³⁹ Dans un ballon tricol de 500 mL équipé d'un condenseur à reflux et d'une entrée d'azote, le paraformaldéhyde (3.03 g, 100 mmol) et le 2,4,6-triméthylaniline (28 mL, 200 mmol) sont mélangés dans 80 mL de toluène. Le montage est purgé à l'azote et le mélange est chauffé à 100 °C jusqu'à l'obtention d'une solution orange limpide (ca. 45 minutes). La solution est refroidie à 40-50 °C et l'acide chlorhydrique (8 mL, [12M], 100 mmol) est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'ampoule à addition sous agitation vigoureuse. Après 10 minutes d'agitation, le glyoxal (10 mL, [40%/eau], 100 mmol) est ajouté en une portion à la suspension. Le mélange est chauffé à 100-110 °C pendant 90 minutes pendant lesquelles le mélange tourne au brun-noir. Le solvant et l'eau sont partiellement évaporés sur évaporateur rotatif. Lorsque les composantes volatiles ont été extraites, un peu de toluène est ajouté et l'évaporation est reprise jusqu'à ce que le produit final soit relativement sec et friable (peut nécessiter 4-5 évaporations). À ce moment, le solide est dissout dans un minimum de méthanol, séché sur sulfate de magnésium et filtré par gravité. Le solvant est évaporé sur évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'un produit sec. Le solide brun-noir est trituré avec THF et quelques gouttes de diisopropyléthylamine (pour neutraliser le chlorure de 2,4,6-triméthylanilinium possiblement présent). Filtrer sur verre fritté et laver avec un peu de THF. Rendement : 20-40 % (très variable, dépendamment des pertes mécaniques). RMN ¹H (CDCl₃) : δ 11.07 (t, 1H, ³J_{HH} = 1.5 Hz, imidazol-H2), 7.57 (d, 2H, ²J_{HH} = 1.5 Hz, imidazol-H(4,5)), 7.05 (s, 4H, mésityl-*m*-H), 2.35 (s, 6H, mésityl-*p*-CH₃), 2.21 (s, 12H, mésityl-*o*-CH₃).

N. B.: Il y a plusieurs variantes de cette synthèse. Cependant, le point critique est l'extraction de l'eau du milieu réactionnel. L'utilisation de HCl anhydre (e.g. HCl 4M/dioxane) peut être employé mais l'utilisation d'acide chlorhydrique 12 M n'a pas causé de baisse de rendement. Le sel imidazolium est thermiquement très robuste et peut supporter un chauffage à 120-130 °C pendant quelques heures, soit le temps nécessaire à l'extraction de l'eau du mélange réactionnel avec une trappe Dean-Stark. Pour recristalliser le produit, dissoudre dans un minimum de diméthylformamide chaud (50-60 °C) et ajouter 1,5 fois le volume de diéthyléther. La cristallisation s'effectuera à l'interface. Rendement de la recristallisation : ca. 80-90 %. Répéter si nécessaire.

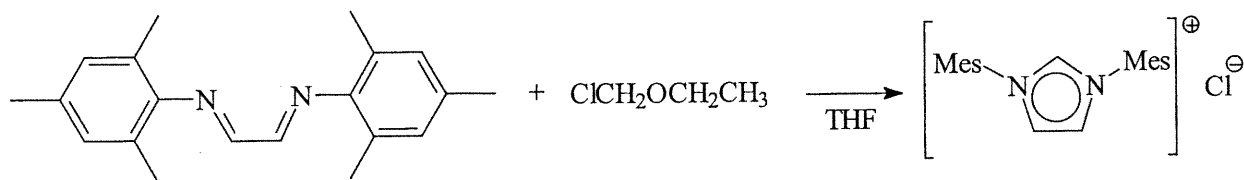
Chlorure de 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium, ImesHCl , Méthode B

1- N,N'-dimésityl-1,4-diazabutadiène [DAB(mes)]



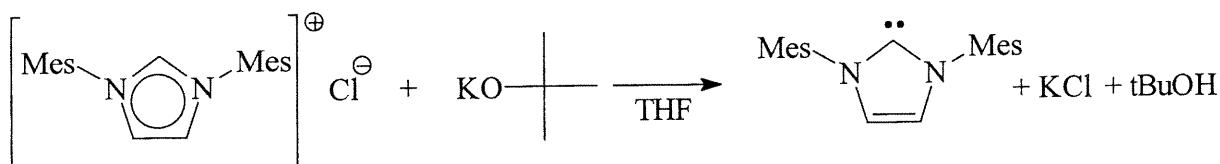
Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁴⁰ Dans un ballon de 1 L, on mélange le glyoxal (16.3 mL, 142 mmol) et le 2,4,6-triméthylaniline (40 mL, 285 mmol) dans 300 mL de n-propanol. La solution résultante est agitée pendant 18 heures à la température de la pièce. Un précipité jaune peut être observé après 30 minutes d'agitation. 200 mL d'eau sont ajoutés lentement à la suspension pour faire précipiter le maximum de produit. La suspension est filtrée sur verre fritté et le solide jaune est lavé avec un peu d'éthanol 100 % froid. Le solide est séché sous vide. Un solide jaune est obtenu sous la forme d'une poudre microcristalline (33 g, 80 %) RMN ¹H (C₆D₆) : δ 8.06 (s, 2H, -N=CH-CH=N-), 6.76 (s, 4H, mésityl-*m*-H), 2.15 (s, 6H, mésityl-*p*-CH₃), 2.11 (s, 12H, mésityl-*o*-CH₃).

2- Synthèse du chlorure de 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium, ImesHCl



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁴⁰ Dans un ballon 500 mL, le N,N'-dimésityl-1,4-diazabutadiène (13.2 g, 45 mmol) est dissout dans un minimum de THF. Un équivalent de chlorométhyléthyléther (4.4 g, 45 mmol) est ajouté à la pipette et la solution résultante est agitée pendant 18 heures à la température de la pièce. Un précipité blanc peut être observé après quelques heures d'agitation. La suspension est filtrée et le solide est lavé avec un peu d'acétone froid et avec un peu de diéthyléther. Le solide est séché à l'étuve pendant 24 heures et sous vide pendant 24 heures additionnelles. Le solide peut être recristallisé tel que décrit dans la méthode A. Le composé titre est obtenu sous la forme d'une poudre blanchâtre (7.5 g, 49 %) pure par RMN ¹H. RMN ¹H (CDCl₃) : δ 11.07 (t, 1H, ³J_{HH} = 1.5 Hz, imidazol-H2), 7.57 (d, 2H, ²J_{HH} = 1.5 Hz, imidazol-H(4,5)), 7.05 (s, 4H, mésityl-*m*-H), 2.35 (s, 6H, mésityl-*p*-CH₃), 2.21 (s, 12H, mésityl-*o*-CH₃).

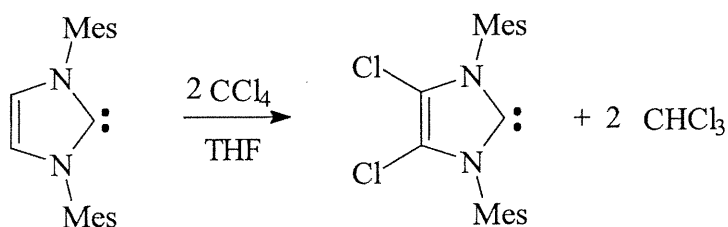
1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène, Imes



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.²⁹ Dans la boîte à gants, une fiole Schlenk est chargée avec 2.54 g (7.45 mmol) de chlorure de 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium, 0.878 g (7.82 mmol) de *tert*-butanoate de potassium et un agitateur magnétique. La fiole est installée sur une rampe à vide et mise sous azote. 30 mL de THF sont ajouté par canule et le mélange résultant est agité pendant 30 minutes pendant lesquelles le mélange tourne au brun foncé. Le mélange est filtré lentement à l'aide d'un entonnoir à filtration Schlenk

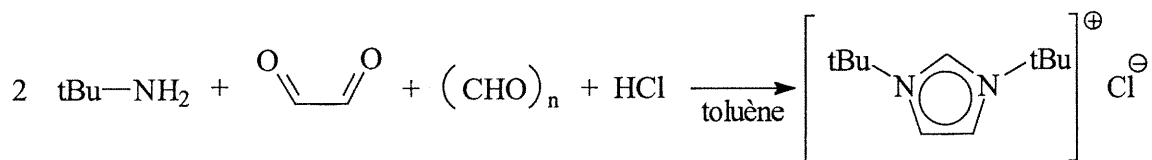
(verre fritté medium). Le filtrat est évaporé *in vacuo* et le solide est séché pendant 2 heures sous vide à 50-60 °C. Le solide obtenu est de couleur variable, soit de brun foncé à beige pâle dépendamment de la pureté du sel imidazolium initial (1.6 g, 70 %). RMN ^1H (C_6D_6) : δ 6.80 (s, 4H, mésityl-*m*-H), 6.46 (s, 2H, imidazol-H(4,5)), 2.15 (s, 6H, mésityl-*p*- CH_3), 2.15 (s, 12H, mésityl-*o*- CH_3). Le produit secondaire formé par la réaction, soit le *tert*-butanol, est un solide dont les points de fusion et d'ébullition sont respectivement de 26 °C et 83 °C. Ce produit est donc difficile à évaporer sous vide et peut mener à la décomposition du carbène s'il n'est pas extrait complètement. C'est pourquoi, il n'est pas recommandé de laisser le carbène pendant une longue période (e.g. la nuit) en présence de ce produit secondaire. Lorsque décomposé, le mélange possède une couleur jaunâtre.

Synthèse de 4,5-dichloro-1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène, ImesCl_2



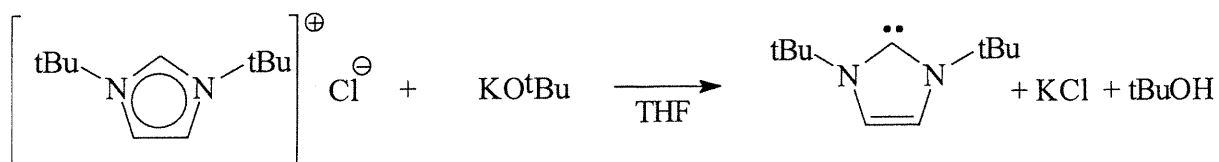
Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement.³⁶ Une fiole Schlenk est chargée avec Imes (0.95 g, 3.1 mmol) et un agitateur magnétique. 30 mL de THF sont ajoutés par canule. La solution est agitée quelques minutes. Du tétrachlorure de carbone anhydre (0.6 mL, 6.2 mmol) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une seringue. La solution brun-jaune résultante est agitée pendant 20 minutes. Le solvant est évaporé sous vide à 60 °C et le solide est séché *in vacuo* pendant 2 heures. Le composé ImesCl_2 est obtenu sous la forme d'une poudre de couleur variable du brun au jaune selon la pureté du carbène Imes initial (1.09 g, 94 %). RMN ^1H (C_6D_6) : δ 6.75 (s, 4H, mésityl-*m*-H), 2.11 (s, 12H, mésityl-*o*- CH_3) 2.09 (s, 6H, mésityl-*p*- CH_3). Ce carbène est modérément stable à l'air à l'état solide mais il est préférable de le conserver sous azote en milieu anhydre.

Synthèse du chlorure de 1,3-di-*tert*-butylimidazolium, IbutHCl



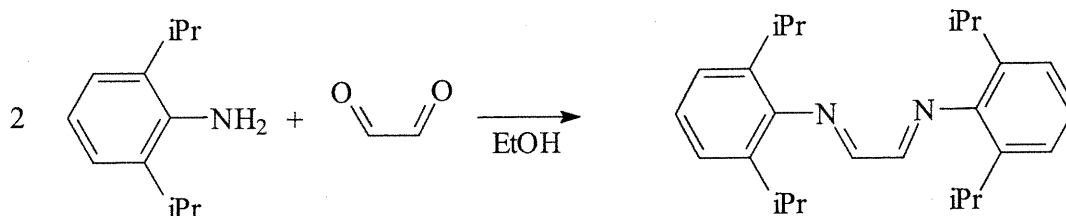
Le composé a été préparé selon une modification d'une procédure publiée antérieurement.⁵⁴ Dans un ballon tricol de 500 mL équipé d'un condenseur à reflux et d'une entrée d'azote, le paraformaldéhyde (3.03 g, 100 mmol) et le *tert*-butylamine (21.0 mL, 200 mmol) sont mélangés dans 65 mL de toluène. Le montage est purgé à l'azote et le mélange est chauffé à 60 °C pendant 30 minutes. Le mélange est refroidit à environ 0 °C à l'aide d'un bain eau/glace. L'acide chlorhydrique (8.3 mL, 12.1 M, 100 mmol) est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition sous agitation vigoureuse. Le glyoxal (11.6 mL, 40%/eau, 100 mmol) est ajouté en une portion à la solution. Le mélange est agité à la température de la pièce pendant 2 heures. Un mélange biphasique jaune est obtenu. 60 mL de toluène sont ajoutés et celui-ci est chauffé à reflux ($T_{\text{bain huile}} = 125 \text{ °C}$) pendant 2 heures durant lesquelles l'eau est extraite à l'aide d'une trappe Dean-Stark ou Barrett. La phase organique est décantée et le goudron restant est dissout dans un minimum d'acétonitrile. La solution résultante est séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le solvant est évaporé et un solide beige est obtenue. Le produit est trituré avec un mélange 1:1 THF-acétone et filtré sur un verre fritté médium. Le solide est séché sous vide pendant au moins 24 heures. Le composé titre est obtenu (11.7 g, 54 %) sous la forme d'une poudre blanchâtre pure par RMN ¹H. RMN ¹H (CDCl₃) : δ 10.48 (s, 1H, imidazol-H2), 7.56 (d, 2H, imidazol-H(4,5)), 1.77 (s, 18H, ^tBu).

Synthèse de 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidène, Ibut



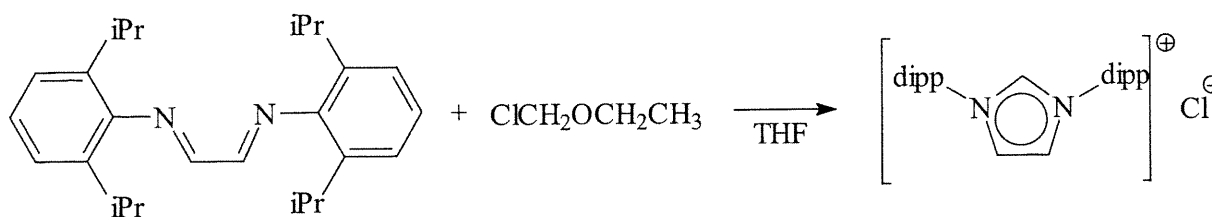
Le composé a été préparé selon une modification d'une procédure publiée antérieurement.⁵⁴ Dans une boîte à gants, une fiole Schlenk est chargée avec du chlorure de 1,3-di-*tert*-butylimidazolium (1.00 g, 4.61 mmol) et un agitateur magnétique. La fiole est mise sous azote sur une ligne Schlenk et 30 mL de THF sont ajoutés par canule. La suspension est agitée jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène. À ce moment, du *tert*-butanoate de potassium (0.54 g, 4.84 mmol) est ajouté en une portion solide et le mélange est agité pendant 30 minutes à la température de la pièce. La suspension est filtrée sur un entonnoir à filtration Schlenk (verre fritté medium). Le filtrat est évaporé à sec et le solide beige obtenu est séché *in vacuo* pendant 2 heures. Dans le cas de ce carbène, l'alcool *tert*-butanol formé est beaucoup plus facile à évaporer et ne cause aucun problème de viscosité persistante. Le solide obtenu est friable et pur par RMN ¹H. Le carbène est obtenu comme un poudre beige (0.56 g, 67 %) et peut être conservé sous azote à la température de la pièce indéfiniment. Le composé peut être purifié par sublimation sous vide à 50 °C. RMN ¹H (C₆D₆) : δ 6.78 (s, 2H, imidazol-H(4,5)), 1.51 (s, 18H, ^tBu).

Synthèse de N,N'-bis(2,6-diisopropylphényl)-1,4-diazabutadiène, DAB(pr)



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁴⁰ Dans un ballon de 1 L, on dissout le 2,6-diisopropylaniline (52 mL, 280 mmol) dans ca. 300 mL de n-propanol. On ajoute le glyoxal (14.3 mL, 125 mmol) en une portion et la solution résultante est agitée pendant 24 heures. Un solide jaune précipite après quelques heures. À cette suspension, 200 mL d'eau distillée sont ajoutés lentement. La suspension est filtrée sur un verre fritté medium et le résidu est lavé avec un peu de n-propanol. Le solide est séché à l'air pendant 24 heures (33.3 g, 71 %). RMN ¹H (CDCl₃) : δ 8.11 (s, 2H, CH), 7.1-7.25 (m, 12H, aryl-H), 6.23 (s, 2H, -N=CH-CH=N-), 2.94 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 1.21 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 24H, CH(CH₃)₂).

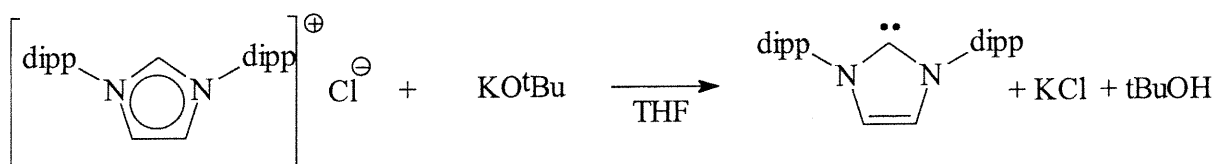
Synthèse du chlorure de 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazolium, IprHCl



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁴⁰ Le DAB(pr) (17 g, 45 mmol) est dissout dans un minimum de THF et agité dans un ballon de 500 mL. Le chlorométhyléthyléther (4.4 g, 45 mmol) est ajouté goutte à goutte à la solution. Le ballon est fermé avec un septum et la solution est agitée pendant 18 heures pendant lesquelles un solide blanc précipite. La suspension est filtrée sur un verre fritté medium et le solide blanc est lavé avec une portion de diéthyléther. Le solide est séché sous vide pendant 18 heures et transféré dans une boîte à gants. Le solide est obtenu sous la forme d'une poudre microcristalline blanche (9.5 g, 50

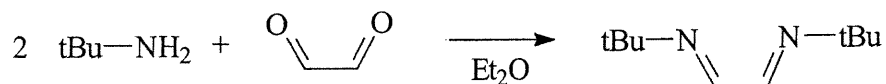
%). RMN ^1H (CDCl_3) : δ 9.92 (s, 1H, imidazol-H2), 8.16 (s, 2H, imidazol-H(4,5)), 7.57 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, aryl-H4), 7.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4H, aryl-H(3,5)), 2.44 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

Synthèse de 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidène, Ipr



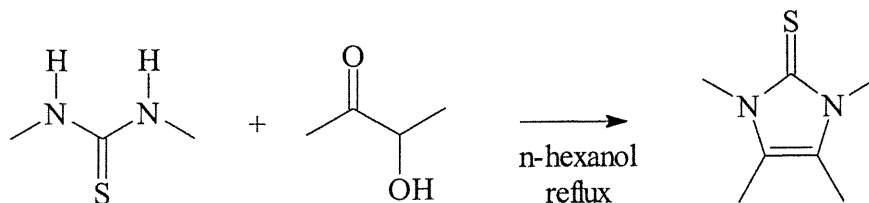
Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁴⁰ Une fiole Schlenk est chargée avec le chlorure de 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazolium (2.70 g, 6.4 mmol) et un agitateur magnétique. 100 mL de THF sont ajoutés par canule et la suspension est agitée pendant quelques minutes pour assurer l'homogénéité. Le *tert*-butanoate de potassium (0.75 g, 6.7 mmol) est ajouté en une portion solide à la suspension. La suspension s'éclaircit en quelques minutes pour donner un mélange beige translucide. Le mélange est filtré sur célite et le solvant du filtrat est évaporé sous vide à 60 °C. Un solide blanc-crème friable est obtenu et est séché sous vide pendant 2 heures. (1.7 g, 69 %). RMN ^1H (C_6D_6) : δ 7.29 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, aryl-H4), 7.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, aryl-H(3,5)), 6.60 (s, 2H, imidazol-H(4,5)), 2.96 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Synthèse de N,N'-di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadiène, DAB(but)



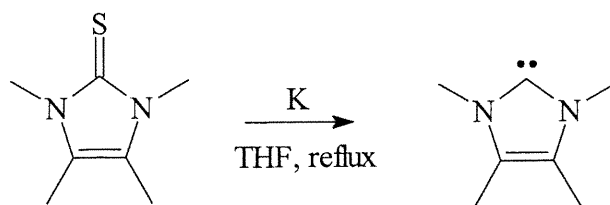
Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁵¹ Un ballon de 250 mL est chargé avec 50 mL d'eau distillée et le *tert*-butylamine (73 mL, 695 mmol). La solution est refroidie à 0 °C à l'aide d'un bain de glace. Le glyoxal (40 mL, [40%/eau], 348 mmol) est ajouté goutte à goutte sous agitation vigoureuse. Un produit blanc précipite lors de l'addition et le mélange devient très visqueux vers la moitié de l'addition du glyoxal. Si la solution devient trop visqueuse, il faut ajouter de l'eau. Agiter pendant 45 minutes après la fin de l'addition. La suspension est filtrée sur un verre fritté et le solide blanc récolté est lavé avec de l'eau distillée. Le solide est dissout dans un minimum de diéthyléther et est séché sur sulfate de magnésium puis filtré à nouveau. Le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif mais il n'est pas possible de tout retirer le solvant. La solution restante est évaporée à l'air ambiant pendant 24 heures. Le produit cristallise en aiguilles incolores. Le solide est isolé et séché sous vide pendant 2 heures. Le composé titre (25 g, 40%) obtenu est pur par RMN ¹H. Pour une plus grande pureté, le solide peut être sublimé sous vide à 50 °C et collecté à l'aide d'un condenseur de type « cold finger ». RMN ¹H (C₆D₆) : δ 8.06 (s, 2H, CH), 1.10 (s, 18H, tBu).

Synthèse de 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2(3H)-thione



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁴¹ Dans un ballon tricol de 500 mL, le N,N'-diméthylthiourée (10.4 g, 100 mmol) et le 3-hydroxybutan-2-one (8.8 g, 100 mmol) sont mis en solution dans 250 mL de n-hexanol. La solution est agitée à reflux (température du bain d'huile = 170-180°C) pendant 18 heures. Le solvant est extrait par évaporation à 100 °C sur un évaporateur rotatif jusqu'à ce qu'il reste environ 20-30 mL de solvant. Le solide est précipité par l'ajout de diéthyléther. Le solide est lavé avec de l'eau distillée et avec du diéthyléther. Le solide jaunâtre obtenu (9 g, 60 %) est séché à l'étuve pendant 24 heures. RMN ¹H (CDCl₃) : δ 3.25 (s, 6H, C-CH₃), 1.40 (s, 6H, N-CH₃); RMN ¹H (C₆D₆) : δ 3.13 (s, 6H, C-CH₃), 1.26 (s, 6H, N-CH₃).

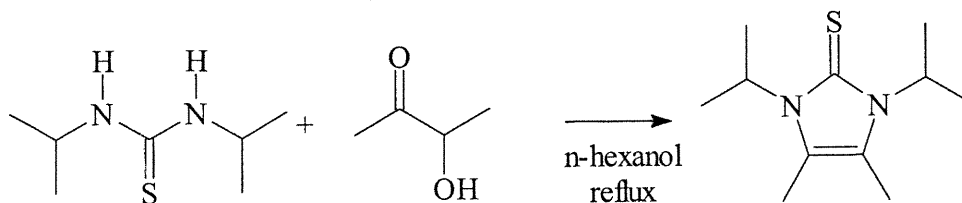
Synthèse de 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2-ylidène, tmiy



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁴¹ Dans une boîte à gants, une fiole Schlenk est chargée avec 1,3,4,5-tétraméthylimidazol-2(3H)-thione (1.60 g, 10.2 mmol) et le potassium métallique (1.00 g, 25.6 mmol). La fiole est connectée à une ligne Schlenk et mise sous atmosphère d'azote. Environ 80 mL de THF sont ajoutés par canule et la suspension obtenue est chauffée à reflux pendant 18 heures pendant lesquelles le potassium est réduit en sable d'une couleur passant du gris métallique au bleu-lilas et finalement au gris-vert. La suspension est laissée au repos pendant quelques minutes et la suspension est filtrée

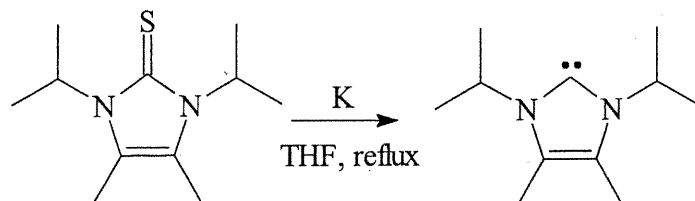
sur un entonnoir à filtration Schlenk (verre fritté médium) et le solvant est évaporé sous pression réduite pour donner le composé titre sous la forme d'une poudre jaune extrêmement sensible à l'air dans une conversion de ca. 95 % par RMN. Le solide doit être conservé à l'abri de la lumière à basse température. RMN ^1H (C_6D_6) : δ 3.36 (s, 6H, N- CH_3); 1.58 (s, 6H, C- CH_3).

Synthèse de 4,5-diméthyl-1,3-diisopropyylimidazol-2(3H)-thione



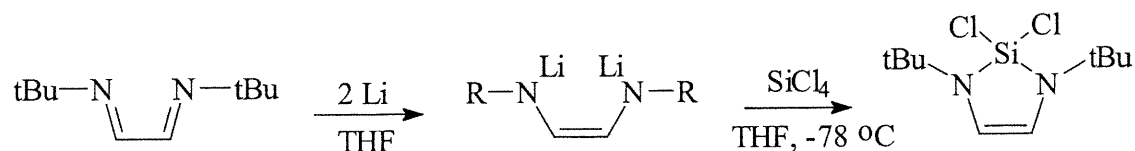
Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁴¹ Dans un ballon tricol de 500 mL, le N,N'-diisopropylthiourée (16.0 g, 100 mmol) et le 3-hydroxybutan-2-one (8.81 g, 100 mmol) sont mis en solution dans 250 mL de n-hexanol. La solution résultante est chauffée à reflux (température du bain d'huile = 170-180°C) pendant 18 heures. La solution jaune obtenue est évaporée à 100 °C à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'un sirop très épais. Le produit cristallise en laissant la solution refroidir à la température de la pièce. Le solide est lavé avec du diéthyléther et de l'eau. Un solide beige est isolé (12 g, 57 %) et séché à l'étuve pendant 24 heures. RMN ^1H (CDCl_3) : δ 5.66 (br. mult, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.17 (s, 6H, C- CH_3), 1.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Synthèse de 4,5-diméthyl-1,3-diisopropylimidazol-2-ylidène



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁴¹ Une fiole Schlenk est chargée avec le 4,5-diméthyl-1,3-diisopropylimidazol-2(3H)-thione (2.10 g, 10 mmol) et le potassium métallique (1.01 g, 26 mmol). La fiole est mise sous atmosphère d'azote et 100 mL de THF sont ajoutés par canule. La suspension résultante est chauffée à reflux pendant 18 heures pendant lesquelles le potassium est réduit en sable d'une couleur passant du gris métallique au bleu-lilas et finalement au gris-vert. La suspension obtenue est filtrée sur un entonnoir filtrant Schlenk (verre fritté médium) et le solvant du filtrat est évaporé sous pression réduite pour obtenir un solide jaunâtre extrêmement sensible à l'air. Le composé titre est obtenu avec une conversion du produit de départ supérieure à 95 %. RMN ^1H (C_6D_6) : δ 3.94 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.72 (s, 6H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 1.5 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Synthèse de 1,3-di-tert-butyl-2,2-dichloro-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopentène, $(\text{tBuNCH=CHNtBu})\text{SiCl}_2$, DAB(SiCl_2)

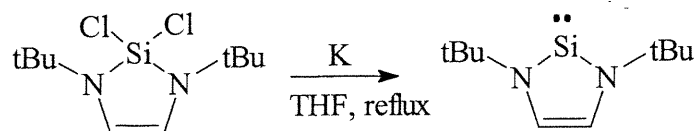


Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁵¹ Attention : Cette réaction doit être effectuée sous atmosphère d'argon ou d'hélium. Le lithium peut réagir avec l'azote pour former du nitrure de lithium LiN_3 . Le N,N'-di-tert-butyl-1,4-diazabutadiène (10.0 g, 59.4 mmol) est dissout dans 100 mL de THF et est refroidit à -78 °C. Du lithium en petits morceaux (0.91 g, 131 mmol) est ajouté à la solution. Le mélange est agité pendant 24 heures à la température

de la pièce et tourne au rouge pendant ce temps. Ensuite, la solution est gelée dans l'azote liquide et du tétrachlorosilane (34 mL, 297 mmol) est ajouté lentement à l'aide d'une seringue. Il est important d'être prudent car ce produit réagit instantanément avec toute trace d'humidité pour former 1 équivalent de SiO_2 et 4 équivalents de HCl . À la fin de l'addition, on laisse la solution réchauffer à la température pièce. La solution est agitée pendant 24 heures. La suspension est filtrée sur un entonnoir à filtration Schlenk et le filtrat est évaporé *in vacuo*. Le tétrachlorosilane récupéré dans la trappe de garde est détruit selon les méthodes appropriées. Un solide jaunâtre est obtenu. Le solide est distillé à 0.1 torr à 100 °C. Après la distillation, le composé titre $(^t\text{BuNCH}=\text{CHN}^t\text{Bu})\text{SiCl}_2$ est obtenu comme un solide cristallin beige pur par RMN ^1H (8.8 g, 55 %). RMN ^1H (C_6D_6) : δ 5.74 (s, 2H, CH), 1.23(s, 18H, tBu); RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ -41 (s).

Synthèse du silylène

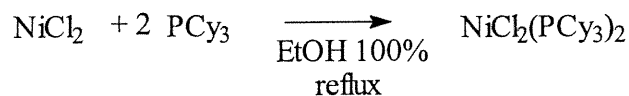
1,3-di-tert-butyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazasilol-2-ylidène, $(^t\text{BuNCH}=\text{CHN}^t\text{Bu})\text{Si}$:



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁵¹ Le $(^t\text{BuNCH}=\text{CHN}^t\text{Bu})\text{SiCl}_2$ (4.24 g, 15.9 mmol) est dissout dans 50 mL de THF. Du potassium en petits morceaux (1.26 g, 32.2 mmol) est ajouté en une portion solide à la température de la pièce et la suspension résultante est chauffée à reflux pendant 20 heures. La réaction doit être suivie par RMN ^1H pour vérifier la conversion complète du produit de départ et éviter une réduction ultérieure du silylène. Le composé dichlorosilyle est virtuellement impossible à séparer du silylène alors il est important d'utiliser des produits de départ très purs et d'arrêter la réaction au bon moment. Normalement, la réaction s'échelonne sur environ 18 heures. La suspension est filtrée à l'aide d'un entonnoir à filtration Schlenk et le filtrat est évaporé sous vide pour donner le silylène (2.6 g, 84 %) sous la forme d'un solide beige. Le produit est pur par RMN ^1H et ^{29}Si . Dans le but d'enlever la couleur résiduelle, le silylène peut être sublimé

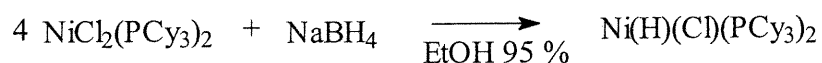
sous vide et collecté à l'aide d'un condenseur de type « cold finger ». RMN ^1H (C_6D_6) : δ 6.75 (s, 2H, CH), 1.40 (s, 18H, tBu); RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 78 (s).

Synthèse de $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁸² Une fiole Schlenk est chargée avec NiCl_2 anhydre (0.493 g, 3.81 mmol), tricyclohexylphosphine (2.16 g, 7.71 mmol) et un agitateur magnétique. 50 mL d'éthanol 100 % sont ajoutés par canule et la suspension est agitée pendant 24 heures à 75 °C. On laisse la suspension rose sédimenter et le solvant est enlevé à l'aide d'une canule filtrante. Le résidu est lavé 2 fois avec hexanes et le solide est séché sous vide pendant 2 heures. Le composé titre est obtenu (1.7 g, 74 %) sous la forme d'un solide rose paramagnétique (Valeur μ_{eff} non disponible).

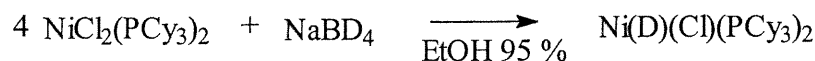
Synthèse de $\text{Ni}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁸³ Une fiole Schlenk est chargée avec $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ (0.91 g, 1.3 mmol) et un agitateur magnétique. 40 mL de THF sont ajoutés par canule et 10 mL d'éthanol 95% désoxygéné (La réaction ne fonctionne pas avec EtOH 100 %). Le tétrahydroborate de sodium (0.062 g, 1.6 mmol) est ajouté en une portion solide à la suspension. Un changement de couleur vers le brun est observé. Le mélange résultant est agité pendant 2 heures pendant lesquelles un dégagement gazeux peut être observé. La suspension est filtrée. Un peu d'eau est ajouté au filtrat et le mélange biphasique est agité pendant quelques minutes. La phase organique est transférée par canule dans une autre fiole Schlenk contenant du sulfate de magnésium. La suspension est agitée et filtrée de nouveau. Le solvant est évaporé sous vide à 80 °C et le solide jaune obtenu est séché *in*

vacuo pendant 18 heures. (0.4 g, 47 %). RMN ^1H (C_6D_6) : δ 2.15-1.23 (s, 39H, PCy_3), -24.4 (t, $^2J_{\text{HP}} = 73$ Hz, 1H, Ni-H); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 35.4 (d, $^2J_{\text{HP}} = 62$ Hz, PCy_3).

Synthèse de $\text{Ni(D)(Cl)(PCy}_3)_2$



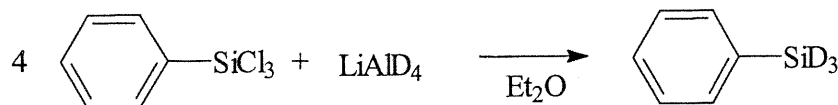
Comme pour le $\text{Ni(H)(Cl)(PCy}_3)_2$ mais avec NiCl_2 (1.25 g, 1.8 mmol) et tétradeutéroborate de sodium (0.095 g, 2.3 mmol). Le solide est obtenu sous la forme d'une poudre jaune (0.78 g, 66 %). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 35.1 ((1:1:1)t, $^2J_{\text{DP}} = 11$ Hz, PCy_3).

Synthèse du phénylsilane, PhSiH_3



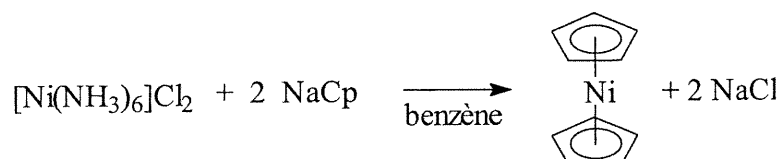
Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁸⁴ Une suspension de tétrahydroaluminate de lithium (32 g, 0.77 mol) dans 2 L de diéthyléther anhydre est effectuée dans un ballon de 4 L et est refroidie dans un bain de glace. Le phényltrichlorosilane (160 mL, 212 g, 1 mol) est dilué dans 500 mL de diéthyléther et la solution résultante est ajoutée goutte à goutte à la suspension de LiAlH_4 sur une période de 2 heures. Le mélange est ensuite agité pendant 18 heures à la température de la pièce. Le mélange est décanté lentement sur 1 kg de glace concassée. On décante la phase organique et la phase aqueuse est extraite 3 fois avec 200 mL de diéthyléther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 et filtrées. Le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'un liquide beaucoup moins volatil. Le liquide obtenu (un mélange phénylsilane-diéthyléther) est chauffé à reflux pendant 18 heures. Le liquide jaunâtre résiduel est distillé sous vide 2 fois. Un liquide incolore caractérisé par RMN comme étant le phénylsilane est obtenu (58 g, 54 %). RMN ^1H (C_6D_6) : δ 7.5-7.0 (mult, 5H, aryl-H), 4.19 (s, 3H, SiH_3); RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ -60 (s).

Synthèse du phénylsilane- α,α,α -d₃, PhSiD₃



Comme pour phénylsilane mais avec phényltrichlorosilane (11.4 mL, 72 mmol) et tétradeutéruoaluminate de lithium (2.5 g, 60 mmol). Le produit est obtenu sous la forme d'un liquide incolore (3.9 g, 49 %).

Synthèse de Nickelocene



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁵⁷ Une fiole Schlenk est chargée avec $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (5.28 g, 22.8 mmol), cyclopentadiényle de sodium (4.01 g, 45.6 mmol) et un agitateur magnétique. 20 mL de THF sont ajoutés et la suspension est agitée pendant 18 heures à la température de la pièce. Le solvant est évaporé sous vide et le solide vert obtenu est séché *in vacuo* pendant 12 heures. Le solide est extrait avec un minimum de benzène chaud et la solution est filtrée dans une autre fiole Schlenk. Le solvant est évaporé sous vide et le nickelocène est obtenu comme un solide vert paramagnétique (3.26 g, 76 %). μ_{eff} 2.89 MB (litt.).⁸⁹

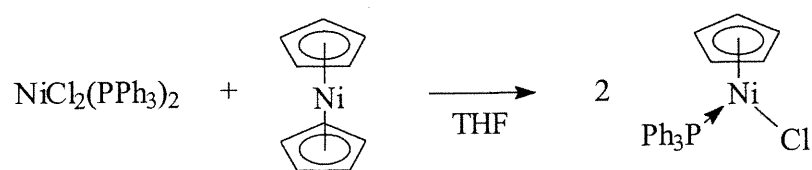
Synthèse de $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁸⁵ Le $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ (15 g, 63 mmol) et la triphénylphosphine (33.7 g, 129 mmol) sont mis en solution séparément dans 500 mL et 200 mL de n-butanol

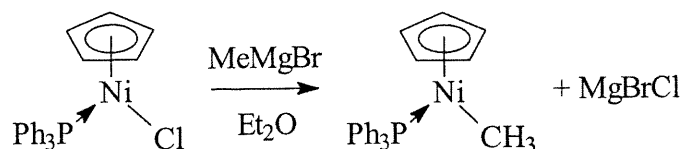
bouillant respectivement. La solution de triphénylphosphine est ajoutée lentement à la solution de chlorure de nickel (II). Après l'addition, on chauffe à ébullition pendant 30 minutes. On laisse refroidir le mélange vert foncé jusqu'à la température de la pièce. La suspension est filtrée et le résidu est lavé avec un peu de n-butanol froid. Le solide vert forêt obtenu est séché à l'étuve pendant 18 heures. Le composé titre est obtenu sous la forme d'un solide vert paramagnétique (34.9 g, 85 %). μ_{eff} 3.40 MB (litt.).⁸⁸

Synthèse de (cyclopentadiényl)Ni(PPh₃)(Cl), 1



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁵⁷ Une fiole Schlenk est chargée avec nickelocène (3.43 g, 18.2 mmol), NiCl₂(PPh₃)₂ (11.9 g, 18.2 mmol) et un agitateur magnétique. 80 mL de THF sont ajoutés par canule et la suspension résultante est agitée pendant 18 heures à la température de la pièce. Une solution rouge homogène et limpide est alors obtenue. Le solvant est évaporé et le solide rouge obtenu est séché sous vide pendant 18 heures. Le composé **1** est obtenu sous la forme d'un solide rouge (14.5 g, 95 %). RMN ¹H (C₆D₆) : δ 7.89 (s, 6H, PPh₃), 7.01 (s, 12H, PPh₃), 4.94 (s, 5H, Cp); RMN ³¹P {¹H} (C₆D₆) : δ 28.8 (s, PPh₃).

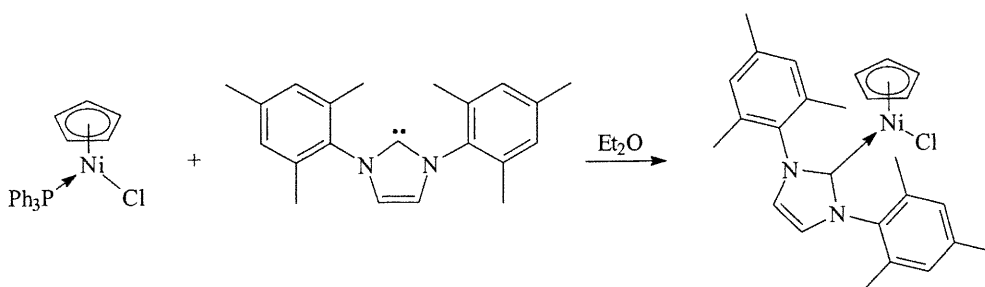
Synthèse de (cyclopentadiényl)Ni(PPh₃)(Me)



Une fiole Schlenk est chargée avec (cyclopentadiényl)Ni(PPh₃)(Cl) (1.00 g, 2.4 mmol) et le solide est dissout dans 30 mL de diéthyléther. La solution rouge est refroidie à -20 °C à l'aide d'un bain acétone-glace sèche et une solution de bromure de méthylmagnésium (0.81 mL, [3M/diéthyléther], 2.4 mmol) est ajoutée goutte à goutte à

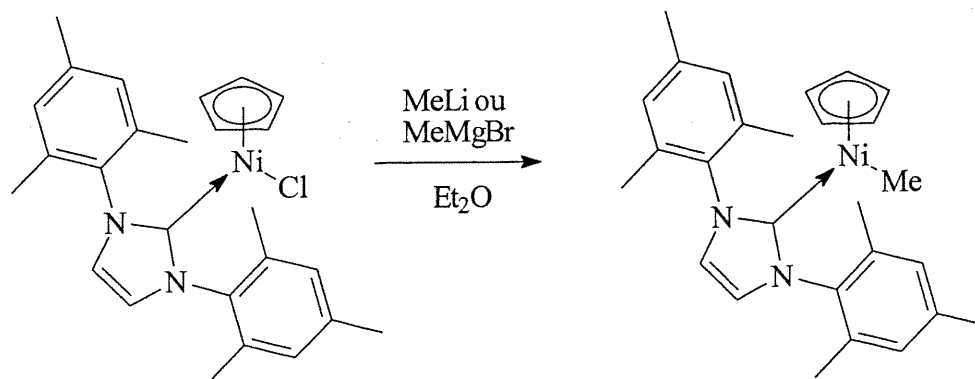
l'aide d'une seringue. La solution tourne au jaune-vert. Le solvant est évaporé sous vide et un solide vert est obtenu. Le mélange est extrait avec un minimum d'hexanes et la solution saturée obtenue est refroidie à $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour donner le composé titre sous la forme de cristaux verts diamagnétiques dans un rendement d'environ 50 %. RMN ^1H (C_6D_6) : δ 7.66 (s, 6H, PPh_3), 7.02 (s, 12H, PPh_3), 5.21 (s, 5H, Cp), -0.41 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6.3\text{ Hz}$, 3H, Ni-Me); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 50.7 (s, PPh_3).

Synthèse de (cyclopentadiényl)Ni(Imes)(Cl), **3**



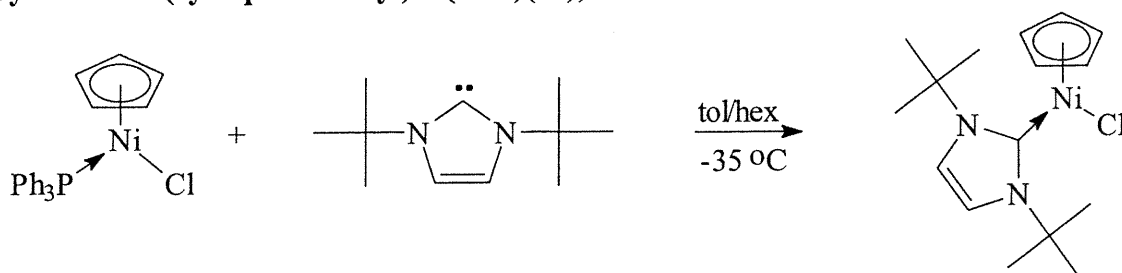
Une fiole Schlenk est chargée avec CpNi(PPh₃)Cl **1** (1.00 g, 2.37 mmol), Imes (0.722 g, 2.37 mmol) et un agitateur magnétique. 30 mL de THF sont ajoutés par canule et la solution obtenue est agitée pendant 30 minutes à la température de la pièce. Le solvant est évaporé sous vide et le solide rouge résiduel est lavé 2 fois avec un peu de diéthyléther froid. Le solide est séché sous vide pendant 18 heures. Le composé **3** est obtenu sous la forme d'un solide rouge (0.80 g, 75 %). RMN ^1H (C_6D_6) : δ 6.86 (s, 4H, mésityl-H4), 6.15 (s, 2H, imidazol-H(4,5)), 4.74 (5H, Cp), 2.15 (s, 18H, mésityl-(*o,p*)-CH₃); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 168.6 (imidazol-C2), 139.0 (mésityl-*ipso*-C), 137.4 (mésityl-*p*-C), 136.3 (mésityl-*o*-C), 129.4 (mésityl-*m*-C), 123.9 (imidazol-C(4,5)), 92.3 (Cp), 21.1 (mésityl-*p*-CH₃), 18.7 (mésityl-*o*-CH₃).

Synthèse de (cyclopentadiényl)Ni(Imes)(Me), 4



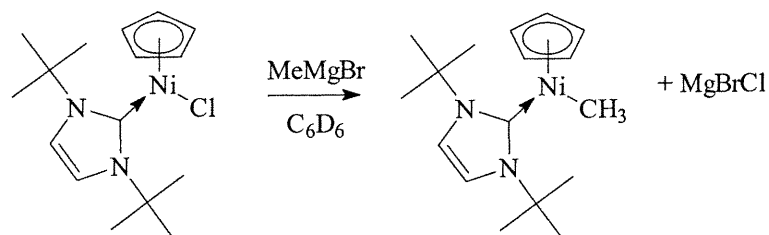
Une fiole Schlenk est chargée avec CpNi(Imes)(Cl) 3 (0.100 g, 0.22 mmol) et un agitateur magnétique. Le solide est dissout dans 10 mL de diéther. La solution est refroidie à 0 °C à l'aide d'un bain de glace. Une solution de méthyllithium (0.30 mL, 1,4 M/diéther, 0.22 mmol) est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une seringue. La solution tourne au orange-brun. On laisse réchauffer à la température de la pièce et la solution est agitée pendant 2 heures. Le solvant est évaporé sous vide et une mousse friable est obtenue. Le composé 4 peut être isolé par extraction avec un solvant aromatique ou un alcane. Il est préférable d'utiliser le bromure de méthylmagnésium comme agent méthylant car le LiCl produit par transmétallation avec le méthyllithium empêche la recristallisation du produit en catalysant la décomposition du produit en solution. Conversion complète tel qu'observé par RMN. RMN ^1H (C_6D_6) : δ 6.83 (s, 4H, mésityl-H4), 6.17 (s, 2H, imidazol-H(4,5)), 4.92 (5H, Cp), 2.12 (s, 18H, mésityl-(*o,p*)-CH₃), -0.64 (s, 3H, Ni-CH₃); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 135.8 (mésityl-*o*-C), 129.3 (mésityl-*m*-C), 122.4 (imidazol-C(4,5)), 90.0 (Cp), 21.1 (mésityl-*p*-CH₃), 18.6 (mésityl-*o*-CH₃).

Synthèse de (cyclopentadiényl)Ni(Ibut)(Cl), 6



Dans la boîte à gants, une petite bouteille de 15 mL est chargée avec CpNi(PPh₃)(Cl) **1** (0.340 g, 0.81 mmol). Le solide est dissout dans un minimum de toluène. Ibut (0.160 g, 0.89 mmol) est ajouté en une portion solide et la solution violette obtenue est homogénéisée à l'aide d'une pipette pasteur. La solution est recouverte d'une quantité équivalente d'hexanes et la bouteille est placée dans un congélateur à -35 °C pendant 18 heures. Le composé **6** précipite quantitativement et des cristaux adéquats pour la diffraction des rayons-X peuvent être obtenus en diminuant la vitesse de refroidissement de la solution dans toluène-hexanes. Les cristaux ne contiennent pas de solvant inclus. RMN ¹H (C₆D₆) δ 6.75 (s, 2H, imidazol-H(4,5)), 3.70 (s, 5H, Cp), 2.14 (s, 18H, C(CH₃)₃); RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆) δ 230.7 (br, imidazol-C2), 122.7 (imidazol-C(4,5)), 101.6 (Cp), 60.1 (C(CH₃)₃), 33.3 (C(CH₃)₃); HRMS: Calc. pour C₁₆H₂₅N₂³⁵Cl⁵⁸Ni 338.10599, exp. 338.10510.

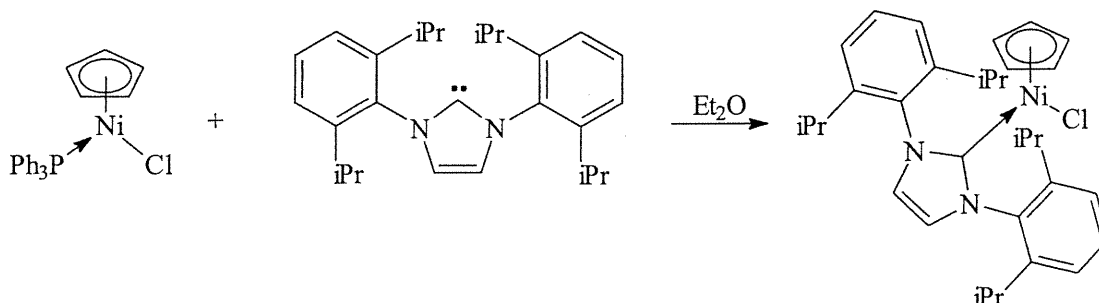
Synthèse de (cyclopentadiényl)Ni(Ibut)(Me), 7



Une fiole Schlenk est chargée avec CpNi(Ibut)(Cl) **6** (0.085 g, 0.25 mmol) et un agitateur magnétique. Le produit est solubilisé dans 10 mL de diéthyléther et la solution résultante est refroidie à 0 °C à l'aide d'un bain de glace. Une solution de bromure de méthylmagnésium (0.08 mL, 0.25 mmol) est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une seringue. La suspension jaune-brun obtenue est agitée pendant 2 heures à la température de la pièce. Le solvant est évaporé sous vide. Le solide est extrait avec un minimum de

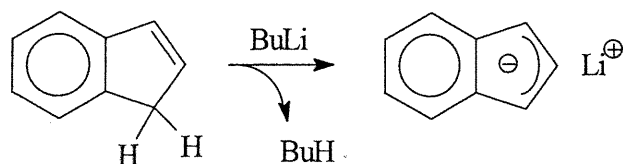
pentane et après évaporation du solvant, un solide jaune pur caractérisé comme étant le dérivé méthylé est obtenu. RMN ^1H (C_6D_6) : δ 6.56 (s, 2H, imidazol-C(4,5)), 5.45 (s, 5H, Cp), 1.82 (s, 18H, tBu), -0.58 (s, 3H, Ni-CH₃); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 179.11 (imidazol-C2), 117.70 (imidazol-C(4,5)), 93.32 (Cp), 58.94 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.37 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -32.22 (Ni-CH₃).

Synthèse de (cyclopentadiényl)Ni(Ipr)(Cl), **5**



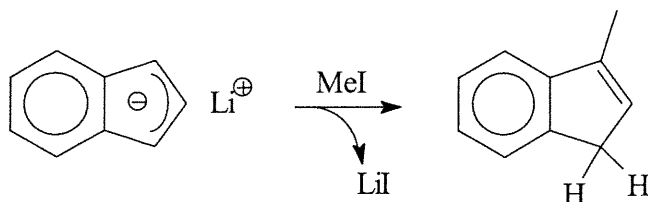
Une fiole Schlenk est chargée avec $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$ **1** (0.317 g, 0.75 mmol), IprHCl (0.307 g 0.78 mmol), et un agitateur magnétique. 20 mL de diéthyléther sont ajoutés par canule au mélange et la solution résultante est agitée pendant 30 minutes. Le solvant est évaporé sous vide et le solide est séché *in vacuo* pendant 18 heures. Le solide rouge obtenu est lavé 2 fois avec pentane froid et séché sous vide pendant 1 heure. Le composé **5** est obtenu sous la forme d'un solide rouge (0.32 g, 78 %). RMN ^1H (C_6D_6) : δ 7.31-7.03 (m, 15H, Ar-H), 6.61 (s, 2H, imidazol-C(4,5)), 4.67 (s, 5H, Cp), 3.00 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{Hz}$, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 171.8 (imidazol-C2), 146.95 (Ar-*o*-C), 137.38 (Ar-*ipso*-C), 130.43 (Ar-*p*-C), 125.49 (imidazol-C(4,5)), 124.24 (Ar-*m*-C), 92.16 (Cp), 28.92 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.37 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.82 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). Anal. calc. pour $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{ClNi}$: C, 70.16; H, 7.54; N, 5.11; exp: C, 70.45; H, 7.70; N, 4.85.

Synthèse de Indényl-lithium



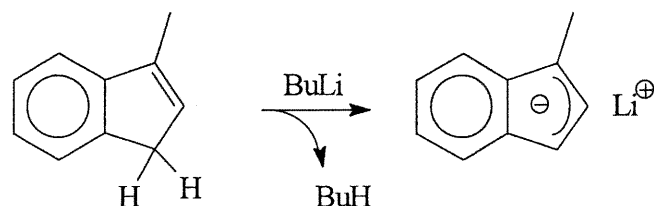
Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁵⁸ L'indène (15 g, 129 mmol) est mis en solution dans 280 mL de pentane. La solution est agitée vigoureusement tout en ajoutant goutte à goutte à l'aide d'une canule une solution de butyllithium (52 mL, 2.5 M/hexanes, 130 mmol) à partir d'un cylindre gradué Schlenk. Un solide blanc précipite lors de l'addition. La fiole est protégée de la lumière et la suspension est agitée pendant 18 heures à la température de la pièce. Le solvant est extrait par filtration à l'aide d'une canule filtrante et le solide est lavé deux fois avec 30 mL de pentane. Le solide est séché sous vide pendant 2 heures et le composé titre est obtenu sous la forme d'un solide blanc pyrophorique (14 g, 89 %).

Synthèse de 1-Me-Indène



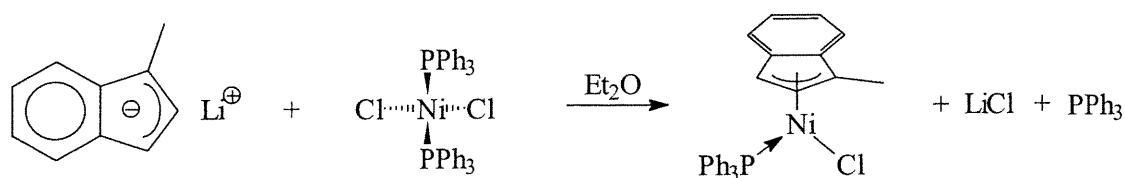
Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁵⁸ L'indényllithium (14.0 g, 115 mmol) est dissout dans 250 mL de diéthyléther à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'iodométhane (8.5 mL, 140 mmol) est ajouté goutte à goutte sous agitation constante et un précipité de LiI apparaît graduellement. La fiole Schlenk est protégée de la lumière et la suspension est agitée pendant 18 heures à la température de la pièce. Le sel est extrait de la phase organique avec trois lavages de 100 mL d'eau distillée. La phase organique est séchée à l'aide de sulfate de magnésium et filtrée par gravité. Le solvant est évaporé du filtrat à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'une huile jaune. Donne 12.2 g de 1-Me-indène (81%) sous la forme d'une huile jaunâtre.

Synthèse de 1-Me-indényl-lithium



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁵⁸ Le 1-Me-indène (12.2 g, 93.7 mmol) est mis en solution dans 280 mL de pentane. Une solution de butyllithium (41.2 mL, 2,5M/hexanes, 103 mmol) est ajoutée goutte à goutte à partir d'un cylindre gradué Schlenk. Le solide blanc 1-Me-indényllithium précipite graduellement. La fiole Schlenk est protégée de la lumière et la suspension est agitée pendant 18 heures à la température de la pièce. Le solvant est extrait par filtration à l'aide d'une canule filtrante et le solide est lavé deux fois avec 30 mL de pentane. Le solide est séché sous vide pendant 2 heures. Le composé titre est obtenu sous la forme d'un solide blanc pyrophorique (14 g, 89 %).

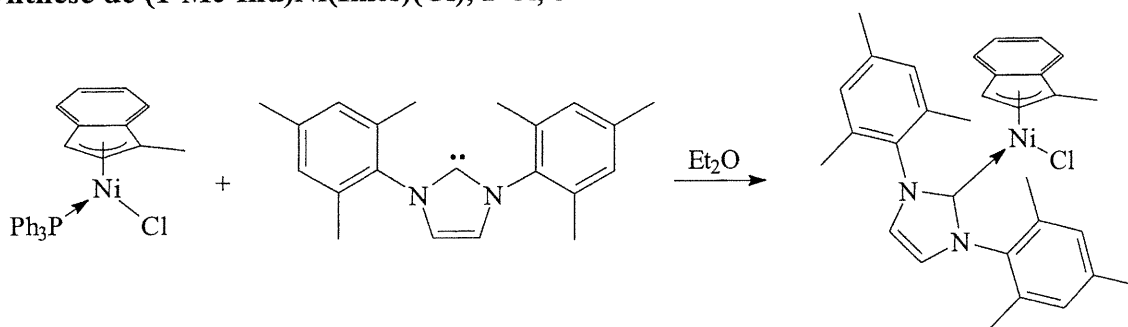
Synthèse de (1-Me-indényl)Ni(PPh₃)(Cl), 2



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.²⁴ Une fiole Schlenk est chargée avec 1-Me-indényllithium (0.340 g, 2.50 mmol) et 180 mL de diéthyloxy. Une seconde fiole Schlenk est chargée avec NiCl₂(PPh₃)₂ (1.96 g, 3.00 mmol) et 20 mL de diéthyloxy. La solution de 1-Me-indényllithium est ajoutée goutte à goutte à la suspension de NiCl₂(PPh₃)₂ sur une période de deux heures. Pendant l'addition, la suspension tourne au rouge graduellement. Après l'addition, le mélange est agité pendant 10 minutes. On laisse sédimenter la suspension. La solution est séparée par filtration et le solvant est évaporé sous vide en agitant sur un bain d'eau chaude (environ 50 °C). Le solide brun-rouge obtenu est séché sous vide

pendant 18 heures à la température de la pièce. Le solide est réduit en poudre et lavé trois fois avec 15 mL de pentane. Le solide est séché sous vide pendant 2 heures. Le composé **2** (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) (1.1 g, 92 %) est obtenu sous la forme d'un solide rouge-ocre. RMN ¹H (C₆D₆) : δ 7.63 (mult, PPh₃), 7.08 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, indényl-H6), 6.97 (mult, PPh₃), 6.83 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, indényl-H5), 6.27 (s, 1H, indényl-H2), 6.06 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, indényl-H4), 3.38 (s, 1H, indényl-H3), 1.53 (d, ⁴J_{HP} = 5.6 Hz, 3H, indényl-CH₃).

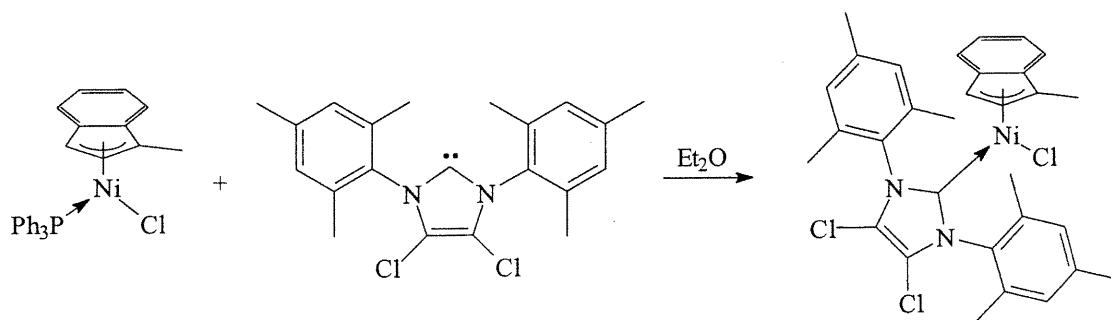
Synthèse de (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), I'Cl, **8**



Une fiole Schlenk est chargée avec (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) (773 mg, 1.59 mmol) et Imes (509 mg, 1.67 mmol). 25 mL de diéthyléther sont ajoutés et la solution rouge-brun résultante est agitée pendant 30 minutes à la température de la pièce. Le solvant est évaporé sous vide à 35 °C et la gomme obtenue est séchée pendant 24 heures sous vide. Le solide sec obtenu est pulvérisé et lavé 3 fois avec 10 mL d'hexanes. Le solide obtenu est séché sous vide pendant 2 heures. Le composé **8** est obtenu sous la forme d'une poudre rouge-brun (776 mg, 92 %). RMN ¹H (C₆D₆) : δ 6.86 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, indényl-H6), 6.79 (s, 4H, mésityl-H), 6.66 (d, 1H, ²J_{HH} = 7.6 Hz, indényl-H7), 6.52 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, indényl-H5), 6.30 (d, 1H, ²J_{HH} = 7.6 Hz, indényl-H4), 6.08 (s, 2H, imidazol-H(4,5)), 6.04 (d, 1H, ²J_{HH} = 1.8 Hz, indényl-H2), 4.09 (d, 1H, ²J_{HH} = 1.8 Hz, indényl-H3), 2.17 (s, 6H, mésityl-*p*-Me), 2.14 (s, 6H, mésityl-*o*-Me), 2.10 (s, 6H, mésityl-*o*-Me), 1.49 (s, 3H, indényl-Me); RMN ¹³C {¹H} (C₆D₆, 100.61 MHz) : δ 175.22 (imidazol-C2), 138.66 (mésityl-*ipso*-C), 136.87 (mésityl-*o*-C), 136.24 (mésityl-*m*-C), 135.97 (mésityl-*m*-C), 128.88 (indényl-C7a), 125.31 (indényl-C6), 123.8 (imidazol-C(4,5)), 123.65 (indényl-C5), 117.28 (indényl-C(4,7)), 103.85 (indényl-C2), 93.4 (indényl-C1), 58.48 (indényl-C3), 21.13 (mésityl-*p*-Me), 18.81 (mésityl-*o*-Me), 18.58

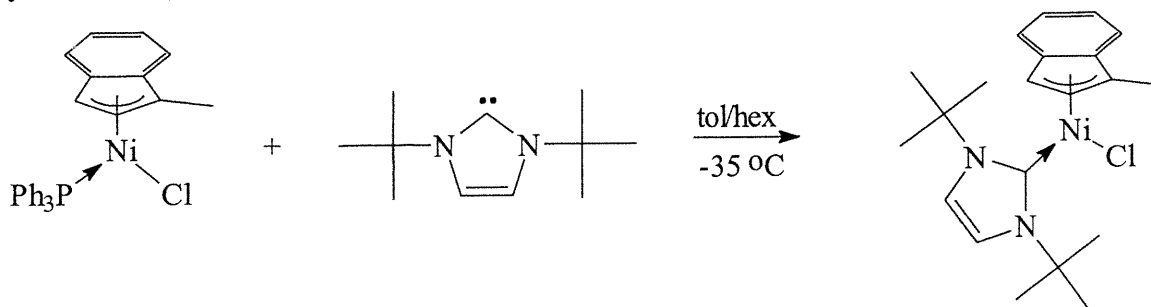
(mésityl-*o*-Me), 12.09 (indényl-Me); FAB-MS m/z 526.1 [M^+]; HRMS: calc. pour $C_{31}H_{33}N_2^{35}Cl^{58}Ni$ 526.1686, exp 526.1707; Anal. calc. pour $C_{31}H_{33}N_2ClNi \frac{1}{2}(C_6H_{14})$: C, 71.53; H, 7.06; N, 4.91; exp: C, 71.0; H, 7.31; N, 4.80.

Synthèse de (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl), I'Cl₃, 9



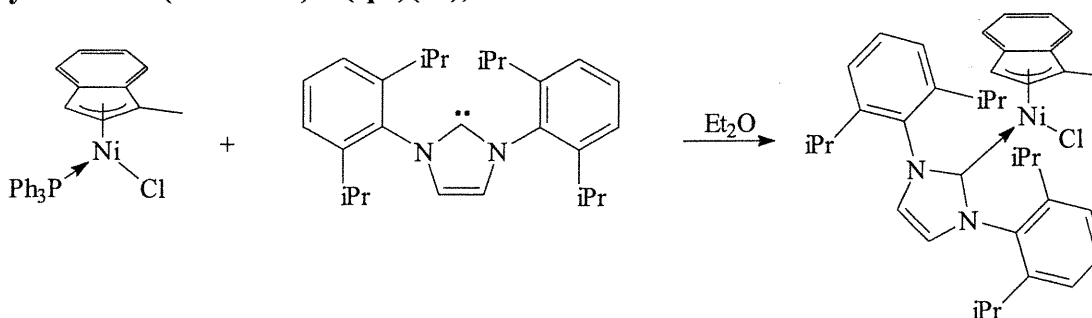
Une fiole Schlenk est chargée avec (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) (836 mg, 1.81 mmol), ImesCl₂ (711 mg, 1.89 mmol) et 25 mL de diéthyléther. La solution rouge-brun résultante est agitée pendant 30 minutes à la température de la pièce. Le solvant est évaporé sous vide à 35 °C et la gomme obtenue est séchée pendant 24 heures sous vide. Le solide sec obtenu est pulvérisé et lavé avec de l'hexanes (3 x 10 mL). Le solide rouge-brun obtenu est séché sous vide pendant 2 heures. Le composé 9 est obtenu sous la forme d'une poudre rouge-brique (1.02g, 99 %). RMN ¹H (C₆D₆) : δ 6.81 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, indényl-H6), 6.77 (s, 2H, mésityl-*m*-H), 6.75 (s, 2H, mésityl-*m*-H), 6.60 (d, 1H, ²J_{HH} = 7.6 Hz, indényl-H7), 6.48 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, indényl-H5), 6.37 (d, 1H, ²J_{HH} = 7.6 Hz, indényl-H4), 5.85 (d, 1H, ²J_{HH} = 2.2 Hz, indényl-H2), 4.13 (d, 1H, ²J_{HH} = 2.2 Hz, indényl-H3), 2.14 (s, 6H, mésityl-*p*-CH₃), 2.12 (s, 12H, mésityl-*o*-CH₃), 1.09 (s, 3H, indényl-Me); RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆, 100.61 MHz) : δ 179.6 (imidazol-C2), 139.7 (mésityl-*ipso*-C), 137.1 (mésityl-*o*-C), 136.6 (mésityl-*o*-C), 134.7 (mésityl-*p*-C), 134.6 (mésityl-*p*-C), 133.8 (Ind-C3a/C7a), 131.6 (Ind-C3a/C7a), 129.7 (mésityl-*m*-C), 129.6 (mésityl-*m*-C), 125.8 (indényl-C6), 124.0 (indényl-C5), 118.6 (imidazol-C(4,5)), 117.5 (indényl-C(4,7)), 117.4 (indényl-C(4,7)), 104.0 (indényl-C2), 94.4 (indényl-C1), 59.6 (indényl-C3), 21.2 (mésityl-*p*-Me), 18.8 (mésityl-*o*-Me), 18.5 (mésityl-*o*-Me), 12.1 (indényl-Me); FAB-MS m/z 596.0 [M^+]; HRMS: calc. pour $C_{31}H_{31}N_2^{35}Cl_3^{58}Ni$ 594.0906, exp. 594.0921.

Synthèse de (1-Me-Ind)Ni(Ibut)(Cl), 11



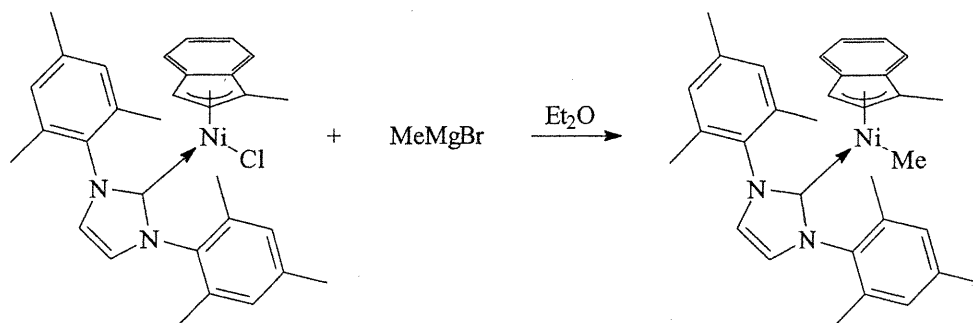
Dans une boîte à gants, le composé (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) **2** (0.144 g, 0.3 mmol) est dissout dans un minimum de toluène. La solution est ajoutée à Ibut (0.064 g, 0.35 mmol) à l'état solide dans une bouteille de 5 mL. La solution tourne au brun-noir dès l'addition. De l'hexane est ajouté à la solution lentement et le mélange biphasique est refroidi à -35 °C pendant 24 heures. Le composé **11** est isolé sous la forme d'une poudre brune dans un rendement faible et variable (10-40%). RMN ¹H (C₆D₆) : δ 6.98 (d, 1H, ²J_{HH} = 7.0 Hz, indényl-H7), 6.97 (d, 2H, ²J_{HH} = 2.9 Hz, indényl-H4), 6.90 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, indényl-H6), 6.82 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, indényl-H5), 6.70 (d, 1H, ²J_{HH} = 7.0 Hz, indényl-H2), 6.51 (s, 2H, imidazol-H), 4.19 (d, 1H, ²J_{HH} = 2.6 Hz, indényl-H3), 1.75 (s, 9H, imidazol-C(CH₃)), 1.71 (s, 9H, imidazol-C(CH₃)), 1.28 (s, 3H, indényl-Me); RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆, 75.47 MHz) : δ 165.5 (imidazol-C2), 141.5 (indényl-C(3a,7a)), 140.9 (indényl-C(3a,7a)), 125.5 (indényl-C(5,6)), 124.9 (indényl-C(5,6)), 119.8 (imidazol-C(4,5)), 119.6 (imidazol-C(4,5)), 118.7 (indényl-C(4,7)), 118.3 (indényl-C(4,7)), 110.4 (indényl-C2), 91.5 (indényl-C1), 59.0 (NC(CH₃)₃), 58.5 (indényl-C3), 57.2 (imidazol-C(CH₃)₃), 32.1 (imidazol-C(CH₃)₃), 31.7 (NC(CH₃)₃), 13.1 (indényl-Me); FAB-MS *m/z* 402.0 [M⁺], 366.1 [M⁺ - Cl].

Synthèse de (1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl), 10



Une fiole Schlenk est chargée avec (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(Cl) **2** (500 mg, 1.03 mmol), le carbène Ipr (420 mg, 1.08 mmol) et 50 mL de diéthyléther. La solution rouge résultante est agitée pendant 30 minutes à la température de la pièce. Le solvant est extrait par évaporation sous vide à 35 °C. Le solide est pulvérisé et lavé 2 fois avec 5 mL de pentane. Le solide est séché à l'atmosphère sous vide pendant quelques heures. La recristallisation d'un échantillon dans un minimum de toluène mélangé à un volume équivalent de pentane et refroidi à -35 °C pour 18 heures donne le complexe **10** sous la forme de cristaux dans un rendement de 90 %. RMN ¹H (C₆D₆) : δ 7.29 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, dipp-H4), 7.19 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, dipp-H(3,5)), 6.86 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, indényl-H6), 6.72 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, indényl-H7), 6.50 (s, 2H, imidazol-H(4,5)), 6.37 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, indényl-H5), 6.12 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.6 Hz, indényl-H2), 5.87 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, indényl-H4), 4.24 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.6 Hz, indényl-H3), 3.35 (br, dipp-CH(CH₃)₂), 2.65 (br, dipp-CH(CH₃)₂), 1.39 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, dipp-CH(CH₃)₂), 1.29 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, dipp-CH(CH₃)₂), 1.13 (s, 3H, indényl-Me), 1.00 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, dipp-CH(CH₃)₂), 0.91 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, dipp-CH(CH₃)₂); RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆, 100.61 MHz) : δ 178.9 (imidazol-C2), 146.6 (dipp-*o*-C), 136.8 (dipp-*ipso*-C), 134.4 (indényl-C7a), 132.0 (indényl-C3a), 130.1 (dipp-*p*-C), 125.3 (imidazol-C4/C5), 125.1 (indényl-C6), 124.4 (indényl-C5), 124.2 (dipp-*m*-C), 117.1 (indényl-C7), 116.6 (indényl-C4), 103.4 (indényl-C2), 93.7 (indényl-C1), 57.7 (indényl-C3), 28.7 (dipp-CH(CH₃)₂), 26.6 (dipp-CH(CH₃)₂), 25.9 (dipp-CH(CH₃)₂), 23.3 (dipp-CH(CH₃)₂), 22.4 (dipp-CH(CH₃)₂), 11.9 (Ind-CH₃); Anal. calc. pour C₃₉H₄₅N₂Cl₁Ni : C, 72.62; H, 7.41; N, 4.58; exp: C, 72.50; H, 7.80; N, 4.51.

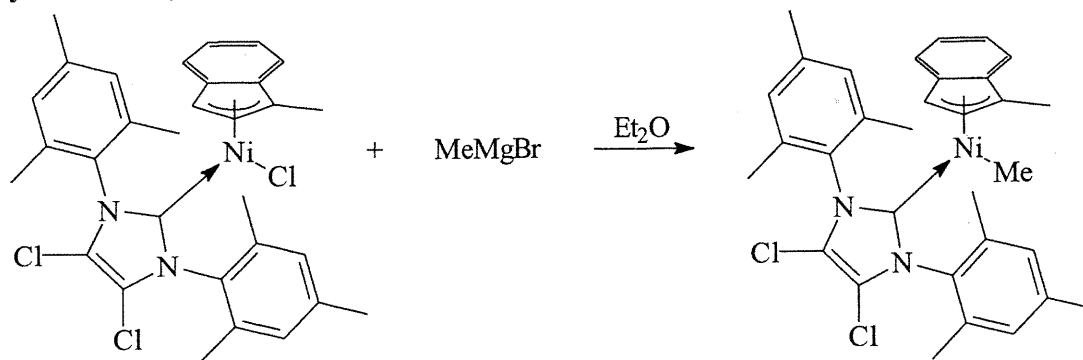
Synthèse de (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12



Une fiole Schlenk est chargée avec (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl) (500 mg, 0.947 mmol) et 25 mL de diéthyléther et la solution rouge-brun résultante est refroidie à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'un bain acétone-glace sèche. Le bromure de méthylmagnésium (0.75 mL, 1.05 mmol) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une seringue. La solution rouge-orange obtenue est agitée à la température de la pièce pendant 2 heures. Le solvant est évaporé *in vacuo* et la mousse résultante est séchée sous vide pendant 1 heure. La mousse est pulvérisée et le solide est extrait avec un minimum d'hexanes. La solution saturée résultante est refroidie à $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures. Le composé **12** est obtenu sous la forme de cristaux rouges contenant de l'hexane inclus. Rendement variable (40-70%).

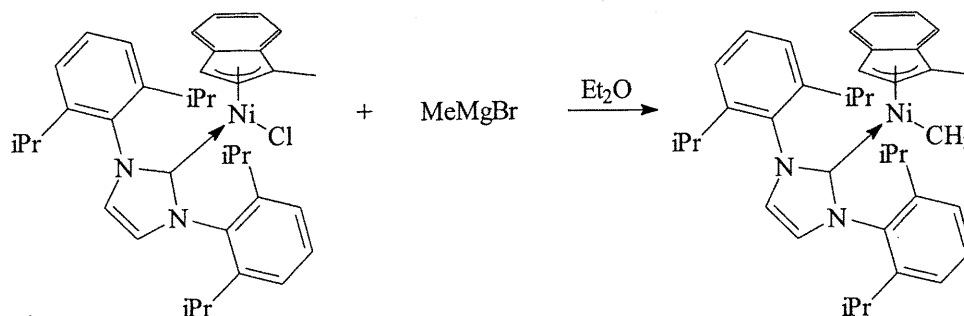
RMN ^1H (C_6D_6) : δ 6.98 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, indényl-H6), 6.85 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, indényl-H7), 6.77 (s, 4H, mésityl-H4), 6.63 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, indényl-H5), 6.46 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, indényl-H4), 6.08 (s, 2H, imidazol-H(4,5)), 5.95 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 2.8\text{ Hz}$, indényl-H2), 4.54 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 2.8\text{ Hz}$, indényl-H3), 2.16 (s, 6H, mésityl-*p*- CH_3), 1.99 (s, 6H, mésityl-*o*- CH_3), 1.99 (s, 6H, mésityl-*o*- CH_3), 1.61 (s, 3H, indényl-Me); -0.94 (s, 3H, Ni-Me); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75.47 MHz) : δ 187.6 (imidazol-C2), 138.2 (mésityl-*ipso*-C), 137.3 (mésityl-*o*-C), 135.5 (mésityl-*p*-C), 129.5 (mésityl-*m*-C), 129.2 (mésityl-*m*-C), 126.1 (indényl-C6), 124.5 (indényl-C5), 122.7 (imidazol-C(4,5)), 121.4 (indényl-C7a), 120.2 (indényl-C3a), 116.7 (indényl-C7), 114.6 (indényl-C4), 103.3 (indényl-C2), 81.1 (indényl-C1), 69.3 (indényl-C3), 21.1 (mésityl-*o*- CH_3), 18.5 (mésityl-*p*- CH_3), 10.8 (indényl-Me), -4.9 (Ni-Me). FAB-MS m/z 506.2 [M^+]. Anal. calc. pour $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Ni}$: C, 76.37; H, 7.87; N, 5.09; exp: C, 74.92; H, 7.95; N, 4.99.

Synthèse de (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Me), I'Cl₂Me, 13



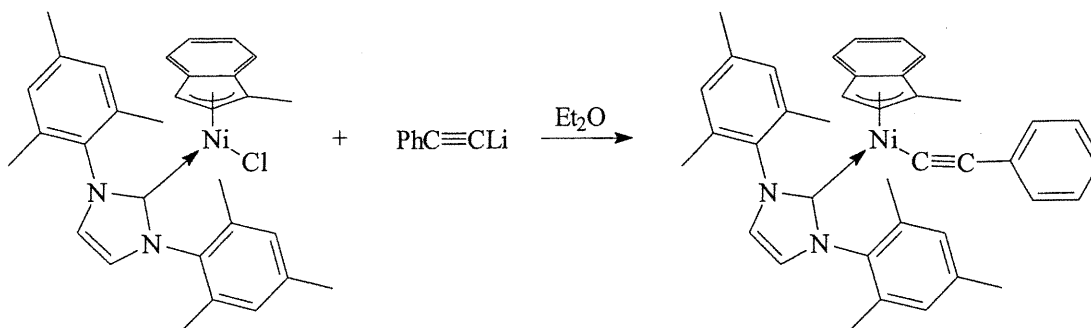
Une fiole Schlenk est chargée avec (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl) **9** (200 mg, 0.336 mmol) et 20 mL de diéthyléther. La solution rouge obtenue est refroidie à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'un bain acétone-glace sèche. Le bromure de méthylmagnésium (0.12 mL, 0.35 mmol) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une seringue. La solution orange résultante est agitée pendant 2 heures à la température de la pièce. Le solvant est évaporé *in vacuo* et la mousse obtenue est séchée sous vide pendant 1 heure. La mousse est réduite en poudre et le solide est extrait avec un minimum d'hexanes. La solution saturée résultante est refroidie à $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures où le produit cocrystallise avec le solvant. Le composé **13** est obtenu sous la forme de cristaux rouges. Rendement variable (20-50 %).

RMN ¹H (C₆D₆) : δ 7.0-6.4 (m, indényl-H), 6.75 (s, 2H, mésityl-*m*-H), 6.72 (s, 2H, mésityl-*m*-H), 5.74 (d, 1H, ²J_{HH} = 2.2 Hz, indényl-H2), 4.54 (d, 1H, ²J_{HH} = 2.2 Hz, indényl-H3), 2.13 (s, 6H, mésityl-*p*-CH₃), 1.99 (s, 6H, mésityl-*o*-CH₃), 1.97 (s, 6H, mésityl-*o*-CH₃), 1.54 (s, 3H, indényl-Me), -0.93 (s, 3H, Ni-Me); ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 75.47 MHz) : δ 191.8 (imidazol-C2), 138.2 (mésityl-*ipso*-C), 136.5 (mésityl-*o*-C), 136.2 (mésityl-*o*-C), 134.1 (mésityl-*p*-C), 129.6 (mésityl-*m*-C), 129.4 (mésityl-*m*-C), 125.7 (indényl-C6), 124.2 (indényl-C5), 121.9 (indényl-C7a), 120.5 (indényl-C3a), 117.0 (indényl-C7), 116.8 (indényl-C4), 114.7 (imidazol-C(4,5)), 103.3 (indényl-C2), 81.9 (indényl-C1), 70.0 (indényl-C3), 21.1 (mésityl-*o*-CH₃), 18.4 (mésityl-*p*-CH₃), 18.2 (mésityl-*p*-CH₃), 10.7 (indényl-Me), 4.6 (Ni-Me).

Synthèse de (1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Me), **14**

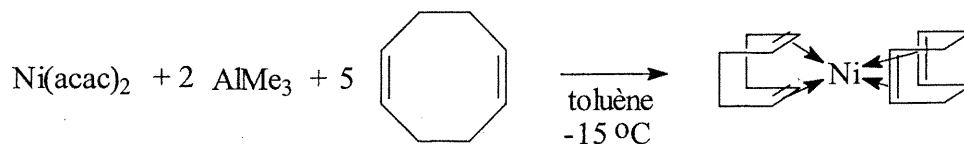
Une fiole Schlenk est chargée avec (1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl) **10** (120 mg, 0.20 mmol) et 30 mL de diéthyléther. La solution résultante est refroidie à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'un bain acétone-glace sèche. Le bromure de méthylmagnésium (0.07 mL, 0.2 mmol) est ajouté goutte à goutte à la solution à l'aide d'une seringue. Le solvant est extrait par évaporation sous vide après 2 heures d'agitation à la température de la pièce. Le solide est extrait avec un minimum de pentane et l'évaporation du solvant à partir du filtrat donne le composé **14** sous la forme d'une poudre orange. RMN ^1H (C_6D_6) : δ 7.26 (t, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, dipp-H4), 7.11 (t, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, dipp-H(3,5)), 6.93 (t, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, indényl-C6), 6.84 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, indényl-C7), 6.44 (s, 2H, imidazol-C(4,5)), 6.43 (t, $^2J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, indényl-C5), 6.16 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, indényl-C4), 6.10 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, indényl-C2), 4.72 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, indényl-C3), 3.21 (sept, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, dipp-CH(CH₃)₂), 2.57 (sept, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, dipp-CH(CH₃)₂), 1.53 (s, 3H, indényl-Me), 1.37 (d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, dipp-CH(CH₃)₂), 1.21 (d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, dipp-CH(CH₃)₂), 1.00 (d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, dipp-CH(CH₃)₂), 0.90 (d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, dipp-CH(CH₃)₂), -0.97 (s, 3H, Ni-Me); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75.47 MHz) : δ 191.2 (imidazol-C2), 146.2 (dipp-*o*-C), 145.8 (dipp-*o*-C), 137.3 (dipp-*ipso*-C), 129.7 (dipp-*p*-C), 124.2 (imidazol-C(4,5)), 124.1 (indényl-C(5,6)), 121.6 (indényl-C7a), 120.8 (indényl-C3a), 116.2 (indényl-C7), 114.3 (indényl-C4), 103.0 (indényl-C2), 81.0 (indényl-C1), 67.5 (indényl-C3), 28.8 (dipp-CH(CH₃)₂), 28.6 (dipp-CH(CH₃)₂), 26.6 (dipp-CH(CH₃)₂), 25.5 (dipp-CH(CH₃)₂), 23.1 (dipp-CH(CH₃)₂), 22.1 (dipp-CH(CH₃)₂), 10.4 (indényl-Me), -19.5 (Ni-Me).

Synthèse de (1-Me-Ind)Ni(Imes)(phényléthyne), $\text{I}^{\text{C}\equiv\text{CPh}}$, **15**



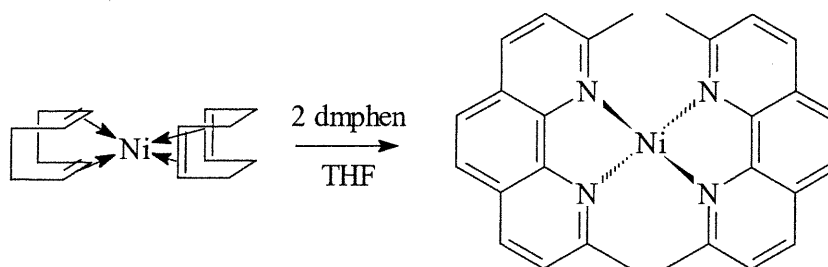
Une fiole Schlenk est chargée avec (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl) **8** (300 mg, 0.58 mmol), $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ (64 mg, 58 mmol) et 25 mL de diéthyloxy. La solution brun-rouge résultante est agitée à la température de la pièce pendant 30 minutes. Le solvant est évaporé sous vide et le solide obtenu est séché *in vacuo* pendant 1 heure. RMN ^1H (C_6D_6): 7.45 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-Ph-}o\text{-H}$), 7.15 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-Ph-}m\text{-H}$), 6.99 (t, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-Ph-}p\text{-H}$), 6.91 (m, 2H, indényl-H(6,7)), 6.75/6.73 (s, 4H, mésityl-H4), 6.59 (t, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, indényl-H5), 6.50 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, indényl-H4), 6.12 (s, 2H, imidazol-H(4,5)), 5.79 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, indényl-H2), 4.52 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, indényl-H3), 2.15 (s, 6H, mésityl-*p*- CH_3), 2.12 (s, 12H, mésityl-*o*- CH_3), 1.80 (s, 3H, indényl-Me), RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75.47 MHz) : δ 179.2 (imidazol-C2), 138.4 (mésityl-*ipso*-C), 136.7 (mésityl-*o*-C), 136.2 (mésityl-*o*-C), 135.7 (mésityl-*p*-C), 131.5 (CC-Ph-*o*-C), 130.9 ($\text{C}\equiv\text{C-Ph-}ipso\text{-C}$), 129.2 (mésityl-*m*-C), 128.3 ($\text{C}\equiv\text{C-Ph-}m\text{-C}$), 127.0 (indényl-C7a), 124.1 ($\text{C}\equiv\text{C-Ph-}p\text{-C}$), 123.6 (indényl-C6), 123.3 (imidazol-C(4,5)), 122.7 (indényl-C5), 117.0 (indényl-C(4,7)), 113.6 ($\text{C}\equiv\text{C-Ph}$), 106.4 ($\text{C}\equiv\text{C-Ph}$), 103.6 (indényl-C2), 88.3 (indényl-C1), 67.6 (indényl-C3), 21.1 (mésityl-*p*- CH_3), 18.7 (mésityl-*o*- CH_3), 18.5 (mésityl-*o*- CH_3), 12.8 (indényl-Me).

Synthèse du bis(1,5-cyclooctadiène)nickel, Ni(1,5-COD)₂



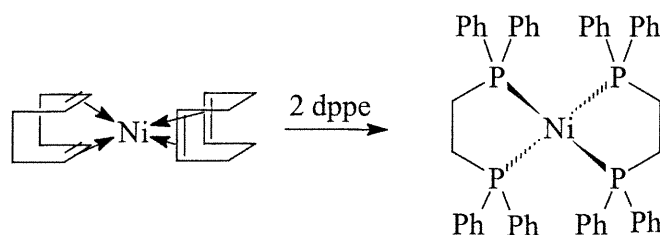
Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁸⁶ Une solution de bis(acétylacétonate)nickel anhydre (2.00 g, 7.79 mmol) dans 40 mL de toluène est refroidie à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'un bain acétone-glace sèche. Après quelques minutes d'agitation, un excès de 1,5-cyclooctadiène (4.8 mL, 39 mmol) est ajouté en une portion à l'aide d'une seringue. La solution est refroidie à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une solution de triméthylaluminium (7.8 mL, [2M/diéthyléther], 16 mmol) est ajoutée goutte à goutte (une à deux gouttes par seconde) à l'aide d'une seringue. Garder la température du bain entre -15 et $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant l'addition. Pendant l'addition, la solution tourne au brun-jaune. La solution est agitée à l'abri de la lumière pendant 18 heures à la température de la pièce pendant lesquelles un précipité jaune apparaît. La suspension est refroidie à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour cristalliser le produit et la solution est filtrée à l'aide d'une canule filtrante. Le résidu peut être recristallisé avec un mélange 20 :1 toluène-1,5-cyclooctadiène. Lors de la recristallisation, la température de la solution ne doit pas dépasser $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. La solution est filtrée et refroidie à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure. La solution est extraite par filtration et le résidu est séché sous vide pendant 2 heures. Le composé titre est obtenu comme une poudre jaune (1.60g, 75 %) très sensible à l'oxygène et à l'humidité. Le solide doit être gardé sous atmosphère inerte à l'abri de la lumière à basse température. RMN ¹H (C₆D₆) : δ 4.29 (s, 8H, CH=CH), 2.07 (s, 16H, CH₂-CH₂).

Synthèse de bis(2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline)nickel, Ni(dmphen)₂



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁷⁶ Une solution de Ni(COD)₂ (230 mg, 0.840 mmol) dans 20 mL de THF est ajoutée goutte à goutte à une solution de 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (350 mg, 1.68 mmol) dans 10 mL de THF. Pendant l'addition, la solution tourne au noir. La solution est agitée pendant 30 minutes et le solvant est évaporé sous vide pour donner un solide noir. Le produit est séché pendant encore 1 heure sous vide. Le composé Ni(dmphen)₂ est obtenu sous la forme d'une poudre noire sensible à l'air et à l'humidité dans un rendement de 100 %. Il n'y a pas de méthode de cristallisation connue pour ce composé donc il est important d'utiliser des produits de départ les plus purs possible. RMN ¹H (C₆D₆) : δ 8.98 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, dmphen-H), 7.66 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, dmphen-H), 7.31 (s, 2H, dmphen-H), 2.24 (s, 6H, dmphen-CH₃)

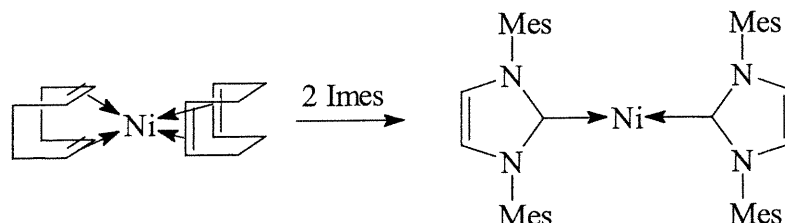
Synthèse de bis(diphénylphosphinoéthane)nickel, Ni(dppe)₂



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁸⁷ Une fiole Schlenk est chargée avec Ni(COD)₂ (300 mg, 1.10 mmol), diphénylphosphinoéthane (869 mg, 2.20 mmol) et 15 mL d'hexanes. Une suspension jaune est obtenue après 20 minutes d'agitation à la température de la pièce. Le solvant est extrait par filtration et le résidu est lavé avec de hexanes (2 fois 10 mL). Le

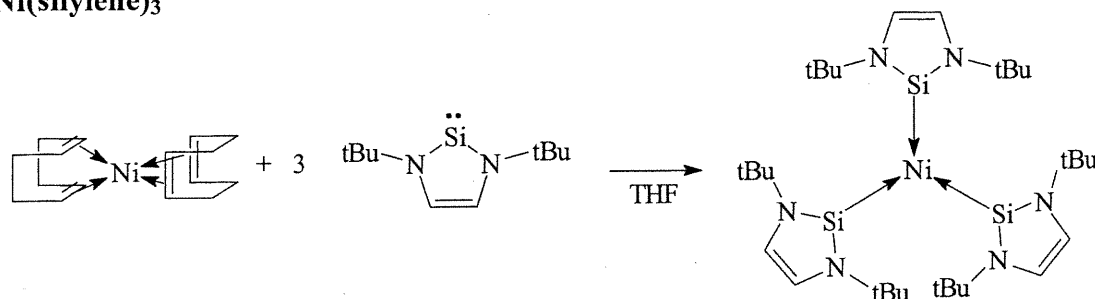
solide jaune est séché sous vide pendant 1 heure. Le composé titre (0.84 g, 90 %) est obtenu sous la forme d'une poudre jaune. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): δ 44.7 (s).

Synthèse de bis[1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène]nickel, Ni(Imes)₂



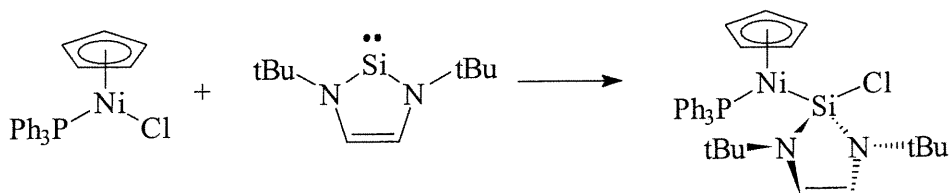
Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁷⁵ Une solution de Imes (1.12 g, 3.64 mmol) dans 80 mL de THF est ajoutée goutte à goutte à une solution de Ni(COD)₂ (0.500 g, 1.82 mmol) dans 40 mL de THF. La solution tourne graduellement au noir-violet. La solution est agitée pendant 20 minutes après la fin de l'addition. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est séché *in vacuo* pendant 2 heures. Le solide est pulvérisé pour donner une poudre noire très sensible à l'air et à l'humidité. Le composé Ni(Imes)₂ (1.07 g, 88%) est obtenu pur par RMN ^1H . Le solide est conservé à $-35\text{ }^\circ\text{C}$ dans la boîte à gants. La recristallisation du composé a été tentée à plusieurs reprises selon les conditions expérimentales publiées (hexane chaud) mais le produit a décomposé à chaque essai. RMN ^1H (C_6D_6) : δ 6.80 (s, 4H, mésityl-*m*-H), 6.00 (s, 2H, imidazol-(4,5)-H), 2.29 (s, 6H, mésityl-*p*-CH₃), 2.07 (s, 12H, mésityl-*o*-CH₃).

Synthèse de tris(1,3-di-tert-butyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazasilol-2-ylidène)nickel, Ni(silylène)₃



Le composé a été préparé selon une procédure publiée antérieurement suivant quelques modifications.⁵⁵ Le Ni(COD)₂ (233 mg, 0.847 mmol) et le silylène (^tBuNCH=CHN^tBu)Si (500 mg, 2.63 mmol) sont solubilisés dans 30 mL de THF. La solution rouge résultante est agitée pendant quelques minutes à la température de la pièce. Le solvant est évaporé sous vide et le composé titre est obtenu sous la forme d'un solide rouge (300 mg, 56 %). RMN ¹H. (C₆D₆) : δ 6.60 (s, 2H, diazasilol-CH), 1.54 (s, 18H, ^tBu).

Synthèse de (cyclopentadiényl)Ni(PPh₃)[(^tBuNCH=CHN^tBu)SiCl]



Une fiole Schlenk est chargée avec CpNi(PPh₃)(Cl) **1**, (0.200 g, 0.47 mmol), le silylène (^tBuNCH=CHN^tBu)Si (0.140 g, 0.73 mmol, 1.5 eq.) et un agitateur magnétique. Le mélange est solubilisé dans un minimum de toluène et une solution bleu-marine est obtenue instantanément. Le solvant est évaporé sous vide et un solide sec bleu marin est obtenu correspondant au composé titre dans un rendement de 100 %. RMN ¹H (C₆D₆) δ 7.33 (PPh₃), 6.99 (PPh₃), 5.89 (s, diazasilol-C(4,5)), 5.27 (s, Cp-H), 1.37 (s, ^tBu); RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆) δ 135-129 (PPh₃), 116.4 (diazasilol-C(4,5)), 95.9 (Cp), 52.6 (C(CH₃)₃), 31.6 (C(CH₃)₃); RMN ³¹P{¹H} (C₆D₆, 161.98 MHz) δ 39.19, ²⁹Si satellites ²J_{Si-P} = 41.3 Hz; RMN ²⁹Si{¹H} (C₆D₆, 79.49 MHz) δ -18.01 (d, ²J_{Si-P} = 42 Hz).

Références

- 1 Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*, 3^{ème} Ed., John Wiley & Sons, Toronto, 1995.
- 2 Parker, S. P. *Dictionary of Chemistry*, McGraw-Hill, Toronto, 1997.
- 3 Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2^{ème} Ed., University Science Books, Sausalito, California, 1987.
- 4 Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- 5 Miller, R. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359-1410.
- 6 Site Internet de Carborundum Corp. <http://www.carbo.com>.
- 7 Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M.; *Organosilicon High Molecular Weight Compounds*, U. S. Patent No. 4159259, 1979.
- 8 Site Internet de Casil S.A. <http://www.casil.com.br>.
- 9 March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 4^{ème} Ed., Wiley Interscience, 1992, pp. 449-450.
- 10 Schwab, S. T.; Paul, P. P. Nishida, R. *Method of Preparing Polysilanes and Resultant Products*, U. S. Patent No. 5798428, 1998.
- 11 West, R. J. *Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327-346.
- 12 Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.* **1924**, *125*, 2291.
- 13 Berris, B. C. *Method of Producing Polysilane Compounds*, U. S. Patent No. 5047569, 1991.
- 14 Nishida, R.; Kawasaki, S.; Murase, H. *Process for the Preparation of Polysilanes*, U. S. Patent No. 6174982, 2001.
- 15 Gauvin, F.; Harrod, J. F.; Woo, H. G. *Adv. Organomet. Chem.*, vol 42, 363-405.
- 16 Chang, L. S.; Corey, J. Y. *Organometallics* **1989**, *8*, 1885-1893.
- 17 Tilley, T. D. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22
- 18 Berris, B. C. *Method of Producing Polysilane Compounds*, U. S. Patent No. 5089648, 1992.
- 19 Tanaka, M.; Banu, P. S. C. *Polysilane and its Production*, Jap. Patent No. 3141108, 1999.

- 20 Chauhan, B. P. S.; Shimizu, T.; Tanaka, M. *Chem. Lett.* **1997**, 785
- 21 Boudjouk, P.; Rajkumar, A. B.; Parker, W. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 245-246.
- 22 Fontaine, F. G.; Kadkhodazadeh, T.; Zargarian, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1253-1254.
- 23 Fontaine, F. G.; Zargarian, D. Résultats non publiés.
- 24 Vollmerhaus, R.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 4762-4764
- 25 Mathey, F.; Sevin, A. *Introduction à la Chimie Moléculaire des Éléments de Transition*, Ed. Ellipse, Paris, 1991.
- 26 Gilchrist, Thomas L. *Heterocyclic Chemistry*, 3rd edition, Longman Editions, 1997.
- 27 Arduengo, A. J. III; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- 28 Dixon, D. A.; Arduengo, A. J. III. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180-4182.
- 29 Arduengo, A. J. III; Rasika Dias, H. V.; Harlow, R.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- 30 Arduengo, A. J. III *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32(11)*, 913-921.
- 31 Frohlich, N.; Pidun, U.; Stahl, M.; Frenking, G. *Organometallics* **1997**, *16*, 442-448.
- 32 Arduengo, A. J. III; Bock, H.; Chen, H.; Denk, M.; Dixon, D. A.; Green, J. C.; Herrmann, W. A.; Jones, N. L.; Wagner, M.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641-6649.
- 33 Boehme, C.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039-2046.
- 34 Herrmann, W. A.; Kocher, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162-2187.
- 35 Arduengo, A. J. III; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027-11028.
- 36 Arduengo, A. J. III; Davidson, F.; Dias, H. V. R.; Goerlich, J. R.; Khasnis, D.; Marshall, W. J.; Prakasha, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742-12749.
- 37 Herrmann, W. A.; Kocher, C.; Gooßen, L. J.; Artus, G. R. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627-1636.

- 38 Shell International Research Maatschappij, *N-Alkyl- and N-Alkenylimidazoles*, Neth. Appl. no. 6,706,104
- 39 Arduengo, A. J. III *Preparation of 1,3-Disubstituted Imidazolium Salts*, U.S. Patent no. 5 077 414, 1991
- 40 Arduengo, A. J. III; Krafczyk, R.; Schmutzler, R. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- 41 Kuhn, N.; Kratz, T. *Synthesis* **1993**, 561-562.
- 42 Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th edition, John Wiley & Sons Editions, 1991.
- 43 Denk, M. K.; Rodezno, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 737-740.
- 44 Denk, M.; Rodezno, J.; Gupta, S.; Lough, A. J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*; 122-125.
- 45 Herrmann, W. A.; Runte, O.; Artus, G. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, C1-C4.
- 46 Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *27*, 6543-6554.
- 47 Herrmann, W. A.; Reisinger, C. P.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93-96.
- 48 Bohm, V. P. W.; Gstottmayr, C. W. K.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186-190.
- 49 Gehrhus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Heinicke, J.; Boese, R.; Blaser, D. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 211.
- 50 Gehrhus, B.; Lappert, M. F.; Heinicke, J.; Boese, R.; Blaser, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1931.
- 51 Haaf, M.; Schmiedl, A.; Schmedake, T. A.; Powell, D. R.; Millevolte, A. J.; Denk, M.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714-12719.
- 52 Gehrhus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maciejewski, H. *Organometallics* **1998**, *17*, 5599-5601.
- 53 Haaf, M.; Schmedake, T. A.; West, R. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 704-714.
- 54 Arnold, P. L.; Cloke, G. N.; Geldbach, T.; Hitchcock, P. B. *Organometallics* **1999**, *18*, 3228-3233.

- 55 Schmedake, T. A.; Haaf, M.; Paradise, B. J.; Powell, D.; West, R. *Organometallics* **2000**, *19*, 3263-3265.
- 56 Cotton, F. A.; Murillo, C. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Ed., Ed. John, Wiley & Sons, 1999, 1376 p.
- 57 Barnett, K. W.; *J. Chem. Ed.* **1974**, *51*, 6, 422-423.
- 58 Weidler, A.-M. *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 2724.
- 59 Huber, T. A.; Bayrakdarian, M.; Dion, S.; Dubuc, I.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D.; *Organometallics* **1997**, *16*, 5811-5815.
- 60 Abernethy, C. D.; Cowley, A. H.; Jones, R. A.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 3-5.
- 61 Huang, J.; Jafarpour, L.; Hillier, A. C.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; *Organometallics* **2001**, *20*(13), 2878-2882.
- 62 Huang, J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674-2678.
- 63 Huang, J.; Schanz, H.-J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 2370-2375.
- 64 Abernethy, C. D.; Clyburne, J. A. C.; Cowley, A. H.; Jones, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2329-2330.
- 65 Abraham, R. J.; Loftus, P. *Proton and Carbon-13 NMR spectroscopy, an integrated approach*, Ed. John Wiley & Sons, 1985, pp. 165-168.
- 66 Westcott, S. A.; Kakkar, A. K.; Stringer, G.; Taylor, N. J.; Marder, T. B.; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 777.
- 67 Fontaine, F.-G.; Dubois, M.-A.; Zargarian, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 5156-5161.
- 68 Fontaine, F.-G.; Zargarian, D. *Organometallics*, manuscript soumis.
- 69 Whittall, I. R.; Humphrey, M. G.; Hockless, D. C. R.; *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 219-227.
- 70 Bruce, M. I.; Humphrey, M. G.; Matison, J. G.; Roy, S. K.; Swincer, A. G.; *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1955-1961.
- 71 Humphrey, M. G.; Communication personnelle.

- 72 Wang, R. Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D.; *Organometallics* **1999**, *18*, 5548-5552.
- 73 Prud'Homme, J.; Prud'Homme, R. E.; *Synthèse et caractérisation des macromolécules, Manuel de travaux pratiques*; 1ère édition, Les Presses de l'Université de Montréal, 1981, 184 p.
- 74 Gauvin, F. Thèse de Doctorat, Université McGill
- 75 Arduengo, A. J. III; Gamper, S. F.; Calabrese, J. C.; Davidson, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391-4394.
- 76 Pallenberg, A. J.; Marschner, T. M.; Barnhart, D. M.; *Polyhedron* **1997**, *16(16)*, 2711-2719.
- 77 McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **1999**, *18*, 1596-1605.
- 78 Sanford, M. S.; Ullman, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749-750.
- 79 Shimada, S.; Rao, M. L. N.; Hayashi, T.; Tanaka, M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40(1)*, 213-215.
- 80 Kang, Y.; Lee, J.; Kong, Y. K.; Kang, S. O.; Ko, J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 2343-2344.
- 81 Petri, S. H. A.; Eikenberg, D.; Neumann, B.; Stammmler, H.- G.; Jutzi, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 2615-2618.
- 82 American Chemical Society *Chemical Abstracts* **1961**, *55*, 5223e.
- 83 Saito, T.; Munakata, H.; Imoto, H.; *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 84.
- 84 Benkeser, R. A.; Landesmann, H.; Foster, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 648.
- 85 Venanzyl, L. M. *J. Chem. Soc.* **1958**, *1*, 719.
- 86 Schunn, R. A.; Ittel, S. D.; Cushing, M. A. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 94-98.
- 87 Ittel, S. D. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 98-104.
- 88 Cotton, F. A.; Fault, O. D.; Goodgame, D. M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 344.
- 89 Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. *Comprehensive Organometallic Chemistry, Volume 6 : The Synthesis, Reactivity and Structures of Organometallic Compounds*; 1^{ère} Ed., Ed. Pergamon Press, 1982.

Annexes

I. Structure moléculaire du composé (Cp)Ni(IPr)(Cl), 5

Identification	(Cp)Ni(IPr)(Cl)	
Formule empirique	C ₃₂ H ₄₁ Cl N ₂ Ni	
Masse moléculaire	547.828	
Température	220(2)K	
Longueur d'onde	1.54178 Å	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe spatial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Paramètres de maille	<i>a</i> = 12.5814(1) Å	$\alpha = 90$ deg.
	<i>b</i> = 14.6424(1) Å	$\beta = 105.282(1)$ deg.
	<i>c</i> = 16.7532(1) Å	$\gamma = 90$ deg.
Volume	2977.18(4) Å ³	
Z	4	
Densité (calculée)	1.2222 g/cm ³	
Coefficient d'absorption	1.915 mm ⁻¹	
F(000)	1168.0	
Dimensions du cristal	0.13 x 0.24 x 0.45 mm	
Étendue sur θ pour la collection de données	3.64 à 72.94 deg.	
Étendue des indices de Miller	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	
Réflexions mesurées	35025	
Réflexions indépendantes	5733 [R(int) = 0.0668]	
Correction pour l'absorption	Multi-scan	
Transmission max. et min.	0.8300 et 0.5500	
Méthode d'affinement	Moindres-carrés de la matrice complète sur F ²	
Données / restrictions / paramètres	5733 / 30 / 338	
"Goodness-of-fit" sur F ²	1.085	
Facteur R final [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0407, wR ₂ = 0.1125	
Facteur R (total)	R ₁ = 0.0441, wR ₂ = 0.1183	
Excès ou déficit max. de densité électronique	0.358 et -0.452 eÅ ⁻³	

Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes
équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (Cp)Ni(IPr)(Cl), **5**.

U(eq) est défini comme le tiers du tracé du tenseur orthogonalisé U_{ij} .

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni	7691(1)	-601(1)	1613(1)	37(1)
Cl	9237(1)	-1309(1)	2135(1)	57(1)
C(1)	6186(2)	-227(2)	851(1)	56(1)
C(2)	5956(2)	-884(2)	1427(2)	58(1)
C(3)	6453(2)	-1685(2)	1315(2)	71(1)
C(4)	6987(2)	-1548(2)	665(2)	81(1)
C(5)	6764(2)	-676(2)	348(1)	73(1)
C(6)	8163(1)	466(1)	2226(1)	29(1)
N(7)	7897(1)	761(1)	2919(1)	31(1)
C(8)	8537(1)	1504(1)	3264(1)	38(1)
C(9)	9203(1)	1690(1)	2780(1)	38(1)
N(10)	8967(1)	1056(1)	2147(1)	32(1)
C(11)	6990(1)	447(1)	3224(1)	37(1)
C(12)	7170(2)	-250(1)	3815(1)	47(1)
C(13)	6279(2)	-489(2)	4123(2)	68(1)
C(14)	5283(2)	-56(2)	3862(2)	79(1)
C(15)	5131(2)	621(2)	3273(2)	69(1)
C(16)	5974(1)	893(2)	2931(1)	46(1)
C(17)	8253(2)	-744(2)	4112(1)	56(1)
C(18)	8735(3)	-611(3)	5045(2)	96(1)
C(19)	8123(3)	-1755(2)	3886(2)	85(1)
C(20)	5787(2)	1629(2)	2271(1)	51(1)
C(21)	4651(2)	1556(2)	1660(2)	77(1)
C(22)	5962(2)	2589(2)	2634(2)	73(1)
C(23)	9444(1)	1084(1)	1451(1)	36(1)
C(24)	8822(2)	1486(1)	715(1)	47(1)
C(25)	9285(2)	1499(2)	45(1)	58(1)
C(26)	10327(2)	1154(2)	112(1)	60(1)
C(27)	10932(2)	802(2)	852(1)	56(1)
C(28)	10511(2)	753(1)	1543(1)	42(1)
C(29)	7736(2)	1955(2)	662(1)	68(1)
C(30)	6895(3)	1868(3)	-161(2)	103(1)
C(31)	7957(3)	2969(3)	864(2)	117(1)
C(32)	11225(1)	409(1)	2363(1)	47(1)
C(33)	11912(2)	-427(2)	2266(2)	68(1)

C(34) 11980(2) 1182(2) 2801(1) 58(1)

Coordonnées des hydrogènes ($\times 10^4$) et facteur d'agitation thermique isotropes
($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (Cp)Ni(IPr)(Cl), 5.

Atome	x	y	z	U(eq)
H(1)	5986	393	818	71
H(2)	5539	-780	1808	78
H(3)	6447	-2230	1611	122
H(4)	7421	-1983	484	103
H(5)	6959	-430	-113	98
H(8)	8510	1818	3748	45
H(9)	9728	2161	2856	46
H(13)	6364	-957	4518	82
H(14)	4700	-222	4086	95
H(15)	4439	907	3098	83
H(17)	8775	-475	3827	67
H(18A)	8827	36	5168	144
H(18B)	9444	-913	5219	144
H(18C)	8238	-871	5339	144
H(19A)	7676	-2048	4204	127
H(19B)	8843	-2041	4011	127
H(19C)	7767	-1817	3300	127
H(20)	6340	1534	1954	62
H(21A)	4510	926	1484	116
H(21B)	4628	1937	1182	116
H(21C)	4094	1758	1924	116
H(22A)	5451	2698	2969	109
H(22B)	5835	3033	2189	109
H(22C)	6712	2648	2977	109
H(25)	8880	1747	-462	69
H(26)	10622	1160	-349	72
H(27)	11649	588	894	67
H(29)	7418	1687	1090	81
H(30A)	7125	2230	-571	154
H(30B)	6187	2086	-111	154
H(30C)	6831	1233	-331	154
H(31A)	8443	3031	1417	175

H(31B)	7266	3278	837	175
H(31C)	8301	3241	467	175
H(32)	10736	234	2713	57
H(33A)	11433	-892	1949	102
H(33B)	12280	-666	2809	102
H(33C)	12457	-251	1980	102
H(34A)	12447	1381	2457	88
H(34B)	12436	962	3327	88
H(34C)	11535	1690	2897	88

Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
pour le complexe (Cp)Ni(IPr)(Cl), 5.

L'exponentielle du facteur d'agitation thermique anisotrope prend la forme:

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

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	33(1)	36(1)	41(1)	-9(1)	10(1)	-4(1)
Cl	44(1)	36(1)	88(1)	-1(1)	11(1)	6(1)
C(1)	41(1)	67(1)	53(1)	-10(1)	-3(1)	-1(1)
C(2)	34(1)	62(1)	77(1)	-13(1)	14(1)	-13(1)
C(3)	47(1)	56(2)	107(2)	-25(1)	13(1)	-18(1)
C(4)	57(1)	82(2)	98(2)	-60(2)	7(1)	-6(1)
C(5)	63(1)	109(2)	42(1)	-28(1)	3(1)	-7(1)
C(6)	27(1)	31(1)	30(1)	2(1)	7(1)	2(1)
N(7)	27(1)	36(1)	31(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
C(8)	36(1)	38(1)	39(1)	-9(1)	9(1)	-2(1)
C(9)	37(1)	34(1)	44(1)	-5(1)	10(1)	-5(1)
N(10)	31(1)	31(1)	34(1)	1(1)	10(1)	-2(1)
C(11)	30(1)	47(1)	35(1)	-5(1)	12(1)	-3(1)
C(12)	44(1)	54(1)	45(1)	3(1)	17(1)	-5(1)
C(13)	63(1)	82(2)	69(1)	17(1)	34(1)	-11(1)
C(14)	50(1)	115(2)	84(2)	13(2)	39(1)	-8(1)
C(15)	37(1)	105(2)	71(1)	1(1)	24(1)	7(1)
C(16)	33(1)	63(1)	44(1)	-6(1)	12(1)	5(1)
C(17)	53(1)	59(1)	58(1)	21(1)	16(1)	3(1)
C(18)	78(2)	142(3)	61(2)	18(2)	2(1)	9(2)
C(19)	96(2)	56(2)	109(2)	22(1)	38(2)	9(1)

C(20)	41(1)	68(1)	44(1)	-1(1)	10(1)	19(1)
C(21)	51(1)	108(2)	62(1)	-1(1)	-2(1)	23(1)
C(22)	76(2)	68(2)	68(1)	0(1)	10(1)	19(1)
C(23)	42(1)	32(1)	38(1)	-1(1)	18(1)	-7(1)
C(24)	57(1)	44(1)	41(1)	6(1)	16(1)	-6(1)
C(25)	85(2)	51(1)	40(1)	3(1)	22(1)	-14(1)
C(26)	88(2)	52(1)	55(1)	-7(1)	45(1)	-16(1)
C(27)	61(1)	52(1)	68(1)	-9(1)	42(1)	-9(1)
C(28)	45(1)	35(1)	52(1)	-5(1)	24(1)	-7(1)
C(29)	67(1)	84(2)	52(1)	29(1)	15(1)	18(1)
C(30)	79(2)	141(3)	75(2)	39(2)	-4(1)	-1(2)
C(31)	134(3)	99(3)	105(2)	-1(2)	10(2)	63(2)
C(32)	36(1)	48(1)	63(1)	4(1)	22(1)	2(1)
C(33)	53(1)	59(1)	98(2)	6(1)	30(1)	12(1)
C(34)	40(1)	65(1)	70(1)	-4(1)	13(1)	-2(1)

Distances interatomiques [Å] et angles [°] pour le
complexe (Cp)Ni(IPr)(Cl), 5.

Ni-C(6)	1.878(2)	C(12)-C(13)	1.396(3)
Ni-C(1)	2.059(2)	C(12)-C(17)	1.507(3)
Ni-C(4)	2.119(2)	C(13)-C(14)	1.369(4)
Ni-C(5)	2.136(2)	C(14)-C(15)	1.376(4)
Ni-C(2)	2.163(2)	C(15)-C(16)	1.390(3)
Ni-Cl	2.1745(5)	C(16)-C(20)	1.517(3)
Ni-C(3)	2.187(2)	C(17)-C(19)	1.526(4)
C(1)-C(5)	1.413(3)	C(17)-C(18)	1.534(3)
C(1)-C(2)	1.445(3)	C(20)-C(22)	1.525(3)
C(2)-C(3)	1.365(3)	C(20)-C(21)	1.527(3)
C(3)-C(4)	1.436(4)	C(23)-C(28)	1.397(2)
C(4)-C(5)	1.383(4)	C(23)-C(24)	1.403(2)
C(6)-N(7)	1.361(2)	C(24)-C(25)	1.395(3)
C(6)-N(10)	1.362(2)	C(24)-C(29)	1.511(3)
N(7)-C(8)	1.386(2)	C(25)-C(26)	1.383(3)
N(7)-C(11)	1.444(2)	C(26)-C(27)	1.372(3)
C(8)-C(9)	1.338(2)	C(27)-C(28)	1.396(2)
C(9)-N(10)	1.383(2)	C(28)-C(32)	1.515(3)
N(10)-C(23)	1.446(2)	C(29)-C(30)	1.506(3)
C(11)-C(12)	1.398(3)	C(29)-C(31)	1.532(5)
C(11)-C(16)	1.403(2)	C(32)-C(33)	1.531(3)

C(32)-C(34)

1.534(3)

C(6)-Ni-C(1)	102.95(8)	C(9)-C(8)-N(7)	107.10(14)
C(6)-Ni-C(4)	164.52(11)	C(8)-C(9)-N(10)	106.62(14)
C(1)-Ni-C(4)	64.84(10)	C(6)-N(10)-C(9)	111.48(12)
C(6)-Ni-C(5)	126.59(10)	C(6)-N(10)-C(23)	124.95(13)
C(1)-Ni-C(5)	39.31(9)	C(9)-N(10)-C(23)	123.29(13)
C(4)-Ni-C(5)	37.94(11)	C(12)-C(11)-C(16)	123.3(2)
C(6)-Ni-C(2)	113.62(8)	C(12)-C(11)-N(7)	119.19(14)
C(1)-Ni-C(2)	39.93(9)	C(16)-C(11)-N(7)	117.4(2)
C(4)-Ni-C(2)	63.86(9)	C(13)-C(12)-C(11)	116.6(2)
C(5)-Ni-C(2)	65.21(10)	C(13)-C(12)-C(17)	120.1(2)
C(6)-Ni-Cl	93.25(5)	C(11)-C(12)-C(17)	123.2(2)
C(1)-Ni-Cl	162.77(7)	C(14)-C(13)-C(12)	121.5(2)
C(4)-Ni-Cl	98.18(8)	C(13)-C(14)-C(15)	120.4(2)
C(5)-Ni-Cl	124.81(8)	C(14)-C(15)-C(16)	121.6(2)
C(2)-Ni-Cl	136.79(7)	C(15)-C(16)-C(11)	116.6(2)
C(6)-Ni-C(3)	146.35(8)	C(15)-C(16)-C(20)	120.9(2)
C(1)-Ni-C(3)	64.43(10)	C(11)-C(16)-C(20)	122.5(2)
C(4)-Ni-C(3)	38.93(11)	C(12)-C(17)-C(19)	110.8(2)
C(5)-Ni-C(3)	64.32(12)	C(12)-C(17)-C(18)	110.8(2)
C(2)-Ni-C(3)	36.56(9)	C(19)-C(17)-C(18)	111.3(2)
Cl-Ni-C(3)	104.69(7)	C(16)-C(20)-C(22)	112.7(2)
C(5)-C(1)-C(2)	108.3(2)	C(16)-C(20)-C(21)	112.2(2)
C(5)-C(1)-Ni	73.31(13)	C(22)-C(20)-C(21)	110.1(2)
C(2)-C(1)-Ni	73.91(12)	C(28)-C(23)-C(24)	122.7(2)
C(3)-C(2)-C(1)	107.5(2)	C(28)-C(23)-N(10)	119.5(2)
C(3)-C(2)-Ni	72.71(12)	C(24)-C(23)-N(10)	117.8(2)
C(1)-C(2)-Ni	66.16(10)	C(25)-C(24)-C(23)	117.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)	107.9(3)	C(25)-C(24)-C(29)	120.6(2)
C(2)-C(3)-Ni	70.73(12)	C(23)-C(24)-C(29)	122.0(2)
C(4)-C(3)-Ni	67.95(12)	C(26)-C(25)-C(24)	121.2(2)
C(5)-C(4)-C(3)	109.4(2)	C(27)-C(26)-C(25)	119.9(2)
C(5)-C(4)-Ni	71.73(12)	C(26)-C(27)-C(28)	121.9(2)
C(3)-C(4)-Ni	73.13(12)	C(27)-C(28)-C(23)	117.0(2)
C(4)-C(5)-C(1)	106.5(2)	C(27)-C(28)-C(32)	120.4(2)
C(4)-C(5)-Ni	70.33(14)	C(23)-C(28)-C(32)	122.6(2)
C(1)-C(5)-Ni	67.38(11)	C(30)-C(29)-C(24)	115.0(2)
N(7)-C(6)-N(10)	103.74(12)	C(30)-C(29)-C(31)	109.1(2)
N(7)-C(6)-Ni	128.07(11)	C(24)-C(29)-C(31)	108.6(2)
N(10)-C(6)-Ni	127.62(11)	C(28)-C(32)-C(33)	112.7(2)
C(6)-N(7)-C(8)	111.05(12)	C(28)-C(32)-C(34)	109.4(2)
C(6)-N(7)-C(11)	126.59(13)	C(33)-C(32)-C(34)	110.2(2)
C(8)-N(7)-C(11)	121.93(13)		

Angles de torsion [°] pour le complexe (Cp)Ni(IPr)(Cl), 5.

C(6)-Ni-C(1)-C(5)	133.2(2)	C(3)-Ni-C(4)-C(5)	117.8(2)
C(4)-Ni-C(1)-C(5)	-36.7(2)	C(6)-Ni-C(4)-C(3)	-119.6(3)
C(2)-Ni-C(1)-C(5)	-115.3(2)	C(1)-Ni-C(4)-C(3)	-79.8(2)
Cl-Ni-C(1)-C(5)	-26.4(3)	C(5)-Ni-C(4)-C(3)	-117.8(2)
C(3)-Ni-C(1)-C(5)	-80.0(2)	C(2)-Ni-C(4)-C(3)	-35.3(2)
C(6)-Ni-C(1)-C(2)	-111.46(13)	Cl-Ni-C(4)-C(3)	103.3(2)
C(4)-Ni-C(1)-C(2)	78.6(2)	C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	6.0(2)
C(5)-Ni-C(1)-C(2)	115.3(2)	Ni-C(4)-C(5)-C(1)	-57.89(14)
Cl-Ni-C(1)-C(2)	88.9(3)	C(3)-C(4)-C(5)-Ni	63.9(2)
C(3)-Ni-C(1)-C(2)	35.35(14)	C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	-6.4(2)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	4.5(2)	Ni-C(1)-C(5)-C(4)	59.8(2)
Ni-C(1)-C(2)-C(3)	-61.3(2)	C(2)-C(1)-C(5)-Ni	-66.17(13)
C(5)-C(1)-C(2)-Ni	65.78(14)	C(6)-Ni-C(5)-C(4)	179.42(14)
C(6)-Ni-C(2)-C(3)	-159.3(2)	C(1)-Ni-C(5)-C(4)	-118.4(2)
C(1)-Ni-C(2)-C(3)	118.8(2)	C(2)-Ni-C(5)-C(4)	-78.7(2)
C(4)-Ni-C(2)-C(3)	37.5(2)	Cl-Ni-C(5)-C(4)	52.4(2)
C(5)-Ni-C(2)-C(3)	79.7(2)	C(3)-Ni-C(5)-C(4)	-38.1(2)
Cl-Ni-C(2)-C(3)	-35.5(2)	C(6)-Ni-C(5)-C(1)	-62.2(2)
C(6)-Ni-C(2)-C(1)	81.86(14)	C(4)-Ni-C(5)-C(1)	118.4(2)
C(4)-Ni-C(2)-C(1)	-81.3(2)	C(2)-Ni-C(5)-C(1)	39.7(2)
C(5)-Ni-C(2)-C(1)	-39.1(2)	Cl-Ni-C(5)-C(1)	170.76(12)
Cl-Ni-C(2)-C(1)	-154.37(11)	C(3)-Ni-C(5)-C(1)	80.3(2)
C(3)-Ni-C(2)-C(1)	-118.8(2)	C(1)-Ni-C(6)-N(7)	83.55(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.8(2)	C(4)-Ni-C(6)-N(7)	120.0(3)
Ni-C(2)-C(3)-C(4)	-58.0(2)	C(5)-Ni-C(6)-N(7)	118.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)-Ni	57.17(13)	C(2)-Ni-C(6)-N(7)	42.9(2)
C(6)-Ni-C(3)-C(2)	35.7(3)	Cl-Ni-C(6)-N(7)	-102.37(13)
C(1)-Ni-C(3)-C(2)	-38.6(2)	C(3)-Ni-C(6)-N(7)	20.5(2)
C(4)-Ni-C(3)-C(2)	-119.5(3)	C(1)-Ni-C(6)-N(10)	-106.53(14)
C(5)-Ni-C(3)-C(2)	-82.4(2)	C(4)-Ni-C(6)-N(10)	-70.1(4)
Cl-Ni-C(3)-C(2)	155.7(2)	C(5)-Ni-C(6)-N(10)	-71.4(2)
C(6)-Ni-C(3)-C(4)	155.2(2)	C(2)-Ni-C(6)-N(10)	-147.22(13)
C(1)-Ni-C(3)-C(4)	80.9(2)	Cl-Ni-C(6)-N(10)	67.54(13)
C(5)-Ni-C(3)-C(4)	37.1(2)	C(3)-Ni-C(6)-N(10)	-169.5(2)
C(2)-Ni-C(3)-C(4)	119.5(3)	N(10)-C(6)-N(7)-C(8)	-1.0(2)
Cl-Ni-C(3)-C(4)	-84.8(2)	Ni-C(6)-N(7)-C(8)	170.76(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-3.3(3)	N(10)-C(6)-N(7)-C(11)	171.54(14)
Ni-C(3)-C(4)-C(5)	-63.0(2)	Ni-C(6)-N(7)-C(11)	-16.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)-Ni	59.7(2)	C(6)-N(7)-C(8)-C(9)	0.9(2)
C(6)-Ni-C(4)-C(5)	-1.7(4)	C(11)-N(7)-C(8)-C(9)	-172.06(14)
C(1)-Ni-C(4)-C(5)	38.0(2)	N(7)-C(8)-C(9)-N(10)	-0.4(2)
C(2)-Ni-C(4)-C(5)	82.5(2)	N(7)-C(6)-N(10)-C(9)	0.8(2)
Cl-Ni-C(4)-C(5)	-138.9(2)	Ni-C(6)-N(10)-C(9)	-171.05(11)

N(7)-C(6)-N(10)-C(23)	-173.33(14)	C(24)-C(23)-C(28)-C(32)	173.5(2)
Ni-C(6)-N(10)-C(23)	14.8(2)	N(10)-C(23)-C(28)-C(32)	-3.4(3)
C(8)-C(9)-N(10)-C(6)	-0.3(2)	C(25)-C(24)-C(29)-C(30)	38.7(3)
C(8)-C(9)-N(10)-C(23)	173.97(14)	C(23)-C(24)-C(29)-C(30)	-146.2(2)
C(6)-N(7)-C(11)-C(12)	94.3(2)	C(25)-C(24)-C(29)-C(31)	-83.8(3)
C(8)-N(7)-C(11)-C(12)	-93.9(2)	C(23)-C(24)-C(29)-C(31)	91.2(3)
C(6)-N(7)-C(11)-C(16)	-88.5(2)	C(27)-C(28)-C(32)-C(33)	-42.2(2)
C(8)-N(7)-C(11)-C(16)	83.3(2)	C(23)-C(28)-C(32)-C(33)	141.7(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.7(3)	C(27)-C(28)-C(32)-C(34)	80.7(2)
N(7)-C(11)-C(12)-C(13)	176.4(2)	C(23)-C(28)-C(32)-C(34)	-95.4(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	178.4(2)		
N(7)-C(11)-C(12)-C(17)	-4.5(3)		
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.5(4)		
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-179.7(2)		
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.2(4)		
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.6(4)		
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-0.6(4)		
C(14)-C(15)-C(16)-C(20)	178.9(2)		
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	1.3(3)		
N(7)-C(11)-C(16)-C(15)	-175.9(2)		
C(12)-C(11)-C(16)-C(20)	-178.2(2)		
N(7)-C(11)-C(16)-C(20)	4.7(3)		
C(13)-C(12)-C(17)-C(19)	62.4(3)		
C(11)-C(12)-C(17)-C(19)	-116.6(2)		
C(13)-C(12)-C(17)-C(18)	-61.7(3)		
C(11)-C(12)-C(17)-C(18)	119.2(2)		
C(15)-C(16)-C(20)-C(22)	86.1(3)		
C(11)-C(16)-C(20)-C(22)	-94.4(2)		
C(15)-C(16)-C(20)-C(21)	-38.8(3)		
C(11)-C(16)-C(20)-C(21)	140.7(2)		
C(6)-N(10)-C(23)-C(28)	-106.7(2)		
C(9)-N(10)-C(23)-C(28)	79.8(2)		
C(6)-N(10)-C(23)-C(24)	76.3(2)		
C(9)-N(10)-C(23)-C(24)	-97.2(2)		
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	3.8(3)		
N(10)-C(23)-C(24)-C(25)	-179.2(2)		
C(28)-C(23)-C(24)-C(29)	-171.4(2)		
N(10)-C(23)-C(24)-C(29)	5.6(3)		
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1.9(3)		
C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	173.4(2)		
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.9(3)		
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	2.1(3)		
C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	-0.2(3)		
C(26)-C(27)-C(28)-C(32)	-176.6(2)		
C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	-2.8(3)		
N(10)-C(23)-C(28)-C(27)	-179.7(2)		

II. Structure moléculaire du composé (Cp)Ni(But)(Cl), 6

Identification	(Cp)Ni(But)(Cl)	
Formule empirique	C ₁₆ H ₂₅ Cl N ₂ Ni	
Masse moléculaire	339.54	
Température	293(2)K	
Longueur d'onde	1.54178 Å	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe spatial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Paramètres de maille	a = 9.662(2) Å	α = 90 deg.
	b = 11.045(2) Å	β = 97.57(3) deg.
	c = 15.829(3) Å	γ = 90 deg.
Volume	1674.5(6) Å ³	
Z	4	
Densité (calculée)	1.3468 g/cm ³	
Coefficient d'absorption	3.058 mm ⁻¹	
F(000)	720	
Dimensions du cristal	0.47 x 0.27 x 0.19 mm	
Étendue sur θ pour la collection de données	4.90 à 69.93 deg.	
Étendue des indices de Miller	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	
Réflexions mesurées	20033	
Réflexions indépendantes	3161 [R(int) = 0.319]	
Correction pour l'absorption	Integration	
Transmission max. et min.	0.6127 et 0.4126	
Méthode d'affinement	Moindres-carrés de la matrice complète sur F ²	
Données / restrictions / paramètres	3161 / 0 / 188	
"Goodness-of-fit" sur F ²	0.964	
Facteur R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0752, wR2 = 0.1932	
Facteur R (total)	R1 = 0.0931, wR2 = 0.2015	
Coefficient d'extinction	0.0028(6)	
Excès ou déficit max. de densité électronique	1.180 et -0.750 e. Å ⁻³	

Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (Cp)Ni(But)(Cl), **6**.

U(eq) est défini comme le tiers du tracé du tenseur orthogonalisé U_{ij} .

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni	1090(1)	5883(1)	7490(1)	35(1)
Cl	32(1)	4204(1)	6997(1)	49(1)
C(1)	1044(6)	6678(7)	8747(3)	62(2)
C(2)	1240(7)	5455(7)	8848(3)	75(2)
C(3)	2565(7)	5145(6)	8563(4)	66(2)
C(4)	3126(6)	6177(6)	8297(3)	61(2)
C(5)	2174(6)	7111(6)	8327(3)	59(2)
C(6)	627(4)	6810(4)	6448(2)	32(1)
N(7)	1297(4)	6806(3)	5734(2)	34(1)
C(8)	543(5)	7471(5)	5095(3)	48(1)
C(9)	-559(5)	7930(5)	5399(3)	49(1)
N(10)	-531(4)	7513(3)	6231(2)	35(1)
C(11)	-1634(5)	7878(5)	6773(3)	42(1)
C(12)	-2179(6)	6783(6)	7206(4)	55(1)
C(13)	-1000(6)	8830(5)	7412(4)	59(2)
C(14)	-2867(6)	8462(7)	6207(4)	71(2)
C(15)	2585(5)	6126(5)	5565(3)	40(1)
C(16)	3612(7)	5971(9)	6328(4)	99(3)
C(17)	3233(8)	6745(8)	4862(5)	96(3)
C(18)	2086(7)	4880(6)	5215(5)	80(2)

Coordonnées des hydrogènes ($\times 10^4$) et facteur d'agitation thermique isotropes
 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (Cp)Ni(IBut)(Cl), 6.

Atome	x	y	z	U(eq)
H(1)	290	7162	8934	75
H(2)	631	4899	9110	89
H(3)	2997	4341	8587	79
H(4)	4035	6245	8089	73
H(5)	2343	7962	8197	71
H(8)	769	7579	4547	57
H(9)	-1228	8438	5109	58
H(12A)	-2501	6186	6784	83
H(12B)	-2938	7024	7503	83
H(12C)	-1444	6446	7603	83
H(13A)	-227	8483	7775	88
H(13B)	-1694	9099	7751	88
H(13C)	-679	9507	7110	88
H(14A)	-2538	9135	5905	107
H(14B)	-3544	8741	6556	107
H(14C)	-3291	7876	5806	107
H(16A)	3959	6749	6527	149
H(16B)	4373	5482	6191	149
H(16C)	3176	5580	6767	149
H(17A)	3540	7540	5046	143
H(17B)	2554	6807	4364	143
H(17C)	4017	6280	4731	143
H(18A)	2877	4403	5112	120
H(18B)	1472	4983	4692	120
H(18C)	1597	4476	5624	120

Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
pour le complexe (Cp)Ni(But)(Cl), 6.

L'exponentielle du facteur d'agitation thermique anisotrope prend la forme:

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

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	41(1)	43(1)	19(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
Cl	62(1)	49(1)	38(1)	-5(1)	6(1)	-9(1)
C(1)	67(4)	92(5)	25(2)	-19(3)	-5(2)	16(3)
C(2)	87(5)	110(6)	22(2)	20(3)	-10(3)	-34(4)
C(3)	81(4)	72(4)	37(3)	3(3)	-20(3)	17(4)
C(4)	51(3)	90(5)	36(3)	-5(3)	-12(2)	-1(3)
C(5)	68(4)	65(4)	39(3)	-5(3)	-13(3)	-16(3)
C(6)	37(2)	39(2)	21(2)	-3(2)	5(2)	-3(2)
N(7)	39(2)	46(2)	18(2)	-2(2)	4(1)	0(2)
C(8)	55(3)	66(3)	21(2)	6(2)	4(2)	10(3)
C(9)	56(3)	63(3)	25(2)	6(2)	-1(2)	15(3)
N(10)	41(2)	45(2)	19(2)	-2(2)	3(1)	6(2)
C(11)	39(2)	50(3)	35(2)	-8(2)	5(2)	10(2)
C(12)	49(3)	70(4)	51(3)	-1(3)	17(2)	1(3)
C(13)	67(4)	57(3)	53(3)	-23(3)	14(3)	1(3)
C(14)	54(3)	105(5)	55(4)	9(4)	5(3)	38(4)
C(15)	38(2)	55(3)	29(2)	-2(2)	7(2)	5(2)
C(16)	59(4)	190(10)	48(4)	-11(5)	-2(3)	44(5)
C(17)	87(5)	123(7)	88(5)	39(5)	53(4)	31(5)
C(18)	81(4)	70(4)	91(5)	-15(4)	22(4)	16(4)

Distances interatomiques [Å] et angles [°] pour le
complexe (Cp)Ni(But)(Cl), 6.

Ni-C(6)	1.944(4)	C(6)-N(7)	1.374(5)
Ni-C(5)	2.080(5)	N(7)-C(8)	1.378(6)
Ni-C(1)	2.180(5)	N(7)-C(15)	1.507(6)
Ni-C(2)	2.186(5)	C(8)-C(9)	1.326(7)
Ni-Cl	2.2100(15)	C(9)-N(10)	1.393(5)
Ni-C(3)	2.223(5)	N(10)-C(11)	1.509(5)
Ni-C(4)	2.224(5)	C(11)-C(12)	1.518(7)
C(1)-C(2)	1.370(10)	C(11)-C(13)	1.529(7)
C(1)-C(5)	1.433(9)	C(11)-C(14)	1.536(7)
C(2)-C(3)	1.454(10)	C(15)-C(16)	1.469(7)
C(3)-C(4)	1.353(9)	C(15)-C(17)	1.510(7)
C(4)-C(5)	1.388(8)	C(15)-C(18)	1.537(8)
C(6)-N(10)	1.368(5)		
C(6)-Ni-C(5)	103.7(2)	C(1)-C(2)-C(3)	108.1(6)
C(6)-Ni-C(1)	122.2(2)	C(1)-C(2)-Ni	71.5(3)
C(5)-Ni-C(1)	39.2(2)	C(3)-C(2)-Ni	72.1(3)
C(6)-Ni-C(2)	157.9(3)	C(4)-C(3)-C(2)	107.6(6)
C(5)-Ni-C(2)	63.4(2)	C(4)-C(3)-Ni	72.3(3)
C(1)-Ni-C(2)	36.6(3)	C(2)-C(3)-Ni	69.4(3)
C(6)-Ni-Cl	95.61(13)	C(3)-C(4)-C(5)	108.7(6)
C(5)-Ni-Cl	160.59(18)	C(3)-C(4)-Ni	72.2(3)
C(1)-Ni-Cl	126.6(2)	C(5)-C(4)-Ni	65.6(3)
C(2)-Ni-Cl	97.7(2)	C(4)-C(5)-C(1)	108.5(6)
C(6)-Ni-C(3)	153.4(2)	C(4)-C(5)-Ni	76.9(3)
C(5)-Ni-C(3)	62.3(3)	C(1)-C(5)-Ni	74.2(3)
C(1)-Ni-C(3)	62.6(2)	N(10)-C(6)-N(7)	104.7(3)
C(2)-Ni-C(3)	38.5(3)	N(10)-C(6)-Ni	127.0(3)
Cl-Ni-C(3)	100.51(19)	N(7)-C(6)-Ni	128.0(3)
C(6)-Ni-C(4)	119.9(2)	C(6)-N(7)-C(8)	110.0(4)
C(5)-Ni-C(4)	37.4(2)	C(6)-N(7)-C(15)	129.6(4)
C(1)-Ni-C(4)	62.6(2)	C(8)-N(7)-C(15)	120.3(4)
C(2)-Ni-C(4)	61.8(2)	C(9)-C(8)-N(7)	108.1(4)
Cl-Ni-C(4)	131.20(19)	C(8)-C(9)-N(10)	107.5(4)
C(3)-Ni-C(4)	35.4(2)	C(6)-N(10)-C(9)	109.8(4)
C(2)-C(1)-C(5)	106.3(6)	C(6)-N(10)-C(11)	128.7(4)
C(2)-C(1)-Ni	71.9(3)	C(9)-N(10)-C(11)	121.5(4)
C(5)-C(1)-Ni	66.6(3)	N(10)-C(11)-C(12)	110.9(4)

N(10)-C(11)-C(13)	108.0(4)	C(16)-C(15)-C(17)	111.0(6)
C(12)-C(11)-C(13)	112.5(4)	N(7)-C(15)-C(17)	109.7(4)
N(10)-C(11)-C(14)	109.4(4)	C(16)-C(15)-C(18)	109.7(6)
C(12)-C(11)-C(14)	108.0(5)	N(7)-C(15)-C(18)	106.4(4)
C(13)-C(11)-C(14)	108.0(5)	C(17)-C(15)-C(18)	106.3(5)
C(16)-C(15)-N(7)	113.4(4)		

Angles de torsion [°] pour le complexe (Cp)Ni(But)(Cl), 6.

C(6)-Ni-C(1)-C(2)	171.5(4)	C(1)-Ni-C(3)-C(2)	36.8(4)
C(5)-Ni-C(1)-C(2)	-117.6(5)	Cl-Ni-C(3)-C(2)	-89.2(4)
Cl-Ni-C(1)-C(2)	43.8(5)	C(4)-Ni-C(3)-C(2)	117.3(6)
C(3)-Ni-C(1)-C(2)	-38.7(4)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-5.2(6)
C(4)-Ni-C(1)-C(2)	-78.8(4)	Ni-C(3)-C(4)-C(5)	55.5(4)
C(6)-Ni-C(1)-C(5)	-70.9(4)	C(2)-C(3)-C(4)-Ni	-60.7(4)
C(2)-Ni-C(1)-C(5)	117.6(5)	C(6)-Ni-C(4)-C(3)	-166.4(4)
Cl-Ni-C(1)-C(5)	161.4(3)	C(5)-Ni-C(4)-C(3)	121.0(6)
C(3)-Ni-C(1)-C(5)	78.9(4)	C(1)-Ni-C(4)-C(3)	80.4(4)
C(4)-Ni-C(1)-C(5)	38.8(4)	C(2)-Ni-C(4)-C(3)	38.8(4)
C(5)-C(1)-C(2)-C(3)	5.3(6)	Cl-Ni-C(4)-C(3)	-35.7(5)
Ni-C(1)-C(2)-C(3)	63.3(4)	C(6)-Ni-C(4)-C(5)	72.6(4)
C(5)-C(1)-C(2)-Ni	-57.9(3)	C(1)-Ni-C(4)-C(5)	-40.7(4)
C(6)-Ni-C(2)-C(1)	-19.4(8)	C(2)-Ni-C(4)-C(5)	-82.2(4)
C(5)-Ni-C(2)-C(1)	38.8(4)	Cl-Ni-C(4)-C(5)	-156.7(3)
Cl-Ni-C(2)-C(1)	-145.9(4)	C(3)-Ni-C(4)-C(5)	-121.0(6)
C(3)-Ni-C(2)-C(1)	116.9(6)	C(3)-C(4)-C(5)-C(1)	8.6(6)
C(4)-Ni-C(2)-C(1)	81.1(4)	Ni-C(4)-C(5)-C(1)	68.1(4)
C(6)-Ni-C(2)-C(3)	-136.3(6)	C(3)-C(4)-C(5)-Ni	-59.5(4)
C(5)-Ni-C(2)-C(3)	-78.1(4)	C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	-8.6(6)
C(1)-Ni-C(2)-C(3)	-116.9(6)	Ni-C(1)-C(5)-C(4)	-70.0(4)
Cl-Ni-C(2)-C(3)	97.2(4)	C(2)-C(1)-C(5)-Ni	61.4(4)
C(4)-Ni-C(2)-C(3)	-35.7(4)	C(6)-Ni-C(5)-C(4)	-121.6(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(6)	C(1)-Ni-C(5)-C(4)	113.8(5)
Ni-C(2)-C(3)-C(4)	62.6(4)	C(2)-Ni-C(5)-C(4)	77.6(4)
C(1)-C(2)-C(3)-Ni	-62.9(4)	Cl-Ni-C(5)-C(4)	63.4(7)
C(6)-Ni-C(3)-C(4)	27.1(7)	C(3)-Ni-C(5)-C(4)	34.2(4)
C(5)-Ni-C(3)-C(4)	-36.1(4)	C(6)-Ni-C(5)-C(1)	124.6(4)
C(1)-Ni-C(3)-C(4)	-80.6(4)	C(2)-Ni-C(5)-C(1)	-36.2(4)
C(2)-Ni-C(3)-C(4)	-117.3(6)	Cl-Ni-C(5)-C(1)	-50.4(7)
Cl-Ni-C(3)-C(4)	153.5(4)	C(3)-Ni-C(5)-C(1)	-79.7(4)
C(6)-Ni-C(3)-C(2)	144.4(5)	C(4)-Ni-C(5)-C(1)	-113.8(5)
C(5)-Ni-C(3)-C(2)	81.3(4)	C(5)-Ni-C(6)-N(10)	-88.0(4)

C(1)-Ni-C(6)-N(10)	-50.1(5)	N(7)-C(6)-N(10)-C(9)	-0.1(5)
C(2)-Ni-C(6)-N(10)	-36.6(8)	Ni-C(6)-N(10)-C(9)	-174.0(3)
Cl-Ni-C(6)-N(10)	90.3(4)	N(7)-C(6)-N(10)-C(11)	-177.6(4)
C(3)-Ni-C(6)-N(10)	-142.4(5)	Ni-C(6)-N(10)-C(11)	8.6(7)
C(4)-Ni-C(6)-N(10)	-124.7(4)	C(8)-C(9)-N(10)-C(6)	1.5(6)
C(5)-Ni-C(6)-N(7)	99.6(4)	C(8)-C(9)-N(10)-C(11)	179.2(4)
C(1)-Ni-C(6)-N(7)	137.5(4)	C(6)-N(10)-C(11)-C(12)	-50.2(6)
C(2)-Ni-C(6)-N(7)	151.1(5)	C(9)-N(10)-C(11)-C(12)	132.6(5)
Cl-Ni-C(6)-N(7)	-82.1(4)	C(6)-N(10)-C(11)-C(13)	73.5(6)
C(3)-Ni-C(6)-N(7)	45.2(7)	C(9)-N(10)-C(11)-C(13)	-103.7(5)
C(4)-Ni-C(6)-N(7)	62.9(5)	C(6)-N(10)-C(11)-C(14)	-169.2(5)
N(10)-C(6)-N(7)-C(8)	-1.2(5)	C(9)-N(10)-C(11)-C(14)	13.6(7)
Ni-C(6)-N(7)-C(8)	172.5(4)	C(6)-N(7)-C(15)-C(16)	-33.8(8)
N(10)-C(6)-N(7)-C(15)	-175.9(4)	C(8)-N(7)-C(15)-C(16)	152.1(6)
Ni-C(6)-N(7)-C(15)	-2.1(7)	C(6)-N(7)-C(15)-C(17)	-158.5(5)
C(6)-N(7)-C(8)-C(9)	2.2(6)	C(8)-N(7)-C(15)-C(17)	27.4(7)
C(15)-N(7)-C(8)-C(9)	177.4(4)	C(6)-N(7)-C(15)-C(18)	86.9(6)
N(7)-C(8)-C(9)-N(10)	-2.2(6)	C(8)-N(7)-C(15)-C(18)	-87.3(6)

III. Structure moléculaire du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), 8

Identification	(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl)
Formule empirique	C ₃₄ H ₄₀ Cl N ₂ Ni
Masse moléculaire	570.840
Température	293(2)K
Longueur d'onde	1.54178 Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Paramètres de maille	a = 14.5953(2) Å α = 90 deg. b = 15.1375(2) Å β = 108.436(1) deg. c = 15.0340(2) Å γ = 90 deg.
Volume	3151.09(7) Å ³
Z	4
Densité (calculée)	1.2033 g/cm ³
Coefficient d'absorption	1.832 mm ⁻¹
F(000)	1212.0
Dimensions du cristal	0.55 x 0.23 x 0.02 mm
Étendue sur θ pour la collection de données	3.19 à 73.01 deg.
Étendue des indices de Miller	-17 ≤ h ≤ 17 -14 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 18
Réflexions mesurées	37508
Réflexions indépendantes	6123 [R(int) = 0.0632]
Correction pour l'absorption	Multi-scan
Transmission max. et min.	0.7700 and 0.5500
Méthode d'affinement	Moindres-carrés de la matrice complète sur F ²
Données / restrictions / paramètres	6123 / 11 / 349
"Goodness-of-fit" sur F ²	0.929
Facteur R final [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0621, wR ₂ = 0.1457
Facteur R (total)	R ₁ = 0.1072, wR ₂ = 0.1659
Excès ou déficit max. de densité électronique	0.428 and -0.253 e Å ⁻³

Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), **8**.

$U(\text{eq})$ est défini comme le tiers du tracé du tenseur orthogonalisé U_{ij} .

Atome	Occ.	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni	1	7991(1)	1386(1)	1774(1)	51(1)
Cl	1	9152(1)	2217(1)	1625(1)	78(1)
C(1)	1	7014(3)	2450(3)	1789(3)	78(1)
C(2)	1	6954(3)	1739(3)	2343(3)	86(1)
C(3)	1	6671(3)	985(3)	1762(3)	72(1)
C(3A)	1	6348(2)	1298(2)	801(3)	58(1)
C(4)	1	5924(3)	871(3)	-37(4)	82(1)
C(5)	1	5749(4)	1338(5)	-850(4)	108(2)
C(6)	1	5981(4)	2217(6)	-837(4)	114(2)
C(7)	1	6408(3)	2652(3)	-22(4)	96(2)
C(7A)	1	6592(3)	2198(2)	820(3)	64(1)
C(8)	1	7352(4)	3368(3)	2117(4)	141(2)
C(9)	1	8665(2)	300(2)	1964(2)	43(1)
N(10)	1	8548(2)	-456(2)	1451(2)	47(1)
C(11)	1	9249(2)	-1075(2)	1877(2)	57(1)
C(12)	1	9808(2)	-718(2)	2672(2)	53(1)
N(13)	1	9450(2)	122(2)	2720(2)	45(1)
C(14)	1	7803(2)	-643(2)	582(2)	48(1)
C(15)	1	7866(3)	-265(2)	-246(3)	59(1)
C(16)	1	7183(3)	-529(3)	-1085(3)	71(1)
C(17)	1	6469(3)	-1138(3)	-1109(3)	79(1)
C(18)	1	6427(3)	-1472(3)	-274(3)	74(1)
C(19)	1	7090(3)	-1244(2)	592(3)	60(1)
C(20)	1	8643(3)	388(3)	-245(3)	84(1)
C(21)	1	5750(4)	-1432(4)	-2028(3)	123(2)
C(22)	1	7009(3)	-1624(3)	1481(3)	80(1)
C(23)	1	9891(2)	726(2)	3481(2)	43(1)
C(24)	1	9446(2)	896(2)	4144(2)	47(1)
C(25)	1	9877(3)	1498(2)	4843(2)	56(1)
C(26)	1	10748(3)	1885(2)	4916(2)	55(1)
C(27)	1	11193(3)	1680(2)	4263(2)	53(1)
C(28)	1	10778(2)	1101(2)	3525(2)	47(1)
C(29)	1	8539(3)	416(2)	4160(2)	61(1)
C(30)	1	11220(3)	2527(3)	5711(3)	90(1)
C(31)	1	11272(3)	906(2)	2803(3)	66(1)

C(41)	0.50	4137(18)	4271(19)	11055(15)	274(13)
C(42)	0.50	4354(17)	4305(14)	10130(14)	277(13)
C(43)	0.50	5122(13)	5021(12)	10363(9)	166(6)
C(44)	0.50	5236(13)	5168(12)	9406(10)	182(7)
C(45)	0.50	6154(12)	5705(13)	9687(10)	198(7)
C(46)	0.50	6176(12)	6006(12)	8748(10)	165(6)

Coordonnées des hydrogènes ($\times 10^4$) et facteur d'agitation thermique isotropes
($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), **8**.

Atome	Occ.	x	y	z	U(eq)
H(2)	1	7033	1764	3015	104
H(3)	1	6521	405	1970	86
H(4)	1	5759	276	-49	98
H(5)	1	5470	1056	-1421	129
H(6)	1	5840	2522	-1401	137
H(7)	1	6576	3244	-27	115
H(8A)	1	7701	3356	2776	211
H(8B)	1	6803	3752	2005	211
H(8C)	1	7767	3581	1780	211
H(11)	1	9316	-1634	1649	68
H(12)	1	10336	-981	3110	64
H(16)	1	7208	-287	-1646	85
H(18)	1	5936	-1868	-284	89
H(23A)	1	8431	974	-161	127
H(23B)	1	8773	356	-831	127
H(23C)	1	9220	253	259	127
H(21A)	1	5969	-1972	-2229	185
H(21B)	1	5693	-984	-2494	185
H(21C)	1	5132	-1527	-1944	185
H(22A)	1	7508	-2056	1721	120
H(22B)	1	6389	-1900	1360	120
H(22C)	1	7078	-1161	1934	120
H(25)	1	9568	1645	5277	67
H(27)	1	11788	1934	4315	64
H(29A)	1	8108	356	3531	91
H(29B)	1	8227	748	4526	91
H(29C)	1	8708	-158	4432	91

H(30A)	1	11900	2563	5796	136
H(30B)	1	11126	2320	6279	136
H(30C)	1	10934	3101	5558	136
H(31A)	1	11590	344	2936	99
H(31B)	1	11739	1358	2823	99
H(31C)	1	10800	892	2190	99
H(41A)	0.50	4631	3939	11504	411
H(41B)	0.50	3522	3993	10960	411
H(41C)	0.50	4121	4861	11285	411
H(42A)	0.50	4602	3747	9988	332
H(42B)	0.50	3791	4475	9614	332
H(43A)	0.50	4903	5552	10596	199
H(43B)	0.50	5719	4819	10817	199
H(44A)	0.50	5313	4616	9110	218
H(44B)	0.50	4698	5495	8993	218
H(45A)	0.50	6116	6200	10084	237
H(45B)	0.50	6713	5346	10004	237
H(46A)	0.50	6143	5502	8351	248
H(46B)	0.50	6764	6323	8818	248
H(46C)	0.50	5634	6386	8470	248

Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), **8**.

L'exponentielle du facteur d'agitation thermique anisotrope prend la forme:

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

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	56(1)	37(1)	58(1)	3(1)	15(1)	7(1)
Cl	70(1)	48(1)	107(1)	20(1)	16(1)	-8(1)
C(1)	73(3)	55(3)	93(3)	-7(2)	8(2)	31(2)
C(2)	86(3)	103(4)	80(3)	7(3)	41(3)	41(3)
C(3)	67(3)	63(3)	97(3)	12(2)	42(2)	16(2)
C(3A)	44(2)	58(2)	69(3)	5(2)	15(2)	9(2)
C(4)	54(3)	75(3)	111(4)	-7(3)	17(3)	8(2)
C(5)	69(3)	152(6)	90(4)	-14(4)	8(3)	31(4)
C(6)	77(4)	163(6)	97(4)	47(4)	20(3)	37(4)
C(7)	73(3)	87(4)	119(4)	39(3)	16(3)	16(2)

C(7A)	51(2)	53(2)	85(3)	13(2)	16(2)	18(2)
C(8)	116(4)	71(4)	195(6)	-44(4)	-9(4)	26(3)
C(9)	45(2)	40(2)	40(2)	0(1)	10(2)	0(1)
N(10)	51(2)	40(2)	43(2)	-2(1)	7(1)	8(1)
C(11)	64(2)	37(2)	62(2)	-5(2)	9(2)	12(2)
C(12)	60(2)	37(2)	54(2)	-1(1)	6(2)	11(2)
N(13)	53(2)	34(2)	44(2)	1(1)	9(1)	4(1)
C(14)	51(2)	45(2)	44(2)	-9(1)	8(2)	7(2)
C(15)	58(2)	62(2)	56(2)	-5(2)	14(2)	14(2)
C(16)	72(3)	90(3)	43(2)	-8(2)	8(2)	26(2)
C(17)	58(3)	95(3)	68(3)	-28(2)	-2(2)	17(2)
C(18)	54(2)	68(3)	94(3)	-28(2)	13(2)	-2(2)
C(19)	58(2)	48(2)	69(3)	-13(2)	14(2)	1(2)
C(20)	95(3)	96(3)	69(3)	7(2)	36(3)	-8(3)
C(21)	90(4)	162(5)	83(3)	-47(3)	-23(3)	19(3)
C(22)	85(3)	68(3)	93(3)	-4(2)	38(3)	-10(2)
C(23)	54(2)	34(2)	39(2)	3(1)	10(2)	3(1)
C(24)	56(2)	41(2)	43(2)	9(1)	15(2)	2(1)
C(25)	76(3)	48(2)	47(2)	-1(2)	26(2)	-1(2)
C(26)	73(3)	43(2)	46(2)	-2(2)	14(2)	-10(2)
C(27)	59(2)	46(2)	50(2)	7(2)	11(2)	-8(2)
C(28)	58(2)	43(2)	39(2)	9(1)	14(2)	1(2)
C(29)	68(3)	61(2)	57(2)	9(2)	23(2)	-5(2)
C(30)	111(4)	87(3)	73(3)	-31(2)	28(3)	-39(3)
C(31)	69(3)	68(3)	66(2)	3(2)	29(2)	-2(2)

Distances interatomiques [Å] et angles [°] pour le
complexe (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), **8**.

Ni-C(9)	1.890(3)	C(4)-C(5)	1.364(7)
Ni-C(3)	2.015(4)	C(5)-C(6)	1.371(7)
Ni-C(2)	2.033(4)	C(6)-C(7)	1.356(8)
Ni-C(1)	2.156(4)	C(7)-C(7A)	1.390(6)
Ni-Cl	2.177(1)	C(9)-N(10)	1.360(3)
Ni-C(3A)	2.385(4)	C(9)-N(13)	1.362(4)
Ni-C(7A)	2.426(3)	N(10)-C(11)	1.386(4)
C(1)-C(2)	1.381(6)	N(10)-C(14)	1.440(4)
C(1)-C(7A)	1.442(5)	C(11)-C(12)	1.331(4)
C(1)-C(8)	1.504(6)	C(12)-N(13)	1.386(4)
C(2)-C(3)	1.418(6)	N(13)-C(23)	1.446(4)
C(3)-C(3A)	1.449(5)	C(14)-C(19)	1.386(5)
C(3A)-C(4)	1.378(5)	C(14)-C(15)	1.399(5)
C(3A)-C(7A)	1.405(5)	C(15)-C(16)	1.397(5)

C(15)-C(20)	1.504(5)	C(25)-C(26)	1.372(5)
C(16)-C(17)	1.383(6)	C(26)-C(27)	1.375(5)
C(17)-C(18)	1.374(6)	C(26)-C(30)	1.525(4)
C(17)-C(21)	1.513(5)	C(27)-C(28)	1.392(4)
C(18)-C(19)	1.398(5)	C(28)-C(31)	1.510(5)
C(19)-C(22)	1.493(5)	C(41)-C(42)	1.52(1)
C(23)-C(24)	1.376(4)	C(42)-C(43)	1.52(1)
C(23)-C(28)	1.396(4)	C(43)-C(44)	1.516(9)
C(24)-C(25)	1.383(4)	C(44)-C(45)	1.509(9)
C(24)-C(29)	1.516(4)	C(45)-C(46)	1.494(9)

C(9)-Ni-C(3)	101.0(2)	C(4)-C(3A)-C(7A)	120.7(4)
C(9)-Ni-C(2)	125.9(2)	C(4)-C(3A)-C(3)	132.0(4)
C(3)-Ni-C(2)	41.0(2)	C(7A)-C(3A)-C(3)	107.2(4)
C(9)-Ni-C(1)	164.2(2)	C(4)-C(3A)-Ni	131.4(3)
C(3)-Ni-C(1)	65.9(2)	C(7A)-C(3A)-Ni	74.6(2)
C(2)-Ni-C(1)	38.4(2)	C(3)-C(3A)-Ni	57.4(2)
C(9)-Ni-Cl	97.7(1)	C(5)-C(4)-C(3A)	118.6(5)
C(3)-Ni-Cl	161.1(1)	C(4)-C(5)-C(6)	121.0(5)
C(2)-Ni-Cl	126.8(2)	C(7)-C(6)-C(5)	121.6(5)
C(1)-Ni-Cl	96.2(1)	C(6)-C(7)-C(7A)	118.9(5)
C(9)-Ni-C(3A)	114.7(1)	C(7)-C(7A)-C(3A)	119.1(4)
C(3)-Ni-C(3A)	37.3(1)	C(7)-C(7A)-C(1)	133.3(4)
C(2)-Ni-C(3A)	62.2(2)	C(3A)-C(7A)-C(1)	107.5(3)
C(1)-Ni-C(3A)	60.5(2)	C(7)-C(7A)-Ni	132.3(3)
Cl-Ni-C(3A)	129.3(1)	C(3A)-C(7A)-Ni	71.4(2)
C(9)-Ni-C(7A)	146.1(1)	C(1)-C(7A)-Ni	61.7(2)
C(3)-Ni-C(7A)	61.5(2)	N(10)-C(9)-N(13)	103.2(2)
C(2)-Ni-C(7A)	61.0(2)	N(10)-C(9)-Ni	132.9(2)
C(1)-Ni-C(7A)	36.1(1)	N(13)-C(9)-Ni	123.9(2)
Cl-Ni-C(7A)	100.6(1)	C(9)-N(10)-C(11)	111.5(3)
C(3A)-Ni-C(7A)	34.0(1)	C(9)-N(10)-C(14)	127.2(2)
C(2)-C(1)-C(7A)	108.4(4)	C(11)-N(10)-C(14)	121.4(3)
C(2)-C(1)-C(8)	126.7(5)	C(12)-C(11)-N(10)	107.1(3)
C(7A)-C(1)-C(8)	124.6(4)	C(11)-C(12)-N(13)	106.6(3)
C(2)-C(1)-Ni	66.0(2)	C(9)-N(13)-C(12)	111.7(2)
C(7A)-C(1)-Ni	82.2(2)	C(9)-N(13)-C(23)	125.5(2)
C(8)-C(1)-Ni	123.0(3)	C(12)-N(13)-C(23)	122.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)	108.5(4)	C(19)-C(14)-C(15)	122.7(3)
C(1)-C(2)-Ni	75.7(2)	C(19)-C(14)-N(10)	118.2(3)
C(3)-C(2)-Ni	68.8(2)	C(15)-C(14)-N(10)	118.9(3)
C(2)-C(3)-C(3A)	106.9(4)	C(16)-C(15)-C(14)	117.2(4)
C(2)-C(3)-Ni	70.2(2)	C(16)-C(15)-C(20)	120.8(4)
C(3A)-C(3)-Ni	85.4(2)	C(14)-C(15)-C(20)	122.0(3)

C(17)-C(16)-C(15)	122.1(4)	C(25)-C(24)-C(29)	119.6(3)
C(18)-C(17)-C(16)	118.2(4)	C(26)-C(25)-C(24)	122.0(3)
C(18)-C(17)-C(21)	120.5(5)	C(25)-C(26)-C(27)	118.8(3)
C(16)-C(17)-C(21)	121.3(5)	C(25)-C(26)-C(30)	120.9(3)
C(17)-C(18)-C(19)	122.9(4)	C(27)-C(26)-C(30)	120.3(3)
C(14)-C(19)-C(18)	116.9(4)	C(26)-C(27)-C(28)	121.8(3)
C(14)-C(19)-C(22)	122.3(3)	C(27)-C(28)-C(23)	117.2(3)
C(18)-C(19)-C(22)	120.7(4)	C(27)-C(28)-C(31)	120.6(3)
C(24)-C(23)-C(28)	122.2(3)	C(23)-C(28)-C(31)	122.2(3)
C(24)-C(23)-N(13)	119.8(3)	C(43)-C(42)-C(41)	99.5(11)
C(28)-C(23)-N(13)	117.9(3)	C(44)-C(43)-C(42)	100.4(9)
C(23)-C(24)-C(25)	117.9(3)	C(45)-C(44)-C(43)	99.6(9)
C(23)-C(24)-C(29)	122.4(3)	C(46)-C(45)-C(44)	101(1)

Angles de torsion [°] pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl), 8.

C(9)-Ni-C(1)-C(2)	5.0(7)	C(9)-Ni-C(2)-C(3)	-61.6(3)
C(3)-Ni-C(1)-C(2)	40.0(3)	C(1)-Ni-C(2)-C(3)	116.7(4)
Cl-Ni-C(1)-C(2)	-146.4(3)	Cl-Ni-C(2)-C(3)	160.1(2)
C(3A)-Ni-C(1)-C(2)	81.5(3)	C(3A)-Ni-C(2)-C(3)	40.1(2)
C(7A)-Ni-C(1)-C(2)	114.1(4)	C(7A)-Ni-C(2)-C(3)	78.8(3)
C(9)-Ni-C(1)-C(7A)	-109.1(5)	C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	-12.6(4)
C(3)-Ni-C(1)-C(7A)	-74.2(3)	Ni-C(2)-C(3)-C(3A)	-78.5(3)
C(2)-Ni-C(1)-C(7A)	-114.1(4)	C(1)-C(2)-C(3)-Ni	65.9(3)
Cl-Ni-C(1)-C(7A)	99.5(2)	C(9)-Ni-C(3)-C(2)	133.5(3)
C(3A)-Ni-C(1)-C(7A)	-32.6(2)	C(1)-Ni-C(3)-C(2)	-37.4(2)
C(9)-Ni-C(1)-C(8)	124.5(6)	Cl-Ni-C(3)-C(2)	-57.2(5)
C(3)-Ni-C(1)-C(8)	159.4(5)	C(3A)-Ni-C(3)-C(2)	-109.8(3)
C(2)-Ni-C(1)-C(8)	119.4(6)	C(7A)-Ni-C(3)-C(2)	-77.5(3)
Cl-Ni-C(1)-C(8)	-27.0(5)	C(9)-Ni-C(3)-C(3A)	-116.7(2)
C(3A)-Ni-C(1)-C(8)	-159.1(5)	C(2)-Ni-C(3)-C(3A)	109.8(3)
C(7A)-Ni-C(1)-C(8)	-126.4(6)	C(1)-Ni-C(3)-C(3A)	72.4(2)
C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	10.9(4)	Cl-Ni-C(3)-C(3A)	52.6(5)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	-175.7(4)	C(7A)-Ni-C(3)-C(3A)	32.3(2)
Ni-C(1)-C(2)-C(3)	-61.4(3)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	-173.7(4)
C(7A)-C(1)-C(2)-Ni	72.3(3)	Ni-C(3)-C(3A)-C(4)	118.7(4)
C(8)-C(1)-C(2)-Ni	-114.3(4)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	9.5(4)
C(9)-Ni-C(2)-C(1)	-178.3(2)	Ni-C(3)-C(3A)-C(7A)	-58.1(3)
C(3)-Ni-C(2)-C(1)	-116.7(4)	C(2)-C(3)-C(3A)-Ni	67.6(3)
Cl-Ni-C(2)-C(1)	43.4(3)	C(9)-Ni-C(3A)-C(4)	-44.6(4)
C(3A)-Ni-C(2)-C(1)	-76.6(3)	C(3)-Ni-C(3A)-C(4)	-119.6(5)
C(7A)-Ni-C(2)-C(1)	-37.9(2)	C(2)-Ni-C(3A)-C(4)	-163.8(5)

C(1)-Ni-C(3A)-C(4)	152.3(5)	C(2)-Ni-C(7A)-C(3A)	-82.5(3)
Cl-Ni-C(3A)-C(4)	79.9(4)	C(1)-Ni-C(7A)-C(3A)	-122.8(4)
C(7A)-Ni-C(3A)-C(4)	117.6(5)	Cl-Ni-C(7A)-C(3A)	151.2(2)
C(9)-Ni-C(3A)-C(7A)	-162.3(2)	C(9)-Ni-C(7A)-C(1)	152.6(3)
C(3)-Ni-C(3A)-C(7A)	122.8(3)	C(3)-Ni-C(7A)-C(1)	87.4(3)
C(2)-Ni-C(3A)-C(7A)	78.6(3)	C(2)-Ni-C(7A)-C(1)	40.3(3)
C(1)-Ni-C(3A)-C(7A)	34.6(2)	Cl-Ni-C(7A)-C(1)	-86.0(3)
Cl-Ni-C(3A)-C(7A)	-37.7(3)	C(3A)-Ni-C(7A)-C(1)	122.8(4)
C(9)-Ni-C(3A)-C(3)	75.0(3)	C(3)-Ni-C(9)-N(10)	62.1(3)
C(2)-Ni-C(3A)-C(3)	-44.2(2)	C(2)-Ni-C(9)-N(10)	98.1(4)
C(1)-Ni-C(3A)-C(3)	-88.1(3)	C(1)-Ni-C(9)-N(10)	94.3(6)
Cl-Ni-C(3A)-C(3)	-160.5(2)	Cl-Ni-C(9)-N(10)	-114.4(3)
C(7A)-Ni-C(3A)-C(3)	-122.8(3)	C(3A)-Ni-C(9)-N(10)	25.6(4)
C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	0.3(6)	C(7A)-Ni-C(9)-N(10)	7.8(5)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	-176.1(4)	C(3)-Ni-C(9)-N(13)	-118.7(3)
Ni-C(3A)-C(4)-C(5)	-96.1(5)	C(2)-Ni-C(9)-N(13)	-82.7(3)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.7(7)	C(1)-Ni-C(9)-N(13)	-86.6(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	1.4(8)	Cl-Ni-C(9)-N(13)	64.7(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	-1.7(8)	C(3A)-Ni-C(9)-N(13)	-155.3(2)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	1.4(6)	C(7A)-Ni-C(9)-N(13)	-173.1(2)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	-179.2(4)	N(13)-C(9)-N(10)-C(11)	-0.7(4)
C(6)-C(7)-C(7A)-Ni	92.1(6)	Ni-C(9)-N(10)-C(11)	178.5(3)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-0.7(5)	N(13)-C(9)-N(10)-C(14)	178.4(3)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	176.5(3)	Ni-C(9)-N(10)-C(14)	-2.3(5)
Ni-C(3A)-C(7A)-C(7)	128.7(3)	C(9)-N(10)-C(11)-C(12)	0.9(4)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	179.7(3)	C(14)-N(10)-C(11)-C(12)	-178.2(3)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-3.1(4)	N(10)-C(11)-C(12)-N(13)	-0.7(4)
Ni-C(3A)-C(7A)-C(1)	-50.9(3)	N(10)-C(9)-N(13)-C(12)	0.2(3)
C(4)-C(3A)-C(7A)-Ni	-129.4(3)	Ni-C(9)-N(13)-C(12)	-179.1(2)
C(3)-C(3A)-C(7A)-Ni	47.9(2)	N(10)-C(9)-N(13)-C(23)	178.8(3)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	175.7(4)	Ni-C(9)-N(13)-C(23)	-0.5(4)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(7)	2.1(7)	C(11)-C(12)-N(13)-C(9)	0.3(4)
Ni-C(1)-C(7A)-C(7)	-122.8(4)	C(11)-C(12)-N(13)-C(23)	-178.3(3)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	-4.8(4)	C(9)-N(10)-C(14)-C(19)	-108.3(4)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(3A)	-178.4(4)	C(11)-N(10)-C(14)-C(19)	70.8(4)
Ni-C(1)-C(7A)-C(3A)	56.7(3)	C(9)-N(10)-C(14)-C(15)	76.3(4)
C(2)-C(1)-C(7A)-Ni	-61.4(3)	C(11)-N(10)-C(14)-C(15)	-104.6(4)
C(8)-C(1)-C(7A)-Ni	124.9(5)	C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-1.2(5)
C(9)-Ni-C(7A)-C(7)	-83.1(5)	N(10)-C(14)-C(15)-C(16)	174.0(3)
C(3)-Ni-C(7A)-C(7)	-148.2(5)	C(19)-C(14)-C(15)-C(20)	179.7(3)
C(2)-Ni-C(7A)-C(7)	164.7(5)	N(10)-C(14)-C(15)-C(20)	-5.0(5)
C(1)-Ni-C(7A)-C(7)	124.3(6)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.0(5)
Cl-Ni-C(7A)-C(7)	38.4(5)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	179.0(4)
C(3A)-Ni-C(7A)-C(7)	-112.8(6)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	1.6(6)
C(9)-Ni-C(7A)-C(3A)	29.8(4)	C(15)-C(16)-C(17)-C(21)	-178.5(4)
C(3)-Ni-C(7A)-C(3A)	-35.4(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-2.1(6)

C(21)-C(17)-C(18)-C(19)	178.1(4)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-3.4(5)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	0.8(5)	C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	173.5(3)
N(10)-C(14)-C(19)-C(18)	-174.4(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	1.2(5)
C(15)-C(14)-C(19)-C(22)	-178.1(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(30)	-178.2(3)
N(10)-C(14)-C(19)-C(22)	6.7(5)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	0.9(5)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	0.9(6)	C(30)-C(26)-C(27)-C(28)	-179.6(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(22)	179.8(4)	C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	-0.8(5)
C(9)-N(13)-C(23)-C(24)	74.7(4)	C(26)-C(27)-C(28)-C(31)	178.4(3)
C(12)-N(13)-C(23)-C(24)	-107.0(4)	C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	-1.5(4)
C(9)-N(13)-C(23)-C(28)	-107.0(3)	N(13)-C(23)-C(28)-C(27)	-179.9(3)
C(12)-N(13)-C(23)-C(28)	71.4(4)	C(24)-C(23)-C(28)-C(31)	179.3(3)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	3.6(5)	N(13)-C(23)-C(28)-C(31)	1.0(4)
N(13)-C(23)-C(24)-C(25)	-178.1(3)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-172(2)
C(28)-C(23)-C(24)-C(29)	-173.2(3)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-167(2)
N(13)-C(23)-C(24)-C(29)	5.1(4)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-169(1)

IV. Structure moléculaire du composé (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl), 9

Identification	(1-Me-Ind)Ni(ImesCl ₂)(Cl)
Formule empirique	C ₃₄ H ₃₈ Cl ₃ N ₂ Ni
Masse moléculaire	639.724
Température	293(2)K
Longueur d'onde	1.54178 Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Paramètres de maille	a = 8.6050(1) Å α = 90 deg. b = 19.4694(1) Å β = 98.501(1) deg. c = 19.2635(1) Å γ = 90 deg.
Volume	3191.84(4) Å ³
Z	4
Densité (calculée)	1.3313 g/cm ³
Coefficient d'absorption	3.372 mm ⁻¹
F(000)	1340.0
Dimensions du cristal	0.17 x 0.09 x 0.08 mm
Étendue sur θ pour la collection de données	3.25 à 72.89 deg.
Étendue des indices de Miller	-10 ≤ h ≤ 8 -23 ≤ k ≤ 23 -23 ≤ l ≤ 23
Réflexions mesurées	38084
Réflexions indépendantes	6190 [R(int) = 0.0451]
Correction pour l'absorption	Multi-scan
Transmission max. et min.	0.8140 et 0.6970
Méthode d'affinement	Moindres-carrés de la matrice complète sur F ²
Données / restrictions / paramètres	6190 / 9 / 365
"Goodness-of-fit" sur F ²	0.976
Facteur R final [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0517, wR ₂ = 0.1357
Facteur R (total)	R ₁ = 0.0765, wR ₂ = 0.1486
Excès ou déficit max. de densité électronique	0.708 et -0.223 eÅ ⁻³

Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl), **9**.

U(eq) est défini comme le tiers du tracé du tenseur orthogonalisé U_{ij}.

Atome	Occ.	x	y	z	U(eq)
Ni	1	2075(1)	1874(1)	2890(1)	40(1)
Cl	1	3940(1)	2575(1)	3348(1)	56(1)
C(1)	1	1862(3)	2310(2)	1851(1)	45(1)
C(2)	1	1690(4)	1594(2)	1860(2)	56(1)
C(3)	1	355(4)	1440(2)	2185(2)	59(1)
C(3A)	1	-516(4)	2071(2)	2237(2)	51(1)
C(4)	1	-1982(4)	2226(2)	2432(2)	66(1)
C(5)	1	-2453(4)	2897(3)	2433(2)	75(1)
C(6)	1	-1522(4)	3421(2)	2246(2)	65(1)
C(7)	1	-81(4)	3284(2)	2053(2)	51(1)
C(7A)	1	425(3)	2609(2)	2042(1)	41(1)
C(8)	1	3128(4)	2719(2)	1588(2)	63(1)
C(9)	1	2120(3)	1267(1)	3660(1)	38(1)
N(10)	1	2528(3)	586(1)	3645(1)	40(1)
C(11)	1	2595(4)	287(2)	4304(2)	48(1)
Cl(2)	1	2045(2)	723(1)	5597(1)	85(1)
C(12)	1	2213(4)	776(2)	4734(2)	51(1)
Cl(3)	1	3148(1)	-538(1)	4474(1)	75(1)
N(13)	1	1937(3)	1370(1)	4346(1)	41(1)
C(14)	1	2864(3)	223(1)	3035(1)	39(1)
C(15)	1	4322(4)	315(2)	2816(2)	46(1)
C(16)	1	4586(4)	-23(2)	2211(2)	56(1)
C(17)	1	3477(5)	-464(2)	1847(2)	61(1)
C(18)	1	2073(4)	-555(2)	2095(2)	58(1)
C(19)	1	1718(4)	-212(2)	2688(2)	46(1)
C(20)	1	5594(4)	752(2)	3237(2)	62(1)
C(21)	1	3825(6)	-855(2)	1210(2)	98(2)
C(22)	1	180(4)	-331(2)	2943(2)	64(1)
C(23)	1	1572(4)	2014(2)	4661(1)	42(1)
C(24)	1	2802(4)	2374(2)	5043(2)	47(1)
C(25)	1	2426(5)	2965(2)	5391(2)	60(1)
C(26)	1	889(5)	3191(2)	5351(2)	64(1)
C(27)	1	-290(4)	2808(2)	4966(2)	62(1)

C(28)	1	8(4)	2212(2)	4617(2)	50(1)
C(29)	1	4480(4)	2139(2)	5109(2)	66(1)
C(30)	1	518(6)	3832(2)	5742(2)	101(2)
C(31)	1	-1288(4)	1786(2)	4238(2)	72(1)
C(71)	0.50	9300(2)	9208(6)	-65(9)	209(8)
C(72)	0.50	8748(17)	9578(7)	597(7)	186(7)
C(73)	0.50	9659(13)	10286(5)	553(5)	125(4)
C(74)	0.50	10391(16)	10177(6)	-137(6)	153(5)
C(75)	0.50	10920(15)	10869(5)	-380(6)	135(5)
C(76)	0.50	11912(12)	10809(5)	-936(5)	118(4)

Coordonnées des hydrogènes ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes
($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl), **9**.

Atome	Occ.	x	y	z	U(eq)
H(2)	1	2337	1276	1684	67
H(3)	1	85	1010	2338	71
H(4)	1	-2625	1878	2560	80
H(5)	1	-3425	3002	2563	89
H(6)	1	-1874	3872	2252	78
H(7)	1	547	3640	1930	61
H(8A)	1	4024	2430	1566	94
H(8B)	1	3425	3095	1902	94
H(8C)	1	2746	2893	1129	94
H(16)	1	5533	47	2043	67
H(18)	1	1336	-856	1861	69
H(20A)	1	5339	1230	3165	94
H(20B)	1	6586	660	3084	94
H(20C)	1	5660	644	3726	94
H(21A)	1	4543	-595	977	147
H(21B)	1	2867	-928	895	147
H(21C)	1	4288	-1290	1355	147
H(22A)	1	-568	-506	2565	96
H(22B)	1	-199	95	3106	96
H(22C)	1	319	-657	3321	96
H(25)	1	3225	3213	5657	72
H(27)	1	-1324	2957	4942	74
H(29A)	1	5159	2493	5330	98

H(29B)	1	4742	2046	4651	98
H(29C)	1	4612	1729	5389	98
H(30A)	1	1083	3821	6210	151
H(30B)	1	-590	3851	5760	151
H(30C)	1	826	4231	5502	151
H(31A)	1	-1032	1657	3787	108
H(31B)	1	-2247	2045	4177	108
H(31C)	1	-1418	1380	4507	108
H(71A)	0.50	8928	8741	-89	313
H(71B)	0.50	10422	9212	-17	313
H(71C)	0.50	8866	9447	-485	313
H(72A)	0.50	7618	9641	540	279
H(72B)	0.50	9099	9334	1031	279
H(73A)	0.50	8945	10674	513	188
H(73B)	0.50	10464	10350	956	188
H(74A)	0.50	11281	9867	-49	230
H(74B)	0.50	9618	9977	-498	230
H(75A)	0.50	10001	11143	-552	202
H(75B)	0.50	11502	11109	18	202
H(76A)	0.50	12228	11258	-1065	178
H(76B)	0.50	11329	10588	-1338	178
H(76C)	0.50	12827	10541	-768	178

Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl), 9.

L'exponentielle du facteur d'agitation thermique anisotrope prend la forme:

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

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	52(1)	35(1)	32(1)	3(1)	5(1)	-1(1)
Cl	65(1)	53(1)	48(1)	5(1)	-1(1)	-15(1)
C(1)	55(2)	51(2)	28(1)	3(1)	6(1)	5(1)
C(2)	78(2)	51(2)	35(2)	-5(1)	-1(2)	12(2)
C(3)	79(2)	47(2)	47(2)	3(2)	-7(2)	-14(2)
C(3A)	53(2)	56(2)	39(2)	11(1)	-5(1)	-10(1)

C(4)	52(2)	91(3)	54(2)	17(2)	3(2)	-23(2)
C(5)	47(2)	111(3)	66(2)	10(2)	9(2)	13(2)
C(6)	55(2)	70(2)	70(2)	8(2)	12(2)	13(2)
C(7)	53(2)	50(2)	50(2)	9(2)	4(1)	2(1)
C(7A)	45(2)	46(2)	30(1)	5(1)	0(1)	-2(1)
C(8)	62(2)	80(3)	48(2)	13(2)	18(2)	4(2)
C(9)	46(2)	34(1)	34(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
N(10)	54(2)	34(1)	34(1)	2(1)	11(1)	-2(1)
C(11)	71(2)	34(2)	41(2)	9(1)	13(2)	3(1)
Cl(2)	149(1)	73(1)	39(1)	14(1)	33(1)	20(1)
C(12)	73(2)	46(2)	37(2)	5(1)	16(2)	1(2)
Cl(3)	126(1)	40(1)	62(1)	14(1)	23(1)	15(1)
N(13)	58(2)	36(1)	31(1)	1(1)	10(1)	2(1)
C(14)	49(2)	31(1)	37(2)	3(1)	12(1)	0(1)
C(15)	54(2)	35(2)	51(2)	7(1)	13(1)	2(1)
C(16)	62(2)	53(2)	57(2)	9(2)	28(2)	6(2)
C(17)	91(3)	51(2)	44(2)	-7(2)	18(2)	10(2)
C(18)	76(2)	46(2)	49(2)	-12(2)	5(2)	-7(2)
C(19)	55(2)	37(2)	48(2)	-1(1)	10(1)	-4(1)
C(20)	49(2)	52(2)	86(3)	5(2)	11(2)	-6(2)
C(21)	139(4)	103(4)	56(3)	-29(2)	30(3)	11(3)
C(22)	64(2)	55(2)	76(3)	-9(2)	18(2)	-16(2)
C(23)	58(2)	39(2)	31(1)	2(1)	13(1)	6(1)
C(24)	62(2)	49(2)	30(2)	0(1)	6(1)	3(1)
C(25)	85(3)	56(2)	39(2)	-8(2)	13(2)	-2(2)
C(26)	101(3)	47(2)	48(2)	-2(2)	31(2)	10(2)
C(27)	73(2)	60(2)	59(2)	11(2)	34(2)	18(2)
C(28)	58(2)	53(2)	42(2)	8(1)	17(1)	5(2)
C(29)	67(2)	73(2)	52(2)	-3(2)	-6(2)	7(2)
C(30)	143(4)	69(3)	100(3)	-27(3)	49(3)	14(3)
C(31)	64(2)	85(3)	69(3)	-2(2)	18(2)	-9(2)

Distances interatomiques [Å] et angles [°] pour le
complexe (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl), 9.

Ni-C(9)	1.894(3)	C(12)-N(13)	1.379(4)
Ni-C(2)	2.036(3)	N(13)-C(23)	1.447(3)
Ni-C(3)	2.038(3)	C(14)-C(15)	1.393(4)
Ni-C(1)	2.156(3)	C(14)-C(19)	1.393(4)
Ni-Cl	2.1904(9)	C(15)-C(16)	1.386(4)
Ni-C(3A)	2.423(3)	C(15)-C(20)	1.523(4)
Ni-C(7A)	2.458(3)	C(16)-C(17)	1.394(5)
C(1)-C(2)	1.402(4)	C(17)-C(18)	1.375(5)
C(1)-C(7A)	1.462(4)	C(17)-C(21)	1.510(5)
C(1)-C(8)	1.496(4)	C(18)-C(19)	1.395(4)
C(2)-C(3)	1.419(5)	C(19)-C(22)	1.497(4)
C(3)-C(3A)	1.450(5)	C(23)-C(24)	1.388(4)
C(3A)-C(4)	1.402(5)	C(23)-C(28)	1.391(4)
C(3A)-C(7A)	1.407(4)	C(24)-C(25)	1.393(4)
C(4)-C(5)	1.368(6)	C(24)-C(29)	1.502(5)
C(5)-C(6)	1.377(6)	C(25)-C(26)	1.385(5)
C(6)-C(7)	1.373(5)	C(26)-C(27)	1.383(5)
C(7)-C(7A)	1.386(4)	C(26)-C(30)	1.516(5)
C(9)-N(13)	1.367(3)	C(27)-C(28)	1.384(5)
C(9)-N(10)	1.373(3)	C(28)-C(31)	1.492(5)
N(10)-C(11)	1.388(3)	C(71)-C(72)	1.594(9)
N(10)-C(14)	1.438(3)	C(72)-C(73)	1.594(8)
C(11)-C(12)	1.335(4)	C(73)-C(74)	1.567(9)
C(11)-Cl(3)	1.694(3)	C(74)-C(75)	1.518(9)
Cl(2)-C(12)	1.693(3)	C(75)-C(76)	1.470(8)
C(9)-Ni-C(2)	125.32(12)	C(1)-Ni-C(3A)	60.69(11)
C(9)-Ni-C(3)	101.10(13)	Cl-Ni-C(3A)	132.37(8)
C(2)-Ni-C(3)	40.77(13)	C(9)-Ni-C(7A)	145.78(11)
C(9)-Ni-C(1)	164.23(11)	C(2)-Ni-C(7A)	60.93(11)
C(2)-Ni-C(1)	38.94(12)	C(3)-Ni-C(7A)	60.48(12)
C(3)-Ni-C(1)	65.85(13)	C(1)-Ni-C(7A)	36.20(10)
C(9)-Ni-Cl	98.27(8)	Cl-Ni-C(7A)	102.84(7)
C(2)-Ni-Cl	124.28(11)	C(3A)-Ni-C(7A)	33.51(9)
C(3)-Ni-Cl	160.62(10)	C(2)-C(1)-C(7A)	107.3(3)
C(1)-Ni-Cl	94.91(9)	C(2)-C(1)-C(8)	128.0(3)
C(9)-Ni-C(3A)	114.62(11)	C(7A)-C(1)-C(8)	124.0(3)
C(2)-Ni-C(3A)	62.11(13)	C(2)-C(1)-Ni	65.9(2)
C(3)-Ni-C(3A)	36.66(13)	C(7A)-C(1)-Ni	83.2(2)

C(8)-C(1)-Ni	123.8(2)	C(9)-N(13)-C(12)	111.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)	108.0(3)	C(9)-N(13)-C(23)	126.6(2)
C(1)-C(2)-Ni	75.1(2)	C(12)-N(13)-C(23)	122.0(2)
C(3)-C(2)-Ni	69.7(2)	C(15)-C(14)-C(19)	122.5(3)
C(2)-C(3)-C(3A)	108.2(3)	C(15)-C(14)-N(10)	118.9(3)
C(2)-C(3)-Ni	69.6(2)	C(19)-C(14)-N(10)	118.5(3)
C(3A)-C(3)-Ni	86.3(2)	C(16)-C(15)-C(14)	117.4(3)
C(4)-C(3A)-C(7A)	119.2(3)	C(16)-C(15)-C(20)	121.2(3)
C(4)-C(3A)-C(3)	134.1(3)	C(14)-C(15)-C(20)	121.3(3)
C(7A)-C(3A)-C(3)	106.7(3)	C(15)-C(16)-C(17)	122.0(3)
C(4)-C(3A)-Ni	133.6(2)	C(18)-C(17)-C(16)	118.4(3)
C(7A)-C(3A)-Ni	74.6(2)	C(18)-C(17)-C(21)	120.5(4)
C(3)-C(3A)-Ni	57.1(2)	C(16)-C(17)-C(21)	121.1(4)
C(5)-C(4)-C(3A)	118.9(3)	C(17)-C(18)-C(19)	122.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.6(4)	C(14)-C(19)-C(18)	117.3(3)
C(7)-C(6)-C(5)	120.7(4)	C(14)-C(19)-C(22)	122.3(3)
C(6)-C(7)-C(7A)	119.1(3)	C(18)-C(19)-C(22)	120.3(3)
C(7)-C(7A)-C(3A)	120.5(3)	C(24)-C(23)-C(28)	123.2(3)
C(7)-C(7A)-C(1)	131.3(3)	C(24)-C(23)-N(13)	117.7(3)
C(3A)-C(7A)-C(1)	108.2(3)	C(28)-C(23)-N(13)	118.9(3)
C(7)-C(7A)-Ni	134.0(2)	C(23)-C(24)-C(25)	117.4(3)
C(3A)-C(7A)-Ni	71.9(2)	C(23)-C(24)-C(29)	122.6(3)
C(1)-C(7A)-Ni	60.59(14)	C(25)-C(24)-C(29)	120.0(3)
N(13)-C(9)-N(10)	103.2(2)	C(26)-C(25)-C(24)	121.6(3)
N(13)-C(9)-Ni	132.3(2)	C(27)-C(26)-C(25)	118.5(3)
N(10)-C(9)-Ni	124.2(2)	C(27)-C(26)-C(30)	121.2(4)
C(9)-N(10)-C(11)	111.2(2)	C(25)-C(26)-C(30)	120.2(4)
C(9)-N(10)-C(14)	125.1(2)	C(26)-C(27)-C(28)	122.6(3)
C(11)-N(10)-C(14)	123.7(2)	C(27)-C(28)-C(23)	116.8(3)
C(12)-C(11)-N(10)	106.7(3)	C(27)-C(28)-C(31)	121.7(3)
C(12)-C(11)-Cl(3)	130.1(2)	C(23)-C(28)-C(31)	121.4(3)
N(10)-C(11)-Cl(3)	123.2(2)	C(73)-C(72)-C(71)	98.2(6)
C(11)-C(12)-N(13)	107.4(3)	C(74)-C(73)-C(72)	101.0(6)
C(11)-C(12)-Cl(2)	129.2(3)	C(75)-C(74)-C(73)	108.5(8)
N(13)-C(12)-Cl(2)	123.4(2)	C(76)-C(75)-C(74)	112.7(8)

Angles de torsion [°] pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl), 9.

C(9)-Ni-C(1)-C(2)	-4.2(5)	Cl-Ni-C(3)-C(3A)	-65.3(4)
C(3)-Ni-C(1)-C(2)	-40.0(2)	C(7A)-Ni-C(3)-C(3A)	-32.4(2)
Cl-Ni-C(1)-C(2)	142.5(2)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	171.8(3)
C(3A)-Ni-C(1)-C(2)	-80.9(2)	Ni-C(3)-C(3A)-C(4)	-121.1(4)
C(7A)-Ni-C(1)-C(2)	-112.5(3)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	-8.7(3)
C(9)-Ni-C(1)-C(7A)	108.3(4)	Ni-C(3)-C(3A)-C(7A)	58.3(2)
C(2)-Ni-C(1)-C(7A)	112.5(3)	C(2)-C(3)-C(3A)-Ni	-67.1(2)
C(3)-Ni-C(1)-C(7A)	72.4(2)	C(9)-Ni-C(3A)-C(4)	46.9(4)
Cl-Ni-C(1)-C(7A)	-105.1(2)	C(2)-Ni-C(3A)-C(4)	165.4(4)
C(3A)-Ni-C(1)-C(7A)	31.6(2)	C(3)-Ni-C(3A)-C(4)	121.8(4)
C(9)-Ni-C(1)-C(8)	-125.1(4)	C(1)-Ni-C(3A)-C(4)	-150.0(4)
C(2)-Ni-C(1)-C(8)	-120.9(3)	Cl-Ni-C(3A)-C(4)	-82.3(4)
C(3)-Ni-C(1)-C(8)	-160.9(3)	C(7A)-Ni-C(3A)-C(4)	-115.9(4)
Cl-Ni-C(1)-C(8)	21.6(3)	C(9)-Ni-C(3A)-C(7A)	162.8(2)
C(3A)-Ni-C(1)-C(8)	158.3(3)	C(2)-Ni-C(3A)-C(7A)	-78.7(2)
C(7A)-Ni-C(1)-C(8)	126.7(3)	C(3)-Ni-C(3A)-C(7A)	-122.3(3)
C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	-11.7(3)	C(1)-Ni-C(3A)-C(7A)	-34.1(2)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	177.5(3)	Cl-Ni-C(3A)-C(7A)	33.6(2)
Ni-C(1)-C(2)-C(3)	62.4(2)	C(9)-Ni-C(3A)-C(3)	-74.9(2)
C(7A)-C(1)-C(2)-Ni	-74.0(2)	C(2)-Ni-C(3A)-C(3)	43.6(2)
C(8)-C(1)-C(2)-Ni	115.1(3)	C(1)-Ni-C(3A)-C(3)	88.2(2)
C(9)-Ni-C(2)-C(1)	178.6(2)	Cl-Ni-C(3A)-C(3)	155.9(2)
C(3)-Ni-C(2)-C(1)	116.0(3)	C(7A)-Ni-C(3A)-C(3)	122.3(3)
Cl-Ni-C(2)-C(1)	-47.3(2)	C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	-0.4(5)
C(3A)-Ni-C(2)-C(1)	76.9(2)	C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	179.0(4)
C(7A)-Ni-C(2)-C(1)	38.7(2)	Ni-C(3A)-C(4)-C(5)	96.1(4)
C(9)-Ni-C(2)-C(3)	62.6(2)	C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	0.0(6)
C(1)-Ni-C(2)-C(3)	-116.0(3)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.0(6)
Cl-Ni-C(2)-C(3)	-163.3(2)	C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	0.5(5)
C(3A)-Ni-C(2)-C(3)	-39.1(2)	C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	-0.9(5)
C(7A)-Ni-C(2)-C(3)	-77.4(2)	C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	178.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	12.8(3)	C(6)-C(7)-C(7A)-Ni	-94.7(4)
Ni-C(2)-C(3)-C(3A)	78.7(2)	C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	0.8(4)
C(1)-C(2)-C(3)-Ni	-65.9(2)	C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-178.7(3)
C(9)-Ni-C(3)-C(2)	-132.4(2)	Ni-C(3A)-C(7A)-C(7)	-130.9(3)
C(1)-Ni-C(3)-C(2)	38.3(2)	C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-178.9(3)
Cl-Ni-C(3)-C(2)	45.7(4)	C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	1.5(3)
C(3A)-Ni-C(3)-C(2)	111.0(3)	Ni-C(3A)-C(7A)-C(1)	49.3(2)
C(7A)-Ni-C(3)-C(2)	78.6(2)	C(4)-C(3A)-C(7A)-Ni	131.8(3)
C(9)-Ni-C(3)-C(3A)	116.6(2)	C(3)-C(3A)-C(7A)-Ni	-47.8(2)
C(2)-Ni-C(3)-C(3A)	-111.0(3)	C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	-173.5(3)
C(1)-Ni-C(3)-C(3A)	-72.8(2)	C(8)-C(1)-C(7A)-C(7)	-2.1(5)

Ni-C(1)-C(7A)-C(7)	124.4(3)	N(10)-C(9)-N(13)-C(12)	-0.4(3)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	6.2(3)	Ni-C(9)-N(13)-C(12)	-174.4(2)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(3A)	177.6(3)	N(10)-C(9)-N(13)-C(23)	177.1(3)
Ni-C(1)-C(7A)-C(3A)	-55.9(2)	Ni-C(9)-N(13)-C(23)	3.1(4)
C(2)-C(1)-C(7A)-Ni	62.1(2)	C(11)-C(12)-N(13)-C(9)	0.8(4)
C(8)-C(1)-C(7A)-Ni	-126.6(3)	Cl(2)-C(12)-N(13)-C(9)	-178.5(2)
C(9)-Ni-C(7A)-C(7)	86.7(3)	C(11)-C(12)-N(13)-C(23)	-176.8(3)
C(2)-Ni-C(7A)-C(7)	-162.3(3)	Cl(2)-C(12)-N(13)-C(23)	3.9(4)
C(3)-Ni-C(7A)-C(7)	150.6(3)	C(9)-N(10)-C(14)-C(15)	77.8(4)
C(1)-Ni-C(7A)-C(7)	-120.6(4)	C(11)-N(10)-C(14)-C(15)	-101.4(3)
Cl-Ni-C(7A)-C(7)	-40.0(3)	C(9)-N(10)-C(14)-C(19)	-102.6(3)
C(3A)-Ni-C(7A)-C(7)	115.2(4)	C(11)-N(10)-C(14)-C(19)	78.2(4)
C(9)-Ni-C(7A)-C(3A)	-28.5(3)	C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	2.7(4)
C(2)-Ni-C(7A)-C(3A)	82.5(2)	N(10)-C(14)-C(15)-C(16)	-177.7(3)
C(3)-Ni-C(7A)-C(3A)	35.5(2)	C(19)-C(14)-C(15)-C(20)	-175.5(3)
C(1)-Ni-C(7A)-C(3A)	124.2(3)	N(10)-C(14)-C(15)-C(20)	4.1(4)
Cl-Ni-C(7A)-C(3A)	-155.2(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-2.8(5)
C(9)-Ni-C(7A)-C(1)	-152.7(2)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	175.4(3)
C(2)-Ni-C(7A)-C(1)	-41.65(19)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.8(5)
C(3)-Ni-C(7A)-C(1)	-88.7(2)	C(15)-C(16)-C(17)-C(21)	-176.8(3)
Cl-Ni-C(7A)-C(1)	80.6(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	1.4(5)
C(3A)-Ni-C(7A)-C(1)	-124.2(3)	C(21)-C(17)-C(18)-C(19)	179.0(3)
C(2)-Ni-C(9)-N(13)	-159.6(3)	C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	-0.7(4)
C(3)-Ni-C(9)-N(13)	-123.3(3)	N(10)-C(14)-C(19)-C(18)	179.7(3)
C(1)-Ni-C(9)-N(13)	-156.3(4)	C(15)-C(14)-C(19)-C(22)	177.4(3)
Cl-Ni-C(9)-N(13)	57.3(3)	N(10)-C(14)-C(19)-C(22)	-2.2(4)
C(3A)-Ni-C(9)-N(13)	-87.4(3)	C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	-1.4(5)
C(7A)-Ni-C(9)-N(13)	-70.5(3)	C(17)-C(18)-C(19)-C(22)	-179.6(3)
C(2)-Ni-C(9)-N(10)	27.5(3)	C(9)-N(13)-C(23)-C(24)	-99.9(3)
C(3)-Ni-C(9)-N(10)	63.7(3)	C(12)-N(13)-C(23)-C(24)	77.2(4)
C(1)-Ni-C(9)-N(10)	30.7(6)	C(9)-N(13)-C(23)-C(28)	85.3(4)
Cl-Ni-C(9)-N(10)	-115.7(2)	C(12)-N(13)-C(23)-C(28)	-97.5(3)
C(3A)-Ni-C(9)-N(10)	99.7(2)	C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.5(4)
C(7A)-Ni-C(9)-N(10)	116.5(3)	N(13)-C(23)-C(24)-C(25)	-175.0(3)
N(13)-C(9)-N(10)-C(11)	-0.2(3)	C(28)-C(23)-C(24)-C(29)	177.5(3)
Ni-C(9)-N(10)-C(11)	174.4(2)	N(13)-C(23)-C(24)-C(29)	3.0(4)
N(13)-C(9)-N(10)-C(14)	-179.5(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.9(5)
Ni-C(9)-N(10)-C(14)	-4.9(4)	C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	-179.0(3)
C(9)-N(10)-C(11)-C(12)	0.7(4)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	1.4(5)
C(14)-N(10)-C(11)-C(12)	-180.0(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(30)	179.5(3)
C(9)-N(10)-C(11)-Cl(3)	-177.0(2)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-0.6(5)
C(14)-N(10)-C(11)-Cl(3)	2.3(4)	C(30)-C(26)-C(27)-C(28)	-178.6(3)
N(10)-C(11)-C(12)-N(13)	-0.9(4)	C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	-0.8(5)
Cl(3)-C(11)-C(12)-N(13)	176.6(3)	C(26)-C(27)-C(28)-C(31)	176.5(3)
N(10)-C(11)-C(12)-Cl(2)	178.4(3)	C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	1.3(4)
Cl(3)-C(11)-C(12)-Cl(2)	-4.1(6)	N(13)-C(23)-C(28)-C(27)	175.8(3)

C(24)-C(23)-C(28)-C(31)	-176.0(3)	C(72)-C(73)-C(74)-C(75)	164.2(12)
N(13)-C(23)-C(28)-C(31)	-1.5(4)	C(73)-C(74)-C(75)-C(76)	168.1(10)
C(71)-C(72)-C(73)-C(74)	3.9(13)		

V. Structure moléculaire du composé (1-Me-Ind)Ni(IPr)(Cl), 10

Identification	(1-Me-Ind)Ni(IPr)(Cl)	
Formule empirique	C ₃₇ H ₄₅ Cl N ₂ Ni	
Masse moléculaire	611.910	
Température	220(2)K	
Longueur d'onde	1.54178 Å	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe spatial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Paramètres de maille	a = 10.4211(1) Å	α = 90 deg.
	b = 19.1630(1) Å	β = 106.10 deg.
	c = 16.9761(1) Å	γ = 90 deg.
Volume	3257.11(4) Å ³	
Z	4	
Densité (calculée)	1.2479 g/cm ³	
Coefficient d'absorption	1.806 mm ⁻¹	
F(000)	1304.0	
Dimensions du cristal	0.25 x 0.18 x 0.06 mm	
Étendue sur θ pour la collection de données	3.56 à 73.13 deg.	
Étendue des indices de Miller	-12 ≤ h ≤ 12, -23 ≤ k ≤ 23, -21 ≤ l ≤ 21	
Réflexions mesurées	38842	
Réflexions indépendantes	6463 [R(int) = 0.0527]	
Correction pour l'absorption	Multi-scan	
Transmission max. et min.	0.9200 et 0.7600	
Méthode d'affinement	Moindres-carrés de la matrice complète sur F ²	
Données / restrictions / paramètres	6463 / 0 / 379	
"Goodness-of-fit" sur F ²	0.980	
Facteur R final [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0411, wR ₂ = 0.1088	
Facteur R (total)	R ₁ = 0.0518, wR ₂ = 0.1136	
Excès ou déficit max. de densité électronique	0.283 et -0.198 e Å ⁻³	

Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(IPr)(Cl), **10**.

U(eq) est défini comme le tiers du tracé du tenseur orthogonalisé U_{ij} .

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni	7734(1)	1367(1)	2275(1)	30(1)
Cl	7963(1)	312(1)	2781(1)	47(1)
C(1)	6066(2)	1119(1)	1256(1)	40(1)
C(2)	6016(2)	1797(1)	1557(1)	44(1)
C(3)	7153(2)	2167(1)	1472(1)	42(1)
C(3A)	7757(2)	1755(1)	944(1)	39(1)
C(4)	8819(2)	1875(1)	609(1)	53(1)
C(5)	9188(3)	1352(2)	165(1)	62(1)
C(6)	8551(3)	710(2)	54(1)	60(1)
C(7)	7503(2)	576(1)	387(1)	49(1)
C(7A)	7089(2)	1103(1)	823(1)	37(1)
C(8)	5132(2)	532(1)	1258(2)	57(1)
C(9)	9036(2)	1781(1)	3157(1)	28(1)
N(10)	8864(2)	1887(1)	3918(1)	32(1)
C(11)	10031(2)	2123(1)	4465(1)	41(1)
C(12)	10941(2)	2173(1)	4049(1)	39(1)
N(13)	10326(1)	1969(1)	3248(1)	30(1)
C(14)	7598(2)	1829(1)	4112(1)	34(1)
C(15)	7374(2)	1257(1)	4563(1)	38(1)
C(16)	6151(2)	1229(1)	4745(1)	49(1)
C(17)	5211(2)	1740(1)	4488(2)	55(1)
C(18)	5460(2)	2302(1)	4043(2)	52(1)
C(19)	6671(2)	2372(1)	3856(1)	41(1)
C(20)	8417(2)	694(1)	4890(1)	46(1)
C(21)	7823(3)	-42(1)	4797(2)	63(1)
C(22)	9154(3)	842(2)	5792(1)	62(1)
C(23)	6986(2)	3025(1)	3441(1)	50(1)
C(24)	5767(3)	3383(1)	2887(2)	77(1)
C(25)	7764(3)	3546(1)	4089(2)	72(1)
C(26)	10970(2)	2052(1)	2600(1)	32(1)
C(27)	11560(2)	1479(1)	2337(1)	37(1)
C(28)	12223(2)	1601(1)	1740(1)	49(1)
C(29)	12307(2)	2255(1)	1433(2)	54(1)
C(30)	11714(2)	2817(1)	1708(1)	47(1)
C(31)	11014(2)	2728(1)	2289(1)	38(1)

C(32)	11530(2)	747(1)	2683(1)	40(1)
C(33)	12936(2)	509(1)	3145(2)	61(1)
C(34)	10889(3)	226(1)	2015(2)	57(1)
C(35)	10370(2)	3349(1)	2578(1)	47(1)
C(36)	9565(3)	3804(1)	1868(2)	60(1)
C(37)	11423(3)	3796(1)	3175(2)	77(1)

Coordonnées des hydrogènes ($\times 10^4$) et facteur d'agitation thermique isotropes
($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(IPr)(Cl), **10**.

Atome	x	y	z	U(eq)
H(2)	5348	1975	1776	53
H(3)	7461	2599	1713	51
H(4)	9270	2305	686	64
H(5)	9892	1432	-70	75
H(6)	8833	362	-251	72
H(7)	7082	138	320	58
H(8A)	4736	593	1708	85
H(8B)	5617	95	1325	85
H(8C)	4433	527	743	85
H(11)	10157	2228	5022	49
H(12)	11832	2318	4259	47
H(16)	5968	851	5051	58
H(17)	4390	1709	4615	67
H(18)	4797	2644	3862	63
H(20)	9080	715	4570	55
H(21A)	7212	-86	5134	94
H(21B)	8535	-382	4972	94
H(21C)	7344	-124	4228	94
H(22A)	9590	1293	5835	94
H(22B)	9818	483	5996	94
H(22C)	8518	844	6115	94
H(23)	7573	2888	3098	60
H(24A)	5244	3047	2503	116
H(24B)	6052	3756	2587	116
H(24C)	5228	3576	3217	116
H(25A)	8006	3951	3818	107

H(25B)	8567	3325	4425	107
H(25C)	7209	3692	4433	107
H(28)	12624	1224	1544	59
H(29)	12766	2324	1034	65
H(30)	11787	3265	1500	56
H(32)	10987	762	3077	48
H(33A)	13500	512	2777	91
H(33B)	12898	40	3353	91
H(33C)	13302	823	3600	91
H(34A)	10012	393	1713	86
H(34B)	10803	-222	2262	86
H(34C)	11444	174	1644	86
H(35)	9747	3170	2877	56
H(36A)	10168	4025	1599	90
H(36B)	9087	4160	2079	90
H(36C)	8932	3515	1476	90
H(37A)	11912	3510	3631	115
H(37B)	10988	4175	3378	115
H(37C)	12038	3985	2893	115

Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(IPr)(Cl), **10**.

L'exponentielle du facteur d'agitation thermique anisotrope prend la forme:

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

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	31(1)	30(1)	26(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
Cl	65(1)	34(1)	39(1)	3(1)	7(1)	-5(1)
C(1)	33(1)	46(1)	34(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
C(2)	35(1)	51(1)	42(1)	-1(1)	1(1)	9(1)
C(3)	47(1)	35(1)	36(1)	2(1)	-4(1)	3(1)
C(3A)	40(1)	45(1)	27(1)	6(1)	1(1)	-3(1)
C(4)	51(1)	69(2)	36(1)	12(1)	8(1)	-16(1)
C(5)	51(1)	103(2)	36(1)	8(1)	16(1)	-1(1)
C(6)	65(2)	81(2)	33(1)	-4(1)	12(1)	16(1)
C(7)	56(1)	53(1)	31(1)	-6(1)	3(1)	0(1)
C(7A)	37(1)	42(1)	26(1)	1(1)	-1(1)	-3(1)
C(8)	42(1)	66(2)	59(1)	-5(1)	7(1)	-17(1)
C(9)	32(1)	24(1)	28(1)	-1(1)	7(1)	3(1)

N(10)	33(1)	37(1)	26(1)	-4(1)	7(1)	2(1)
C(11)	41(1)	50(1)	28(1)	-7(1)	4(1)	-1(1)
C(12)	34(1)	45(1)	33(1)	-9(1)	0(1)	-2(1)
N(13)	30(1)	31(1)	28(1)	-3(1)	5(1)	1(1)
C(14)	35(1)	40(1)	27(1)	-9(1)	10(1)	1(1)
C(15)	42(1)	43(1)	30(1)	-9(1)	13(1)	-1(1)
C(16)	53(1)	52(1)	46(1)	-9(1)	23(1)	-9(1)
C(17)	42(1)	64(2)	67(2)	-21(1)	25(1)	-5(1)
C(18)	42(1)	56(1)	59(1)	-17(1)	13(1)	10(1)
C(19)	44(1)	41(1)	37(1)	-12(1)	10(1)	7(1)
C(20)	56(1)	49(1)	35(1)	4(1)	19(1)	8(1)
C(21)	90(2)	50(1)	55(1)	10(1)	32(1)	6(1)
C(22)	69(2)	74(2)	39(1)	7(1)	7(1)	9(1)
C(23)	61(1)	40(1)	51(1)	-1(1)	21(1)	15(1)
C(24)	94(2)	57(2)	74(2)	8(1)	13(2)	32(2)
C(25)	85(2)	48(1)	86(2)	-11(1)	31(2)	-4(1)
C(26)	27(1)	37(1)	33(1)	-1(1)	8(1)	-2(1)
C(27)	31(1)	40(1)	39(1)	-1(1)	10(1)	1(1)
C(28)	47(1)	54(1)	53(1)	2(1)	24(1)	8(1)
C(29)	45(1)	68(2)	57(1)	9(1)	28(1)	-2(1)
C(30)	41(1)	47(1)	53(1)	11(1)	13(1)	-7(1)
C(31)	31(1)	36(1)	42(1)	1(1)	4(1)	-4(1)
C(32)	43(1)	36(1)	42(1)	-2(1)	16(1)	4(1)
C(33)	56(2)	60(2)	59(1)	12(1)	3(1)	6(1)
C(34)	67(2)	43(1)	54(1)	-5(1)	4(1)	0(1)
C(35)	51(1)	32(1)	55(1)	0(1)	10(1)	-1(1)
C(36)	61(2)	41(1)	72(2)	9(1)	9(1)	7(1)
C(37)	83(2)	44(1)	87(2)	-15(2)	-4(2)	-1(1)

Distances interatomiques [Å] et angles [°] pour le
complexe (1-Me-Ind)Ni(IPr)(Cl), **10**.

Ni-C(9)	1.893(2)	C(3)-C(3A)	1.462(3)
Ni-C(3)	2.028(2)	C(3A)-C(4)	1.396(3)
Ni-C(2)	2.039(2)	C(3A)-C(7A)	1.418(3)
Ni-C(1)	2.139(2)	C(4)-C(5)	1.371(4)
Ni-Cl	2.1834(6)	C(5)-C(6)	1.386(4)
Ni-C(3A)	2.385(2)	C(6)-C(7)	1.386(3)
Ni-C(7A)	2.423(2)	C(7)-C(7A)	1.388(3)
C(1)-C(2)	1.401(3)	C(9)-N(13)	1.359(2)
C(1)-C(7A)	1.453(3)	C(9)-N(10)	1.368(2)
C(1)-C(8)	1.489(3)	N(10)-C(11)	1.385(2)
C(2)-C(3)	1.422(3)	N(10)-C(14)	1.451(2)

C(11)-C(12)	1.333(3)	C(23)-C(25)	1.540(3)
C(12)-N(13)	1.388(2)	C(26)-C(27)	1.392(3)
N(13)-C(26)	1.448(2)	C(26)-C(31)	1.404(3)
C(14)-C(15)	1.393(3)	C(27)-C(28)	1.396(3)
C(14)-C(19)	1.404(3)	C(27)-C(32)	1.524(3)
C(15)-C(16)	1.393(3)	C(28)-C(29)	1.371(3)
C(15)-C(20)	1.523(3)	C(29)-C(30)	1.384(3)
C(16)-C(17)	1.369(3)	C(30)-C(31)	1.390(3)
C(17)-C(18)	1.381(3)	C(31)-C(35)	1.514(3)
C(18)-C(19)	1.390(3)	C(32)-C(34)	1.519(3)
C(19)-C(23)	1.517(3)	C(32)-C(33)	1.527(3)
C(20)-C(21)	1.530(3)	C(35)-C(37)	1.531(3)
C(20)-C(22)	1.538(3)	C(35)-C(36)	1.535(3)
C(23)-C(24)	1.519(3)		

C(9)-Ni-C(3)	103.29(8)	C(2)-C(3)-C(3A)	107.8(2)
C(9)-Ni-C(2)	128.44(8)	C(2)-C(3)-Ni	69.96(12)
C(3)-Ni-C(2)	40.93(8)	C(3A)-C(3)-Ni	84.57(12)
C(9)-Ni-C(1)	167.52(8)	C(4)-C(3A)-C(7A)	119.9(2)
C(3)-Ni-C(1)	66.42(8)	C(4)-C(3A)-C(3)	133.3(2)
C(2)-Ni-C(1)	39.10(8)	C(7A)-C(3A)-C(3)	106.7(2)
C(9)-Ni-Cl	95.78(5)	C(4)-C(3A)-Ni	130.88(14)
C(3)-Ni-Cl	160.62(6)	C(7A)-C(3A)-Ni	74.28(11)
C(2)-Ni-Cl	126.19(7)	C(3)-C(3A)-Ni	57.83(10)
C(1)-Ni-Cl	95.04(6)	C(5)-C(4)-C(3A)	118.6(2)
C(9)-Ni-C(3A)	115.18(7)	C(4)-C(5)-C(6)	121.8(2)
C(3)-Ni-C(3A)	37.60(8)	C(7)-C(6)-C(5)	120.7(2)
C(2)-Ni-C(3A)	62.98(8)	C(6)-C(7)-C(7A)	118.6(2)
C(1)-Ni-C(3A)	61.45(7)	C(7)-C(7A)-C(3A)	120.4(2)
Cl-Ni-C(3A)	129.22(5)	C(7)-C(7A)-C(1)	131.7(2)
C(9)-Ni-C(7A)	145.92(7)	C(3A)-C(7A)-C(1)	107.9(2)
C(3)-Ni-C(7A)	61.81(7)	C(7)-C(7A)-Ni	130.89(14)
C(2)-Ni-C(7A)	61.72(8)	C(3A)-C(7A)-Ni	71.42(10)
C(1)-Ni-C(7A)	36.50(7)	C(1)-C(7A)-Ni	61.06(10)
Cl-Ni-C(7A)	100.11(5)	N(13)-C(9)-N(10)	103.7(2)
C(3A)-Ni-C(7A)	34.30(6)	N(13)-C(9)-Ni	132.15(13)
C(2)-C(1)-C(7A)	108.2(2)	N(10)-C(9)-Ni	123.81(13)
C(2)-C(1)-C(8)	127.4(2)	C(9)-N(10)-C(11)	111.2(2)
C(7A)-C(1)-C(8)	123.9(2)	C(9)-N(10)-C(14)	124.7(2)
C(2)-C(1)-Ni	66.63(11)	C(11)-N(10)-C(14)	123.9(2)
C(7A)-C(1)-Ni	82.44(11)	C(12)-C(11)-N(10)	106.8(2)
C(8)-C(1)-Ni	123.5(2)	C(11)-C(12)-N(13)	107.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)	108.0(2)	C(9)-N(13)-C(12)	111.1(2)
C(1)-C(2)-Ni	74.27(12)	C(9)-N(13)-C(26)	126.5(2)
C(3)-C(2)-Ni	69.11(11)	C(12)-N(13)-C(26)	121.9(2)

C(15)-C(14)-C(19)	123.2(2)	C(27)-C(26)-C(31)	123.0(2)
C(15)-C(14)-N(10)	119.2(2)	C(27)-C(26)-N(13)	119.7(2)
C(19)-C(14)-N(10)	117.7(2)	C(31)-C(26)-N(13)	117.3(2)
C(16)-C(15)-C(14)	117.1(2)	C(26)-C(27)-C(28)	116.9(2)
C(16)-C(15)-C(20)	119.8(2)	C(26)-C(27)-C(32)	123.1(2)
C(14)-C(15)-C(20)	123.1(2)	C(28)-C(27)-C(32)	120.0(2)
C(17)-C(16)-C(15)	121.3(2)	C(29)-C(28)-C(27)	121.7(2)
C(16)-C(17)-C(18)	120.4(2)	C(28)-C(29)-C(30)	120.1(2)
C(17)-C(18)-C(19)	121.3(2)	C(29)-C(30)-C(31)	121.1(2)
C(18)-C(19)-C(14)	116.7(2)	C(30)-C(31)-C(26)	117.3(2)
C(18)-C(19)-C(23)	120.8(2)	C(30)-C(31)-C(35)	120.1(2)
C(14)-C(19)-C(23)	122.4(2)	C(26)-C(31)-C(35)	122.6(2)
C(15)-C(20)-C(21)	112.8(2)	C(34)-C(32)-C(27)	111.7(2)
C(15)-C(20)-C(22)	109.9(2)	C(34)-C(32)-C(33)	110.4(2)
C(21)-C(20)-C(22)	110.4(2)	C(27)-C(32)-C(33)	110.7(2)
C(19)-C(23)-C(24)	114.2(2)	C(31)-C(35)-C(37)	110.7(2)
C(19)-C(23)-C(25)	110.0(2)	C(31)-C(35)-C(36)	112.7(2)
C(24)-C(23)-C(25)	109.5(2)	C(37)-C(35)-C(36)	109.7(2)

Angles de torsion [°] pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(IPr)(Cl), 10.

C(9)-Ni-C(1)-C(2)	-3.9(4)	C(8)-C(1)-C(2)-Ni	115.2(2)
C(3)-Ni-C(1)-C(2)	-39.65(13)	C(9)-Ni-C(2)-C(1)	178.93(12)
Cl-Ni-C(1)-C(2)	146.23(12)	C(3)-Ni-C(2)-C(1)	116.8(2)
C(3A)-Ni-C(1)-C(2)	-81.35(14)	Cl-Ni-C(2)-C(1)	-43.3(2)
C(7A)-Ni-C(1)-C(2)	-113.6(2)	C(3A)-Ni-C(2)-C(1)	77.10(13)
C(9)-Ni-C(1)-C(7A)	109.7(4)	C(7A)-Ni-C(2)-C(1)	38.24(12)
C(3)-Ni-C(1)-C(7A)	73.93(13)	C(9)-Ni-C(2)-C(3)	62.14(16)
C(2)-Ni-C(1)-C(7A)	113.6(2)	C(1)-Ni-C(2)-C(3)	-116.8(2)
Cl-Ni-C(1)-C(7A)	-100.19(11)	Cl-Ni-C(2)-C(3)	-160.12(10)
C(3A)-Ni-C(1)-C(7A)	32.23(11)	C(3A)-Ni-C(2)-C(3)	-39.69(12)
C(9)-Ni-C(1)-C(8)	-124.4(3)	C(7A)-Ni-C(2)-C(3)	-78.55(13)
C(3)-Ni-C(1)-C(8)	-160.2(2)	C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	12.5(2)
C(2)-Ni-C(1)-C(8)	-120.6(2)	Ni-C(2)-C(3)-C(3A)	77.13(13)
Cl-Ni-C(1)-C(8)	25.7(2)	C(1)-C(2)-C(3)-Ni	-64.60(14)
C(3A)-Ni-C(1)-C(8)	158.1(2)	C(9)-Ni-C(3)-C(2)	-134.64(13)
C(7A)-Ni-C(1)-C(8)	125.9(2)	C(1)-Ni-C(3)-C(2)	37.90(12)
C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	-11.7(2)	Cl-Ni-C(3)-C(2)	55.8(3)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	176.4(2)	C(3A)-Ni-C(3)-C(2)	111.2(2)
Ni-C(1)-C(2)-C(3)	61.26(13)	C(7A)-Ni-C(3)-C(2)	78.32(13)
C(7A)-C(1)-C(2)-Ni	-72.99(13)	C(9)-Ni-C(3)-C(3A)	114.20(12)

C(2)-Ni-C(3)-C(3A)	-111.2(2)	C(8)-C(1)-C(7A)-C(3A)	178.6(2)
C(1)-Ni-C(3)-C(3A)	-73.26(12)	Ni-C(1)-C(7A)-C(3A)	-55.90(14)
Cl-Ni-C(3)-C(3A)	-55.4(3)	C(2)-C(1)-C(7A)-Ni	62.31(13)
C(7A)-Ni-C(3)-C(3A)	-32.84(10)	C(8)-C(1)-C(7A)-Ni	-125.5(2)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	175.1(2)	C(9)-Ni-C(7A)-C(7)	79.5(2)
Ni-C(3)-C(3A)-C(4)	-118.0(2)	C(3)-Ni-C(7A)-C(7)	150.4(2)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	-8.4(2)	C(2)-Ni-C(7A)-C(7)	-162.8(2)
Ni-C(3)-C(3A)-C(7A)	58.48(14)	C(1)-Ni-C(7A)-C(7)	-121.8(3)
C(2)-C(3)-C(3A)-Ni	-66.92(13)	Cl-Ni-C(7A)-C(7)	-37.0(2)
C(9)-Ni-C(3A)-C(4)	43.0(2)	C(3A)-Ni-C(7A)-C(7)	114.5(3)
C(3)-Ni-C(3A)-C(4)	121.8(3)	C(9)-Ni-C(7A)-C(3A)	-35.0(2)
C(2)-Ni-C(3A)-C(4)	165.1(2)	C(3)-Ni-C(7A)-C(3A)	35.96(12)
C(1)-Ni-C(3A)-C(4)	-150.5(2)	C(2)-Ni-C(7A)-C(3A)	82.72(14)
Cl-Ni-C(3A)-C(4)	-78.8(2)	C(1)-Ni-C(7A)-C(3A)	123.8(2)
C(7A)-Ni-C(3A)-C(4)	-116.2(3)	Cl-Ni-C(7A)-C(3A)	-151.46(11)
C(9)-Ni-C(3A)-C(7A)	159.22(12)	C(9)-Ni-C(7A)-C(1)	-158.71(13)
C(3)-Ni-C(3A)-C(7A)	-122.0(2)	C(3)-Ni-C(7A)-C(1)	-87.79(14)
C(2)-Ni-C(3A)-C(7A)	-78.68(13)	C(2)-Ni-C(7A)-C(1)	-41.03(13)
C(1)-Ni-C(3A)-C(7A)	-34.26(12)	Cl-Ni-C(7A)-C(1)	84.79(12)
Cl-Ni-C(3A)-C(7A)	37.38(14)	C(3A)-Ni-C(7A)-C(1)	-123.8(2)
C(9)-Ni-C(3A)-C(3)	-78.80(13)	C(3)-Ni-C(9)-N(13)	-75.9(2)
C(2)-Ni-C(3A)-C(3)	43.30(13)	C(2)-Ni-C(9)-N(13)	-112.4(2)
C(1)-Ni-C(3A)-C(3)	87.72(13)	C(1)-Ni-C(9)-N(13)	-109.3(4)
Cl-Ni-C(3A)-C(3)	159.37(10)	Cl-Ni-C(9)-N(13)	100.7(2)
C(7A)-Ni-C(3A)-C(3)	122.0(2)	C(3A)-Ni-C(9)-N(13)	-37.9(2)
C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	0.1(3)	C(7A)-Ni-C(9)-N(13)	-17.0(2)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	176.3(2)	C(3)-Ni-C(9)-N(10)	111.9(2)
Ni-C(3A)-C(4)-C(5)	95.0(2)	C(2)-Ni-C(9)-N(10)	75.4(2)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.0(4)	C(1)-Ni-C(9)-N(10)	78.5(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.4(4)	Cl-Ni-C(9)-N(10)	-71.58(14)
C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	1.1(3)	C(3A)-Ni-C(9)-N(10)	149.84(14)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	-2.0(3)	C(7A)-Ni-C(9)-N(10)	170.74(12)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	-178.1(2)	N(13)-C(9)-N(10)-C(11)	-1.0(2)
C(6)-C(7)-C(7A)-Ni	-93.1(2)	Ni-C(9)-N(10)-C(11)	173.06(13)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	1.4(3)	N(13)-C(9)-N(10)-C(14)	173.2(2)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-175.7(2)	Ni-C(9)-N(10)-C(14)	-12.7(2)
Ni-C(3A)-C(7A)-C(7)	-127.1(2)	C(9)-N(10)-C(11)-C(12)	0.5(2)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	178.4(2)	C(14)-N(10)-C(11)-C(12)	-173.8(2)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	1.3(2)	N(10)-C(11)-C(12)-N(13)	0.2(2)
Ni-C(3A)-C(7A)-C(1)	49.86(12)	N(10)-C(9)-N(13)-C(12)	1.2(2)
C(4)-C(3A)-C(7A)-Ni	128.5(2)	Ni-C(9)-N(13)-C(12)	-172.21(14)
C(3)-C(3A)-C(7A)-Ni	-48.55(12)	N(10)-C(9)-N(13)-C(26)	-170.5(2)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	-177.1(2)	Ni-C(9)-N(13)-C(26)	16.1(3)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(7)	-4.9(3)	C(11)-C(12)-N(13)-C(9)	-0.9(2)
Ni-C(1)-C(7A)-C(7)	120.6(2)	C(11)-C(12)-N(13)-C(26)	171.2(2)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	6.4(2)	C(9)-N(10)-C(14)-C(15)	107.1(2)

C(11)-N(10)-C(14)-C(15)	-79.4(2)	C(12)-N(13)-C(26)-C(27)	101.6(2)
C(9)-N(10)-C(14)-C(19)	-75.1(2)	C(9)-N(13)-C(26)-C(31)	95.2(2)
C(11)-N(10)-C(14)-C(19)	98.4(2)	C(12)-N(13)-C(26)-C(31)	-75.6(2)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	1.4(3)	C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	0.4(3)
N(10)-C(14)-C(15)-C(16)	179.1(2)	N(13)-C(26)-C(27)-C(28)	-176.8(2)
C(19)-C(14)-C(15)-C(20)	-175.8(2)	C(31)-C(26)-C(27)-C(32)	179.1(2)
N(10)-C(14)-C(15)-C(20)	2.0(3)	N(13)-C(26)-C(27)-C(32)	1.9(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.3(3)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.8(3)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	177.5(2)	C(32)-C(27)-C(28)-C(29)	-178.0(2)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.4(4)	C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.5(4)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-1.2(4)	C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-0.9(4)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	2.7(3)	C(29)-C(30)-C(31)-C(26)	1.9(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(23)	-173.9(2)	C(29)-C(30)-C(31)-C(35)	-179.8(2)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	-2.8(3)	C(27)-C(26)-C(31)-C(30)	-1.7(3)
N(10)-C(14)-C(19)-C(18)	179.5(2)	N(13)-C(26)-C(31)-C(30)	175.5(2)
C(15)-C(14)-C(19)-C(23)	173.7(2)	C(27)-C(26)-C(31)-C(35)	-180.0(2)
N(10)-C(14)-C(19)-C(23)	-4.1(3)	N(13)-C(26)-C(31)-C(35)	-2.8(3)
C(16)-C(15)-C(20)-C(21)	44.1(3)	C(26)-C(27)-C(32)-C(34)	122.2(2)
C(14)-C(15)-C(20)-C(21)	-138.8(2)	C(28)-C(27)-C(32)-C(34)	-59.2(3)
C(16)-C(15)-C(20)-C(22)	-79.6(3)	C(26)-C(27)-C(32)-C(33)	-114.4(2)
C(14)-C(15)-C(20)-C(22)	97.5(2)	C(28)-C(27)-C(32)-C(33)	64.2(3)
C(18)-C(19)-C(23)-C(24)	-29.6(3)	C(30)-C(31)-C(35)-C(37)	-75.9(3)
C(14)-C(19)-C(23)-C(24)	154.1(2)	C(26)-C(31)-C(35)-C(37)	102.3(2)
C(18)-C(19)-C(23)-C(25)	93.9(3)	C(30)-C(31)-C(35)-C(36)	47.4(3)
C(14)-C(19)-C(23)-C(25)	-82.4(2)	C(26)-C(31)-C(35)-C(36)	-134.4(2)
C(9)-N(13)-C(26)-C(27)	-87.5(2)		

VI. Structure moléculaire du composé (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), 12

Identification	(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me)	
Formule empirique	C ₃₅ H ₄₃ N ₂ Ni	
Masse moléculaire	550.424	
Température	220(2)K	
Longueur d'onde	1.54178 Å	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe spatial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Paramètres de maille	a = 14.3592(1) Å	α = 90 deg.
	b = 15.0392(1) Å	β = 108.932(1) deg.
	c = 15.0602(1) Å	γ = 90 deg.
Volume	3076.33(4) Å ³	
Z	4	
Densité (calculée)	1.1884 g/cm ³	
Coefficient d'absorption	1.077 mm ⁻¹	
F(000)	1180.0	
Dimensions du cristal	0.38 x 0.24 x 0.06 mm	
Étendue sur θ pour la collection de données	3.25 à 73.04 deg.	
Étendue des indices de Miller	-17 ≤ h ≤ 17 -18 ≤ k ≤ 18 -18 ≤ l ≤ 18	
Réflexions mesurées	36318	
Réflexions indépendantes	6087 [R(int) = 0.0534]	
Correction pour l'absorption	Multi-scan	
Transmission max. et min.	0.9600 et 0.6500	
Méthode d'affinement	Moindres-carrés de la matrice complète sur F ²	
Données / restrictions / paramètres	6087 / 4 / 351	
"Goodness-of-fit" sur F ²	1.041	
Facteur R final [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0573, wR ₂ = 0.1640	
Facteur R (total)	R ₁ = 0.0684, wR ₂ = 0.1733	
Excès ou déficit max. de densité électronique	0.533 et -0.447 eÅ ⁻³	

Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), **12**.

U(eq) est défini comme le tiers du tracé du tenseur orthogonalisé U_{ij} .

Atome	x	y	z	U(eq)
Ni	7877(1)	8665(1)	1740(1)	42(1)
C(1)	6888(2)	7643(2)	1784(2)	67(1)
C(2)	6753(2)	8403(2)	2273(2)	68(1)
C(3)	6447(2)	9115(2)	1637(2)	56(1)
C(3A)	6235(2)	8769(2)	708(2)	49(1)
C(4)	5853(2)	9168(2)	-179(2)	65(1)
C(5)	5726(2)	8666(3)	-956(3)	86(1)
C(6)	5984(3)	7786(4)	-891(3)	97(1)
C(7)	6393(2)	7358(2)	-25(3)	83(1)
C(7A)	6516(2)	7851(2)	800(2)	57(1)
C(8)	7189(3)	6737(2)	2180(3)	114(2)
C(9)	8645(2)	9690(1)	1925(1)	37(1)
N(10)	9453(1)	9867(1)	2694(1)	39(1)
C(11)	9848(2)	10701(1)	2634(2)	45(1)
C(12)	9288(2)	11059(1)	1821(2)	47(1)
N(13)	8558(1)	10443(1)	1396(1)	39(1)
C(14)	9880(2)	9274(1)	3469(1)	37(1)
C(15)	9391(2)	9124(1)	4121(2)	41(1)
C(16)	9818(2)	8530(2)	4842(2)	48(1)
C(17)	10709(2)	8116(2)	4952(2)	48(1)
C(18)	11194(2)	8315(2)	4316(2)	45(1)
C(19)	10790(2)	8887(1)	3563(2)	40(1)
C(20)	8472(2)	9616(2)	4092(2)	53(1)
C(21)	11159(3)	7489(2)	5762(2)	74(1)
C(22)	11341(2)	9079(2)	2885(2)	53(1)
C(23)	7823(2)	10624(2)	506(2)	42(1)
C(24)	7097(2)	11251(2)	481(2)	50(1)
C(25)	6456(2)	11486(2)	-396(2)	64(1)
C(26)	6530(2)	11136(2)	-1215(2)	67(1)
C(27)	7234(2)	10497(2)	-1156(2)	61(1)
C(28)	7900(2)	10223(2)	-302(2)	49(1)
C(29)	6998(2)	11646(2)	1361(2)	64(1)
C(30)	5842(3)	11441(3)	-2166(3)	108(2)
C(31)	8643(2)	9516(2)	-270(2)	66(1)
C(32)	8939(2)	7873(2)	1738(2)	68(1)

C(62)	4911(6)	9921(6)	5460(4)	256(9)
C(61)	4058(8)	9292(8)	5210(8)	260(6)
C(60)	3942(8)	9115(9)	6128(8)	276(7)

Coordonnées des hydrogènes ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes
($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), **12**.

Atome	x	y	z	U(eq)
H(2)	6851	8431	2921	81
H(3)	6392	9712	1795	67
H(4)	5687	9774	-233	77
H(5)	5456	8927	-1552	103
H(6)	5883	7458	-1446	116
H(7)	6580	6757	4	100
H(8A)	7602	6789	2830	171
H(8B)	7554	6443	1823	171
H(8C)	6608	6392	2143	171
H(11)	10399	10961	3077	54
H(12)	9373	11620	1584	56
H(16)	9488	8403	5274	57
H(18)	11811	8056	4395	54
H(20A)	8061	9236	4331	79
H(20B)	8114	9783	3450	79
H(20C)	8647	10146	4477	79
H(21A)	10927	6889	5579	111
H(21B)	10968	7670	6297	111
H(21C)	11871	7506	5930	111
H(22A)	11610	9676	2991	79
H(22B)	10895	9030	2246	79
H(22C)	11873	8654	2981	79
H(25)	5953	11898	-431	77
H(27)	7266	10235	-1712	73
H(29A)	7021	11176	1809	96
H(29B)	6374	11958	1213	96
H(29C)	7533	12061	1630	96
H(30A)	6178	11397	-2629	163
H(30B)	5650	12054	-2122	163
H(30C)	5260	11067	-2353	163
H(31A)	8415	8952	-106	99
H(31B)	9266	9670	197	99

H(31C)	8731	9468	-881	99
H(32A)	9466	8214	1630	102
H(32B)	8698	7436	1243	102
H(32C)	9185	7573	2339	102
H(62A)	5491	9654	5921	308
H(62B)	4749	10477	5715	308
H(61A)	3465	9568	4778	312
H(61B)	4205	8746	4927	312
H(60A)	3390	8716	6049	415
H(60B)	3822	9670	6402	415
H(60C)	4538	8843	6540	415

Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), **12**.

L'exponentielle du facteur d'agitation thermique anisotrope prend la forme:

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

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	43(1)	30(1)	54(1)	-3(1)	15(1)	-5(1)
C(1)	60(2)	47(1)	87(2)	8(1)	16(1)	-20(1)
C(2)	68(2)	74(2)	70(2)	-2(2)	33(2)	-29(2)
C(3)	50(1)	52(1)	77(2)	-14(1)	36(1)	-10(1)
C(3A)	35(1)	47(1)	69(2)	-6(1)	21(1)	-8(1)
C(4)	37(1)	73(2)	81(2)	4(2)	17(1)	-6(1)
C(5)	53(2)	131(4)	70(2)	-11(2)	15(2)	-23(2)
C(6)	56(2)	148(4)	86(3)	-64(3)	22(2)	-28(2)
C(7)	54(2)	73(2)	119(3)	-51(2)	22(2)	-13(1)
C(7A)	42(1)	46(1)	83(2)	-17(1)	19(1)	-12(1)
C(8)	108(3)	49(2)	162(4)	25(2)	11(3)	-29(2)
C(9)	40(1)	33(1)	39(1)	-2(1)	16(1)	1(1)
N(10)	43(1)	32(1)	39(1)	0(1)	10(1)	-4(1)
C(11)	49(1)	34(1)	47(1)	-2(1)	9(1)	-11(1)
C(12)	52(1)	34(1)	50(1)	2(1)	11(1)	-10(1)
N(13)	42(1)	33(1)	41(1)	1(1)	11(1)	-4(1)
C(14)	44(1)	30(1)	38(1)	-3(1)	11(1)	-2(1)
C(15)	48(1)	36(1)	42(1)	-6(1)	16(1)	-1(1)

C(16)	62(2)	42(1)	44(1)	1(1)	25(1)	1(1)
C(17)	63(2)	39(1)	44(1)	2(1)	18(1)	9(1)
C(18)	50(1)	40(1)	43(1)	-4(1)	13(1)	8(1)
C(19)	44(1)	35(1)	41(1)	-6(1)	14(1)	-1(1)
C(20)	54(2)	55(1)	54(1)	-8(1)	24(1)	6(1)
C(21)	98(2)	67(2)	62(2)	24(2)	34(2)	31(2)
C(22)	53(1)	58(1)	52(1)	-3(1)	25(1)	-1(1)
C(23)	39(1)	43(1)	45(1)	7(1)	12(1)	-6(1)
C(24)	44(1)	43(1)	65(2)	9(1)	20(1)	-3(1)
C(25)	41(1)	61(2)	85(2)	25(2)	14(1)	1(1)
C(26)	47(2)	88(2)	57(2)	28(2)	3(1)	-18(1)
C(27)	53(2)	83(2)	43(1)	6(1)	11(1)	-22(1)
C(28)	44(1)	59(1)	46(1)	2(1)	17(1)	-13(1)
C(29)	63(2)	49(1)	88(2)	1(1)	36(2)	1(1)
C(30)	66(2)	153(4)	83(2)	57(3)	-9(2)	-16(2)
C(31)	64(2)	78(2)	60(2)	-13(1)	26(1)	-1(1)
C(32)	50(2)	41(1)	100(2)	-17(1)	6(1)	5(1)
C(62)	209(8)	126(5)	291(14)	-66(10)	-117(12)	69(6)
C(61)	266(13)	199(10)	238(11)	-65(9)	-24(10)	-17(8)
C(60)	180(9)	297(15)	303(15)	-122(13)	10(10)	37(9)

Distances interatomiques [Å] et angles [°] pour le
complexe (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), **12**.

Ni-C(9)	1.864(2)	C(7)-C(7A)	1.409(4)
Ni-C(32)	1.935(3)	C(9)-N(13)	1.367(3)
Ni-C(2)	2.061(3)	C(9)-N(10)	1.373(3)
Ni-C(1)	2.108(2)	N(10)-C(11)	1.390(3)
Ni-C(3)	2.119(2)	N(10)-C(14)	1.439(3)
Ni-C(7A)	2.350(2)	C(11)-C(12)	1.340(3)
Ni-C(3A)	2.370(3)	C(12)-N(13)	1.390(3)
C(1)-C(2)	1.407(4)	N(13)-C(23)	1.437(3)
C(1)-C(7A)	1.437(4)	C(14)-C(19)	1.396(3)
C(1)-C(8)	1.493(4)	C(14)-C(15)	1.398(3)
C(2)-C(3)	1.408(4)	C(15)-C(16)	1.385(3)
C(3)-C(3A)	1.430(4)	C(15)-C(20)	1.501(3)
C(3A)-C(4)	1.403(4)	C(16)-C(17)	1.384(3)
C(3A)-C(7A)	1.432(3)	C(17)-C(18)	1.388(3)
C(4)-C(5)	1.355(5)	C(17)-C(21)	1.511(3)
C(5)-C(6)	1.369(6)	C(18)-C(19)	1.390(3)
C(6)-C(7)	1.401(6)	C(19)-C(22)	1.510(3)

C(23)-C(28)	1.393(3)	C(26)-C(30)	1.523(4)
C(23)-C(24)	1.397(3)	C(27)-C(28)	1.393(3)
C(24)-C(25)	1.388(4)	C(28)-C(31)	1.497(4)
C(24)-C(29)	1.501(4)	C(62)-C(61)	1.496(8)
C(25)-C(26)	1.377(5)	C(62)-C(62)#1	1.506(9)
C(26)-C(27)	1.377(4)	C(61)-C(60)	1.469(8)
C(9)-Ni-C(32)	94.6(1)	C(7A)-C(3A)-Ni	71.7(1)
C(9)-Ni-C(2)	126.9(1)	C(5)-C(4)-C(3A)	119.1(3)
C(32)-Ni-C(2)	126.9(1)	C(4)-C(5)-C(6)	121.3(4)
C(9)-Ni-C(1)	166.1(1)	C(5)-C(6)-C(7)	122.2(3)
C(32)-Ni-C(1)	95.2(1)	C(6)-C(7)-C(7A)	118.3(3)
C(2)-Ni-C(1)	39.4(1)	C(7)-C(7A)-C(3A)	118.1(3)
C(9)-Ni-C(3)	105.03(9)	C(7)-C(7A)-C(1)	133.9(3)
C(32)-Ni-C(3)	160.3(1)	C(3A)-C(7A)-C(1)	108.0(2)
C(2)-Ni-C(3)	39.4(1)	C(7)-C(7A)-Ni	130.4(2)
C(1)-Ni-C(3)	65.7(1)	C(3A)-C(7A)-Ni	73.1(1)
C(9)-Ni-C(7A)	149.0(1)	C(1)-C(7A)-Ni	62.3(1)
C(32)-Ni-C(7A)	100.4(1)	N(13)-C(9)-N(10)	103.0(2)
C(2)-Ni-C(7A)	62.1(1)	N(13)-C(9)-Ni	131.3(2)
C(1)-Ni-C(7A)	37.1(1)	N(10)-C(9)-Ni	125.7(2)
C(3)-Ni-C(7A)	61.68(9)	C(9)-N(10)-C(11)	111.7(2)
C(9)-Ni-C(3A)	117.26(9)	C(9)-N(10)-C(14)	125.8(2)
C(32)-Ni-C(3A)	131.0(1)	C(11)-N(10)-C(14)	122.4(2)
C(2)-Ni-C(3A)	62.0(1)	C(12)-C(11)-N(10)	106.6(2)
C(1)-Ni-C(3A)	62.1(1)	C(11)-C(12)-N(13)	107.0(2)
C(3)-Ni-C(3A)	36.60(9)	C(9)-N(13)-C(12)	111.7(2)
C(7A)-Ni-C(3A)	35.31(8)	C(9)-N(13)-C(23)	127.0(2)
C(2)-C(1)-C(7A)	107.1(3)	C(12)-N(13)-C(23)	121.3(2)
C(2)-C(1)-C(8)	127.1(3)	C(19)-C(14)-C(15)	121.9(2)
C(7A)-C(1)-C(8)	125.0(3)	C(19)-C(14)-N(10)	118.7(2)
C(2)-C(1)-Ni	68.5(1)	C(15)-C(14)-N(10)	119.4(2)
C(7A)-C(1)-Ni	80.6(2)	C(16)-C(15)-C(14)	117.3(2)
C(8)-C(1)-Ni	124.5(2)	C(16)-C(15)-C(20)	120.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)	109.1(3)	C(14)-C(15)-C(20)	122.5(2)
C(1)-C(2)-Ni	72.1(2)	C(17)-C(16)-C(15)	122.7(2)
C(3)-C(2)-Ni	72.6(1)	C(16)-C(17)-C(18)	118.2(2)
C(2)-C(3)-C(3A)	108.1(2)	C(16)-C(17)-C(21)	120.9(2)
C(2)-C(3)-Ni	68.1(2)	C(18)-C(17)-C(21)	120.9(2)
C(3A)-C(3)-Ni	81.3(1)	C(17)-C(18)-C(19)	121.7(2)
C(4)-C(3A)-C(3)	132.0(2)	C(18)-C(19)-C(14)	118.1(2)
C(4)-C(3A)-C(7A)	121.0(3)	C(18)-C(19)-C(22)	119.9(2)
C(3)-C(3A)-C(7A)	106.9(2)	C(14)-C(19)-C(22)	122.0(2)
C(4)-C(3A)-Ni	130.6(2)	C(28)-C(23)-C(24)	122.6(2)
C(3)-C(3A)-Ni	62.1(1)	C(28)-C(23)-N(13)	119.4(2)

C(24)-C(23)-N(13)	117.9(2)	C(27)-C(26)-C(30)	120.6(3)
C(25)-C(24)-C(23)	117.1(2)	C(26)-C(27)-C(28)	122.3(3)
C(25)-C(24)-C(29)	121.0(3)	C(23)-C(28)-C(27)	117.0(2)
C(23)-C(24)-C(29)	121.9(2)	C(23)-C(28)-C(31)	122.5(2)
C(26)-C(25)-C(24)	122.4(3)	C(27)-C(28)-C(31)	120.5(2)
C(25)-C(26)-C(27)	118.5(2)	C(61)-C(62)-C(62)#1	103.8(9)
C(25)-C(26)-C(30)	120.9(3)	C(60)-C(61)-C(62)	102.2(8)

Opération de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents

#1 -x+1,-y+2,-z+1

Angles de torsion [°] pour le complexe (1-Me-Ind)Ni(Imes)(Me), **12**.

C(9)-Ni-C(1)-C(2)	12.2(5)	C(1)-Ni-C(2)-C(3)	-117.5(3)
C(32)-Ni-C(1)-C(2)	146.9(2)	C(7A)-Ni-C(2)-C(3)	-78.4(2)
C(3)-Ni-C(1)-C(2)	-38.1(2)	C(3A)-Ni-C(2)-C(3)	-38.3(2)
C(7A)-Ni-C(1)-C(2)	-112.7(3)	C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	9.1(3)
C(3A)-Ni-C(1)-C(2)	-78.9(2)	Ni-C(2)-C(3)-C(3A)	72.4(2)
C(9)-Ni-C(1)-C(7A)	124.9(4)	C(1)-C(2)-C(3)-Ni	-63.3(2)
C(32)-Ni-C(1)-C(7A)	-100.4(2)	C(9)-Ni-C(3)-C(2)	-130.8(2)
C(2)-Ni-C(1)-C(7A)	112.7(3)	C(32)-Ni-C(3)-C(2)	53.3(4)
C(3)-Ni-C(1)-C(7A)	74.6(2)	C(1)-Ni-C(3)-C(2)	38.2(2)
C(3A)-Ni-C(1)-C(7A)	33.8(1)	C(7A)-Ni-C(3)-C(2)	79.5(2)
C(9)-Ni-C(1)-C(8)	-108.9(5)	C(3A)-Ni-C(3)-C(2)	113.5(2)
C(32)-Ni-C(1)-C(8)	25.9(4)	C(9)-Ni-C(3)-C(3A)	115.7(1)
C(2)-Ni-C(1)-C(8)	-121.1(4)	C(32)-Ni-C(3)-C(3A)	-60.3(4)
C(3)-Ni-C(1)-C(8)	-159.2(4)	C(2)-Ni-C(3)-C(3A)	-113.5(2)
C(7A)-Ni-C(1)-C(8)	126.3(4)	C(1)-Ni-C(3)-C(3A)	-75.4(2)
C(3A)-Ni-C(1)-C(8)	160.1(4)	C(7A)-Ni-C(3)-C(3A)	-34.0(1)
C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	-8.7(3)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	175.6(2)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	-178.7(3)	Ni-C(3)-C(3A)-C(4)	-121.0(3)
Ni-C(1)-C(2)-C(3)	63.6(2)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	-5.9(3)
C(7A)-C(1)-C(2)-Ni	-72.3(2)	Ni-C(3)-C(3A)-C(7A)	57.6(2)
C(8)-C(1)-C(2)-Ni	117.7(3)	C(2)-C(3)-C(3A)-Ni	-63.5(2)
C(9)-Ni-C(2)-C(1)	-176.4(2)	C(9)-Ni-C(3A)-C(4)	44.7(3)
C(32)-Ni-C(2)-C(1)	-42.8(2)	C(32)-Ni-C(3A)-C(4)	-79.9(3)
C(3)-Ni-C(2)-C(1)	117.5(3)	C(2)-Ni-C(3A)-C(4)	164.1(3)
C(7A)-Ni-C(2)-C(1)	39.0(2)	C(1)-Ni-C(3A)-C(4)	-151.0(3)
C(3A)-Ni-C(2)-C(1)	79.2(2)	C(3)-Ni-C(3A)-C(4)	122.9(3)
C(9)-Ni-C(2)-C(3)	66.2(2)	C(7A)-Ni-C(3A)-C(4)	-115.5(3)
C(32)-Ni-C(2)-C(3)	-160.3(2)	C(9)-Ni-C(3A)-C(3)	-78.2(2)

C(32)-Ni-C(3A)-C(3)	157.2(2)	C(32)-Ni-C(7A)-C(1)	84.9(2)
C(2)-Ni-C(3A)-C(3)	41.2(2)	C(2)-Ni-C(7A)-C(1)	-41.5(2)
C(1)-Ni-C(3A)-C(3)	86.1(2)	C(3)-Ni-C(7A)-C(1)	-86.4(2)
C(7A)-Ni-C(3A)-C(3)	121.6(2)	C(3A)-Ni-C(7A)-C(1)	-121.6(2)
C(9)-Ni-C(3A)-C(7A)	160.2(2)	C(32)-Ni-C(9)-N(13)	120.4(2)
C(32)-Ni-C(3A)-C(7A)	35.6(2)	C(2)-Ni-C(9)-N(13)	-95.1(2)
C(2)-Ni-C(3A)-C(7A)	-80.4(2)	C(1)-Ni-C(9)-N(13)	-104.8(4)
C(1)-Ni-C(3A)-C(7A)	-35.5(2)	C(3)-Ni-C(9)-N(13)	-58.2(2)
C(3)-Ni-C(3A)-C(7A)	-121.6(2)	C(7A)-Ni-C(9)-N(13)	1.3(3)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	-179.9(3)	C(3A)-Ni-C(9)-N(13)	-21.0(2)
C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	1.7(4)	C(32)-Ni-C(9)-N(10)	-62.3(2)
Ni-C(3A)-C(4)-C(5)	93.4(3)	C(2)-Ni-C(9)-N(10)	82.2(2)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.5(5)	C(1)-Ni-C(9)-N(10)	72.5(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.2(5)	C(3)-Ni-C(9)-N(10)	119.1(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	1.6(5)	C(7A)-Ni-C(9)-N(10)	178.6(2)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	-1.3(4)	C(3A)-Ni-C(9)-N(10)	156.3(2)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	179.2(3)	N(13)-C(9)-N(10)-C(11)	-0.2(2)
C(6)-C(7)-C(7A)-Ni	-92.5(3)	Ni-C(9)-N(10)-C(11)	-178.2(2)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-0.3(4)	N(13)-C(9)-N(10)-C(14)	-178.6(2)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-179.1(2)	Ni-C(9)-N(10)-C(14)	3.5(3)
Ni-C(3A)-C(7A)-C(7)	-127.2(2)	C(9)-N(10)-C(11)-C(12)	0.1(3)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	179.3(2)	C(14)-N(10)-C(11)-C(12)	178.5(2)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	0.5(3)	N(10)-C(11)-C(12)-N(13)	0.1(3)
Ni-C(3A)-C(7A)-C(1)	52.4(2)	N(10)-C(9)-N(13)-C(12)	0.3(2)
C(4)-C(3A)-C(7A)-Ni	126.9(2)	Ni-C(9)-N(13)-C(12)	178.1(2)
C(3)-C(3A)-C(7A)-Ni	-51.9(2)	N(10)-C(9)-N(13)-C(23)	-179.6(2)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	-175.5(3)	Ni-C(9)-N(13)-C(23)	-1.9(3)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(7)	-5.2(5)	C(11)-C(12)-N(13)-C(9)	-0.3(3)
Ni-C(1)-C(7A)-C(7)	120.6(3)	C(11)-C(12)-N(13)-C(23)	179.7(2)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	4.9(3)	C(9)-N(10)-C(14)-C(19)	108.9(2)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(3A)	175.2(3)	C(11)-N(10)-C(14)-C(19)	-69.2(3)
Ni-C(1)-C(7A)-C(3A)	-59.0(2)	C(9)-N(10)-C(14)-C(15)	-73.1(3)
C(2)-C(1)-C(7A)-Ni	63.9(2)	C(11)-N(10)-C(14)-C(15)	108.7(2)
C(8)-C(1)-C(7A)-Ni	-125.8(3)	C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-3.8(3)
C(9)-Ni-C(7A)-C(7)	77.0(4)	N(10)-C(14)-C(15)-C(16)	178.3(2)
C(32)-Ni-C(7A)-C(7)	-40.7(3)	C(19)-C(14)-C(15)-C(20)	172.8(2)
C(2)-Ni-C(7A)-C(7)	-167.1(4)	N(10)-C(14)-C(15)-C(20)	-5.1(3)
C(1)-Ni-C(7A)-C(7)	-125.5(4)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	2.4(3)
C(3)-Ni-C(7A)-C(7)	148.1(3)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-174.2(2)
C(3A)-Ni-C(7A)-C(7)	112.8(4)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.6(4)
C(9)-Ni-C(7A)-C(3A)	-35.8(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(21)	178.5(2)
C(32)-Ni-C(7A)-C(3A)	-153.5(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-2.4(4)
C(2)-Ni-C(7A)-C(3A)	80.1(2)	C(21)-C(17)-C(18)-C(19)	179.7(2)
C(1)-Ni-C(7A)-C(3A)	121.6(2)	C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	1.1(3)
C(3)-Ni-C(7A)-C(3A)	35.2(2)	C(17)-C(18)-C(19)-C(22)	-179.6(2)
C(9)-Ni-C(7A)-C(1)	-157.5(2)	C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	2.1(3)

N(10)-C(14)-C(19)-C(18)	180.0(2)	C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	179.8(2)
C(15)-C(14)-C(19)-C(22)	-177.2(2)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	3.5(4)
N(10)-C(14)-C(19)-C(22)	0.7(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(30)	-177.2(3)
C(9)-N(13)-C(23)-C(28)	-76.5(3)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-3.1(4)
C(12)-N(13)-C(23)-C(28)	103.6(2)	C(30)-C(26)-C(27)-C(28)	177.7(3)
C(9)-N(13)-C(23)-C(24)	108.1(2)	C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	2.1(3)
C(12)-N(13)-C(23)-C(24)	-71.8(3)	N(13)-C(23)-C(28)-C(27)	-173.0(2)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-1.7(3)	C(24)-C(23)-C(28)-C(31)	-176.6(2)
N(13)-C(23)-C(24)-C(25)	173.5(2)	N(13)-C(23)-C(28)-C(31)	8.2(3)
C(28)-C(23)-C(24)-C(29)	177.2(2)	C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	0.3(4)
N(13)-C(23)-C(24)-C(29)	-7.6(3)	C(26)-C(27)-C(28)-C(31)	179.1(2)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1.2(4)	C(62)#1-C(62)-C(61)-C(60)	177(1)

Opération de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents : #1 -x+1,-y+2,-z+1

VII. Résultats d'Analyses Élémentaires

(1-Me-Ind)Ni(Imes)(Cl) • ½(C₆H₁₄)

C₃₄H₄₀N₂Cl₁Ni₁

Analysé le 3 juillet 2000

Dossier : ZAR075

	%C	%H	%N
Expérimental	71.06	7.22	4.81
Théorique	71.59	7.06	4.91

(1-Me-Ind)Ni(ImesCl₂)(Cl) • ½(C₆H₁₄)

C₃₄H₃₈N₂Cl₃Ni₁

Analysé le 5 décembre 2000

Dossier : ZAR097

	%C	%H	%N
Expérimental	63.74	5.64	3.93
Théorique	63.83	5.99	4.38

(1-Me-Ind)Ni(Ipr)(Cl)

C₃₂H₄₁N₂Cl₁Ni₁

Analysé le 26 avril 2001

Dossier : ZAR108

	%C	%H	%N
Expérimental	72.35	7.66	4.50
Théorique	72.62	7.41	4.58

(Cp)Ni(Ipr)(Cl)

C₃₂H₄₁N₂Cl₁Ni₁

Analysé le 12 juin 2001

Dossier : ZAR114

	%C	%H	%N
Expérimental	70.45	7.71	4.85
Théorique	70.16	7.54	5.11

Analyses effectuées au Laboratoire d'Analyse Élémentaire de l'Université de Montréal
Chimiste : Francine Bélanger-Gariépy

VIII. Remerciements

Je souhaite remercier personnellement mon directeur de recherches Davit Zargarian pour m'avoir permis de m'initier à la recherche graduée dans un climat promouvant l'altruisme, l'écoute d'autrui, la curiosité, la rigueur scientifique, le surpassement de soi et la persévérance. Je souhaite également remercier les cristallographes Francine Bélanger-Gariépy, Michel Simard et Anne-Marie Lebus pour leur grande patience et leur bonne humeur qui font de l'aile A-600 un endroit d'apprentissage extrêmement agréable et enrichissant. Merci à mes collègues des groupes Zargarian et Beauchamp qui donnent à l'aile A-600 une vie de famille très intense. Merci à Sylvie Bilodeau, Robert Mayer et Minh Tan Phan Viet pour les conseils pratiques en spectroscopie RMN. Merci à Ernesto Rivera-Garcia pour son aide en GPC. Merci à mes parents pour m'avoir fournis les bases financières et morales dans la poursuite de mes études.

Un merci très spécial à la femme de ma vie Sophie pour m'avoir encouragé nuits et jours dans l'accomplissements de mes rêves. Je t'aime.