

Université de Montréal

**Complexes pinceurs de cobalt et de nickel :
Synthèse, caractérisation, réactivité**

par

Xavier Lefèvre

Département de Chimie

Faculté des Arts et des Sciences

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

Août 2010

© Xavier Lefèvre, 2010

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Complexes pinceurs de cobalt et de nickel :
Synthèse, caractérisation, réactivité**

présenté par :
Xavier Lefèvre

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

André Beauchamp, président-rapporteur
Davit Zargarian, directeur de recherche
Frank Schaper, membre du jury

Résumé

Plusieurs nouveaux complexes pinceurs de cobalt et de nickel ont été préparés avec le ligand pinceur de type POCOP : 2,6-(*i*-Pr₂PO)₂C₆H₄.

Dans le cas du cobalt, une nouvelle voie de synthèse a été développée. Contrairement au cas du nickel, il s'agit ici de cobalt au degré d'oxydation +III. Les composés obtenus sont paramagnétiques. En outre, le dérivé bromé est instable à la lumière et se décompose en perdant un brome pour former le complexe pinceur de Co(II). La réactivité de ces complexes a été étudiée.

Pour ce qui est du nickel, la catalyse de l'hydroamination a été élargie aux dérivés de l'acrylonitrile et aux amines aromatiques. En outre, la réaction d'hydroaryloxylation a été étudiée dans les mêmes conditions. Enfin, avec le 4-cyanostyrène et le cinnamionitrile, la formation d'amidines a été observée. Un complexe pinceur portant cette amidine a été isolé.

Enfin, le cation réagit avec des anions fortement coordonnants tels le cyanure ou l'isocyanate. En outre, l'anion triflate peut être déplacé par l'eau, l'acrylonitrile et ses dérivés. Enfin, une réactivité particulière a été observée avec la morpholine, l'acétone et un mélange 1:1 aniline/triéthylamine.

Mots clés : cobalt, nickel, complexe pinceur, coordination, catalyse, hydroamination, hydroalcoxylation, amidine, acrylonitrile, diffraction de rayons X, RMN, GC-MS

Abstract

A large variety of new POCOP pincer type complexes of cobalt and nickel have been prepared. All those complexes are based on the following POCOP pincer type ligand:



In the case of cobalt, a new synthetic pathway has been developed. Unlike nickel, complexes containing cobalt in the +III oxidation state are obtained, the mechanism of their formation remains unknown. These complexes are paramagnetic. The dibromo derivative is light-sensitive, decomposing by losing a bromine to form the Co(II) pincer complex. The reactivity of those complexes has been studied.

Concerning nickel, the catalyzed hydroamination has been extended to the derivatives of acrylonitrile, crotonitrile and methacrylonitrile and to aromatic amines. Moreover, hydroaryloxylation reaction has been studied under the same conditions. Finally, amidines formation was obtained with 4-cyanostyrene and with cinnamitrile. A pincer complex bearing this amidine moiety has been isolated.

The cationic complex reacts with strong coordinating anions like cyanide and isocyanate. Moreover, the triflate anion is displaced by water, acrylonitrile and acrylonitrile derivatives. Finally, a particular reactivity has been observed with morpholine, acetone and a 1:1 mixture of aniline and triethylamine.

Keywords : cobalt, nickel, pincer complex, coordination, catalysis, hydroamination, hydroalkoxylation, amidine, acrylonitrile, X-ray diffraction, NMR, GC-MS

Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des tableaux.....	viii
Liste des figures.....	ix
Liste des abréviations.....	xii
Remerciements.....	xv
Chapitre I : Introduction.....	1
I-1) Le cobalt en catalyse.....	2
I-2) Le nickel en catalyse.....	6
I-3) Les complexes pinceurs.....	9
I-3-a) Généralités sur les complexes pinceurs.....	9
I-3-b) Les complexes pinceurs en catalyse.....	15
I-3-c) Complexes pinceurs de cobalt.....	17
I-3-d) Complexes pinceurs de nickel.....	21
I-4) Objectifs.....	25
I-5) Description des travaux.....	26
Références.....	28
Chapitre II : Complexes pinceurs de cobalt.....	30
II-1) Résultats et discussion.....	30
Synthèse et caractérisation du complexe (POCOP)CoCl ₂ (1).	30

Synthèse et caractérisation des complexes (POCOP)CoBr ₂ (2) et (POCOP)CoBr (3).....	32
Différentes tentatives pour augmenter le rendement.....	36
Résultats préliminaires de réactivité.....	44
II-2) Section expérimentale.....	52
Références.....	56
Chapitre III : Addition of Amines and Phenols to Acrylonitrile Derivatives Catalyzed by the POCOP-Type Pincer Complex [$\{\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P\text{-2,6-(i-Pr}_2\text{PO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni(NCMe)}\text{][OSO}_2\text{CF}_3\text{].....$	
Abstract.....	57
1. Introduction.....	58
2. Results and Discussion.....	60
2.1. Catalytic studies.....	62
2.2. Comparison of catalytic reactivities to literature precedents.....	68
2.3. Mechanistic considerations.....	70
2.4. Nucleophilic attack at the nitrile moiety.....	73
3. Conclusion.....	78
4. Experimental Section.....	78
4.1. General Comments.....	78
4.2. Catalytic studies.....	79
4.3. Crystal Structure Determination.....	80
Acknowledgments.....	81
Supporting Information.....	81
References.....	82
Chapitre IV: New POCOP-Type Pincer Complexes of Nickel(II).....	
1. Abstract.....	87
2. Introduction.....	88

3. Results and Discussion.....	90
3.1. Preparation of [(POCOP)Ni{CN(t-Bu)}][[OSO ₂ CF ₃] and (POCOP)Ni(X) (X= CN, NCO).....	91
3.2. Spectroscopic Characterization of 2-4.	94
3.4. Solid state structures of 2-5.	99
4. Conclusion	101
5. Experimental Section	102
5.1. General Comments.....	102
5.2. Crystal Structure Determinations.	104
Acknowledgments.....	105
Supporting Information.....	105
6. References.....	107
Chapitre V : Conclusion générale et perspectives.....	112
Complexes pinceurs de cobalt	113
Étude catalytique d'un complexe pinceur de nickel.....	114
Synthèse de nouveaux composés.....	115
Perspectives.....	116

Liste des tableaux

<i>Tab. II-1 : Longueurs de liens et angles significatifs des complexes 1, 2 et 3.</i>	<i>34</i>
<i>Tab. II-2 : Données cristallographiques pour les complexes 1, 2 et 3.</i>	<i>35</i>
<i>Tab. II-3 : Données cristallographiques pour les complexes 4 et 5.</i>	<i>40</i>
<i>Tab. II-4 : Longueurs de liens et angles significatifs des complexes 6 et 7.</i>	<i>46</i>
<i>Tab. II-5 : Longueurs de liens et angles significatifs du complexe 8.</i>	<i>50</i>
<i>Tab. II-6 : Données cristallographiques pour les complexes 6, 7 et 8.</i>	<i>51</i>
<i>Tab. III-1 : Catalytic addition of nucleophiles to acrylonitrile catalyzed by I^a</i>	<i>64</i>
<i>Tab. III-2 : Addition of nucleophiles to methacrylonitrile and crotonitrile catalyzed by I^a ...</i>	<i>67</i>
<i>Tab. III-3 : Details of X-ray diffraction studies on complex 2</i>	<i>81</i>
<i>Tab. IV-1 : Crystal data and details of data collection and refinement for 2-5.....</i>	<i>106</i>

Liste des figures

<i>Fig. I-1 : Formation d'une lactone de Corey par couplage de Kumada-Corriu/cyclisation catalysé par du cobalt</i>	3
<i>Fig. I-2: Couplage de Reformatsky catalysé par le système cobalt/zinc</i>	4
<i>Fig. I-3 : Réaction d'aldol catalysée par du cobalt</i>	4
<i>Fig. I-4 : Réactions de Diels-Alder dont la régiosélectivité est contrôlée</i>	5
<i>Fig. I-5 : Formation de pyridines par cycloaddition</i>	5
<i>Fig. I-6 : Hydrosilylation et hydrogénation catalysées par le cobalt</i>	6
<i>Fig. I-7 : Couplage de Kumada-Corriu</i>	7
<i>Fig. I-8 : catalyseur et couplage de Suzuki-Miyaura</i>	7
<i>Fig. I-9 : précatalyseur et catalyseur généré in situ du procédé SHOP</i>	8
<i>Fig. I-10 : Carbonylation du styrène</i>	9
<i>Fig. I-11 : ligand et complexe pinceur génériques</i>	10
<i>Fig. I-12 : Exemples de complexes pinceurs</i>	11
<i>Fig. I-13 : Synthèse de complexe pinceur par cyclométallation</i>	11
<i>Fig. I-14 : Synthèse de complexe pinceur par transmétallation</i>	12
<i>Fig. I-15 : Synthèse de complexe pinceur par transcyclométallation</i>	12
<i>Fig. I-16 : Formation d'un complexe nitrure de ruthénium(IV)</i>	13
<i>Fig. I-17 : Formation d'un carbène de Fisher</i>	14
<i>Fig. I-18 : Formation de dihydrogène et de dioxygène à partir de l'eau</i>	14
<i>Fig. I-19 : Couplages d'Hiyama, de Sonogashira et de Suzuki et catalyseur</i>	15
<i>Fig. I-20 : Réaction d'hydroamination catalysée par un complexe pinceur de</i>	16
<i>Fig. I-21 : Complexe pinceur de ruthénium comportant un ligand chiral pour l'hydrogénation énantiosélective des carbonyles</i>	17
<i>Fig. I-22 : Complexe PNP de cobalt</i>	18
<i>Fig. I-23 : Réactivité du complexe pinceur de type PNP de cobalt</i>	19
<i>Fig. I-24 : Formation du complexe dihydrure hydrogénant l'éthylène</i>	19
<i>Fig. I-25 : Complexe formé par Van Koten</i>	20
<i>Fig. I-26 : Activation des liens C-C, C-H et C-O par le nickel</i>	21
<i>Fig. I-27 : Activation de lien C-H aromatique</i>	22
<i>Fig. I-28 : Insertion de CO dans le complexe pinceur Ni(PCP)(OH)</i>	22

<i>Fig. I-29 : Couplage de Negishi catalysé par un complexe PNP de nickel.....</i>	23
<i>Fig. I-30 : complexe NCN, réaction d'addition de Michael et couplage de Mizoroki-Heck ..</i>	23
<i>Fig. I-31 : Réaction de Kharash catalysée par un complexe pinceur de nickel.....</i>	24
<i>Fig. I-32 : Hydrosilylation des carbonyles.....</i>	25
<i>Fig. II-1 : Structure du ligand POCOP utilisé.....</i>	30
<i>Fig. II-2 : Synthèse du complexe pinceur 1</i>	31
<i>Fig. II-3 : Diagramme ORTEP du complexe 1.....</i>	32
<i>Fig. II-4 : Diagramme ORTEP du complexe 2.....</i>	33
<i>Fig. II-5 : Diagramme ORTEP du complexe 3.....</i>	34
<i>Fig. II-6 : Formation des complexes pinceurs de nickel</i>	38
<i>Fig. II-7 : Diagrammes ORTEP du complexe 4.....</i>	39
<i>Fig. II-8 : Diagrammes ORTEP du complexe 5</i>	39
<i>Fig. II-9 : Ligand POCOP-I</i>	43
<i>Fig. II-10 : Schéma des deux stratégies envisagées pour additionner le lien C-I</i>	44
<i>Fig. II-11 : Diagramme ORTEP du complexe 6.....</i>	45
<i>Fig. II-12 : Diagramme ORTEP du complexe 7.....</i>	46
<i>Fig. II-13 : Schéma récapitulatif des tests de coordination effectués sur les complexes 1 et 2.</i>	48
<i>Fig. II-14 : Diagramme ORTEP du complexe 8.....</i>	49
<i>Fig. III-1 : Pincer ligand and pincer complex.....</i>	60
<i>Fig. III-2 : Nucleophilic addition on acrylonitrile derivatives.....</i>	62
<i>Fig. III-3 : Hydroamination of acrylonitrile by <i>i</i>-PrNH₂ and dibenzyl(ethylenediamine)</i>	63
<i>Fig. III-4 : Reaction with <i>p</i>-chloroaniline</i>	65
<i>Fig. III-5 : Reaction with catechol.....</i>	66
<i>Fig. III-6 : Hydroamination of methacrylonitrile and crotonitrile</i>	67
<i>Fig. III-7 : Mechanism of nucleophilic addition</i>	71
<i>Fig. III-8 : Proposed mechanism for hydroamination.....</i>	73
<i>Fig. III-9 : Formation of amidines.....</i>	74
<i>Fig. III-10: ORTEP diagram for complex 2</i>	76

<i>Fig. III-11 : Isomerization of allyl cyanide and hydroamination.....</i>	<i>77</i>
<i>Fig. IV-1 : Pincer complexes of nickel.....</i>	<i>90</i>
<i>Fig. IV-2 : Summary of the results</i>	<i>92</i>
<i>Fig. IV- 3 : Proposed mechanism for the decomposition of 2 in 3</i>	<i>94</i>
<i>Fig. IV-4 : ORTEP diagram for complex 2</i>	<i>97</i>
<i>Fig. IV-5 : ORTEP diagram for complex 3</i>	<i>97</i>
<i>Fig. IV-6 : ORTEP diagram for complex 4</i>	<i>98</i>
<i>Fig. IV-7 : ORTEP diagram for complex 5</i>	<i>98</i>

Liste des abréviations

Å	Angstrom
Ac	acyle
acac	acétylacétonate
Ar	aryle
δ	déplacement chimique
br	<i>broad</i>
cat.	catalyseur
cod	<i>1,5-cyclooctadiène</i>
Cp	cyclopentadiényle
d	doublet
D	deutérium
DMAP	<i>4-diméthylaminopyridine</i>
dppe	<i>1,2-bis(diphénylphosphino)éthane</i>
dppp	<i>1,3-bis(diphénylphosphino)propane</i>
equiv	équivalents
Et	éthyle
F	facteur de structure
GC	<i>gas chromatography</i>
h	heure
<i>i</i>	ipso
<i>i</i> -Pr	isopropyle
IR	infrarouge
J	constante de couplage

L	ligand neutre
<i>m</i>	méta
M	métal
m	multiplet
m/z	masse/charge
min	minute
Me	méthyle
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -butyle
<i>o</i>	ortho
OTf	triflate
ORTEP	<i>Oak ridge thermal ellipsoid program</i>
<i>p</i>	para
Ph	phényle
ppm	parties par million
q	quadruplet
quin	quintuplet
RMN	résonance magnétique nucléaire
s	singulet
sept	septuplet
sext	sextuplet
MS	<i>mass spectrometry</i>
t	triplet
r.t.	<i>room temperature</i>
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyle

THF	tétrahydrofurane
X	ligand anionique

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Davit Zargarian, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son groupe. Je le remercie également pour son soutien et ses nombreux conseils, ainsi que pour toutes les discussions intéressantes que nous avons eues ensemble.

Ensuite, je remercie le comité des études supérieures de l'Université de Montréal, pour l'octroi d'une bourse d'excellence qui m'a permis de poursuivre ma formation libre de tout souci financier ainsi que le professeur André L. Beauchamp pour ses conseils avant mon arrivée.

J'adresse mes sincères remerciements au professeur André L. Beauchamp et au professeur Franck Schaper pour avoir accepté de juger ce travail en tant que président rapporteur et membre du jury.

Ensuite, comment ne pas remercier ceux qui par leur aide technique précieuse m'ont permis d'obtenir ces résultats. Ainsi, un gros merci s'impose pour le Dr. Michel Simard pour son aide et sa patience lors des analyses de diffraction des rayons X. Grace à lui, ainsi qu'à Francine Bélanger, j'ai pu apprendre cette technique fort précieuse pour moi. De plus, je remercie Huguette Diné pour les mesures magnétiques et Elena Nadezhina pour sa patience avec mes analyses élémentaires.

Passer 2 ans au Canada a été une expérience très enrichissante, notamment grâce à la bonne humeur qui régnait dans l'aile A-6. Merci donc à Annie qui m'a tout appris au début, un gros merci à Denis pour les nombreuses discussions partagées, pour l'aide

technique notamment en diffraction de rayons X et en GC-MS ainsi que pour la finalisation de ce mémoire. Et merci à Abderrahmen. Au passage, j'en profite pour saluer les membres des autres groupes de chimie inorganiques à l'Université de Montréal, travailler avec tous ces gens à été un plaisir. Enfin, j'adresse un salut amical à tous les stagiaires que j'ai encadré au laboratoire, notamment à Guillaume et à Stéphanie pour leur apport dans un des articles de ce mémoire.

Ensuite je tiens à remercier toutes les personnes croisées à Montréal et qui ont rendu la vie en dehors du laboratoire plus qu'agréable. Un clin d'œil tout particulier à Francine, Huguette et Michel, merci de m'avoir accompagné dans mes moments de doute.

Enfin, je ne pourrais manquer de remercier ma famille et mes amis européens pour leur soutien certes lointain mais au combien précieux tout au long de mon séjour québécois. Je remercie particulièrement mes parents sans qui cette aventure n'aurait pas eu lieu. Merci à eux pour leur confiance et leur soutien. Et pour finir, un gros merci à Lucie qui m'a supporté pendant toute la rédaction de ce mémoire, ses encouragements ont été précieux et sa présence à mes côtés m'a permis de surmonter les derniers obstacles sur la route du dépôt final.

Voilà, grâce à vous, on y est arrivé !! Merci à tous, je n'oublierai jamais ces 2 ans à Montréal !!! J'espère avoir le plaisir de vous recroiser quelque part sur cette planète.

Chapitre I : Introduction

Dans le cadre du développement durable visant à une utilisation optimale des ressources, la chimie fait face à des défis de taille. En effet, tout en continuant de permettre la synthèse de nouvelles molécules actives aussi bien dans le domaine de la santé que pour d'autres types d'applications, la chimie se doit de devenir de plus en plus économe en solvants et en produits de départ tout en conservant des rendements suffisamment élevés. Depuis très longtemps, les chercheurs ont apporté une réponse concrète en développant des catalyseurs toujours plus efficaces pour une large variété de réactions allant des couplages à la polymérisation. Ces catalyseurs sont essentiellement basés sur des complexes métalliques et une très faible quantité est utilisée au cours des réactions. Au fur et à mesure que des études étaient menées sur ces composés, il est apparu que la nature même du catalyseur dépendait grandement de plusieurs facteurs : le métal central, les ligands, la charge du composé, la structure tridimensionnelle... En outre, la stabilité des composés dépend elle aussi de ces facteurs. Il est donc possible de modifier plus ou moins sur demande les propriétés d'un métal donné en agissant sur les ligands qui l'entourent, la chimie organométallique est née de cette découverte.

Le problème majeur rencontré usuellement en chimie organométallique a trait à la stabilité thermique et à la sensibilité à l'air des composés synthétisés. En effet, bon nombre de catalyseurs utilisés à l'heure actuelle se décomposent à des températures relativement basses et doivent être conservés en atmosphère inerte. Ceci pose des

problèmes tout au long du processus, de la fabrication à l'utilisation et augmente dramatiquement les coûts. De plus, de nombreuses réactions catalysées nécessitent malgré tout une température assez importante entraînant la destruction du catalyseur, ce qui réduit non seulement les rendements mais implique au mieux des étapes de régénération du catalyseur, au pire sa perte complète. En outre, s'affranchir des conditions inertes permettrait de simplifier les installations. Toutes ces considérations ont entraîné le développement récent d'une nouvelle classe de composés : les complexes pinceurs, bien que ceux-ci aient été découverts par Shaw dès 1976. Ce n'est que dans les années 90 qu'ils ont refait surface grâce à leur stabilité thermique, mais aussi par leurs propriétés étonnantes.

Dans ce mémoire, les complexes pinceurs tiendront le premier rôle et plus particulièrement ceux de cobalt et de nickel. Ces deux métaux feront chacun l'objet d'une partie de ce chapitre, ce dans le but de justifier le choix de travailler avec eux. Leurs applications les plus importantes en catalyse seront abordées. Ensuite, le concept de complexe pinceur sera développé, puis une synthèse concernant les complexes pinceurs de cobalt et de nickel permettra d'établir le contexte de la présente étude. Enfin, les objectifs de recherches et les travaux réalisés seront introduits.

I-1) Le cobalt en catalyse

Le cobalt, bien que moins couramment rencontré que les métaux l'accompagnant dans le groupe 9 (rhodium et iridium) ou que ceux du groupe 10 (nickel, palladium, platine), possède néanmoins une chimie de catalyse assez riche et assez diversifiée. Ceci associé au fait que son coût est assez peu élevé lui confère une relative

popularité au sein de la communauté scientifique. Il est notamment utilisé comme agent indicateur d'humidité, les sels d'halogénure de cobalt(II) anhydres étant de remarquables capteurs de molécules d'eau. En outre, le changement de couleur du bleu au rose permet de détecter d'un seul coup d'œil la présence d'humidité. L'intérêt du cobalt ne se limite heureusement pas à cette application et sa chimie en catalyse sera le centre de cette section.

Tout d'abord, le cobalt peut être utilisé pour catalyser le couplage entre un organomagnésien et un dérivé halogéné, couplage nommé couplage de Kumada-Corriu. En outre, en utilisant un ligand chiral, cette réaction peut être rendue diastéréosélective. Le mécanisme implique vraisemblablement des radicaux, notamment un radical porté par un carbone. En effet, certains dérivés comportant également une double liaison en sus de l'halogène ont donné lieu à une cyclisation lorsque le réactif de Grignard a été introduit¹. Ce dernier résultat est présenté sur la figure I-1.

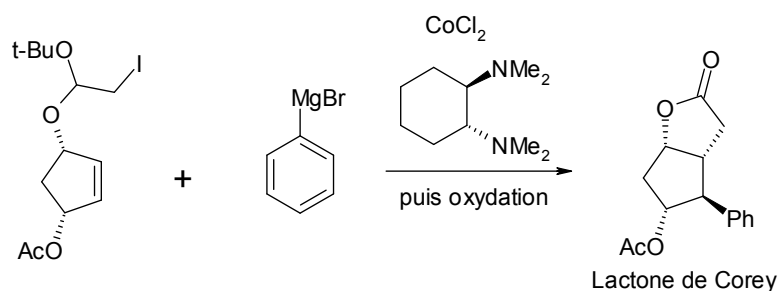


Fig. I-1 : Formation d'une lactone de Corey par couplage de Kumada-Corriu/cyclisation catalysé par du cobalt

En outre, utilisé en cocatalyseur avec du zinc afin de former le cobalt(I), ce métal catalyse également le couplage de Reformatsky² comme le montre la figure I-2.

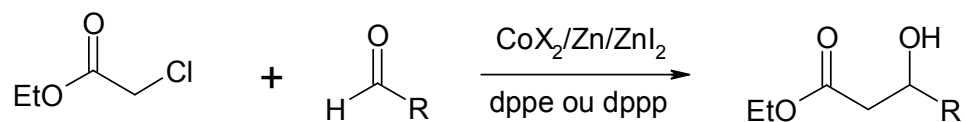


Fig. I-2: Couplage de Reformatsky catalysé par le système cobalt/zinc

D'ailleurs, l'association du cobalt et du zinc se révèle très fructueuse en catalyse. En effet, plusieurs réactions sont catalysées par ces métaux, à commencer par des réactions d'aldols³ (addition de Michael entre un carbonyle α - β insaturé et un autre carbonyle). Les rendements sont fréquemment élevés avec en plus une diastéréosélectivité très intéressante. La figure I-3 présente un exemple de réaction d'aldol catalysée par le cobalt.

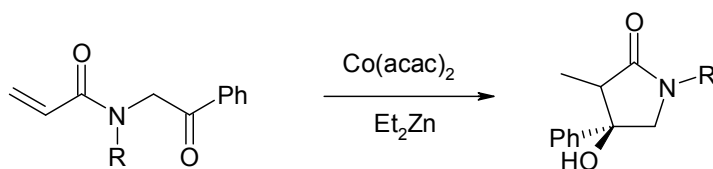


Fig. I-3 : Réaction d'aldol catalysée par du cobalt

On peut également citer, dans le cadre de l'utilisation commune du cobalt et du zinc, l'acylation d'halobenzène, mais également des réactions de Diels-Alder⁴ dont la stéréosélectivité est contrôlée par le ligand introduit et les conditions utilisées (Fig. I-4).

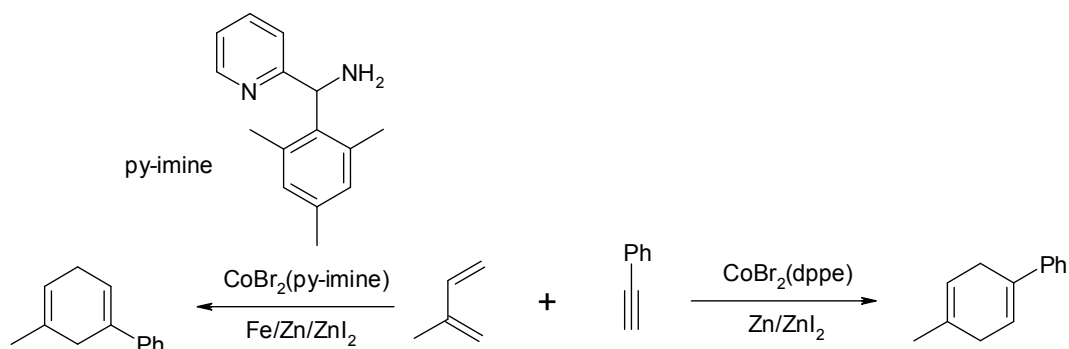


Fig. I-4 : Réactions de Diels-Alder dont la régiosélectivité est contrôlée par le ligand du cobalt

Toujours dans les cycloadditions, mais sans zinc, certains complexes de cobalt(I) trimérisent des alcynes en benzènes substitués et même, si l'on introduit des nitriles, en pyridines fonctionnalisées⁵ comme illustré par la figure I-5.

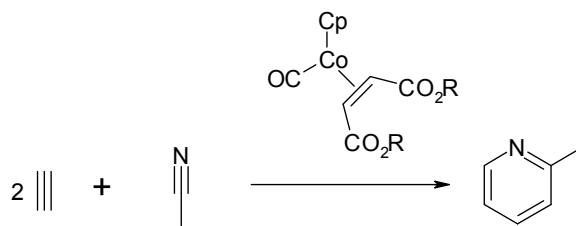


Fig. I-5 : Formation de pyridines par cycloaddition

En outre, le cobalt catalyse des réactions de première importance en chimie organique telles l'hydrosilylation et l'hydrogénation des carbonyles⁶. Il faut noter que l'hydrosilylation des alcynes est également sélective selon les groupes portés par le silicium. La figure I-6 compile ces différentes réactions.

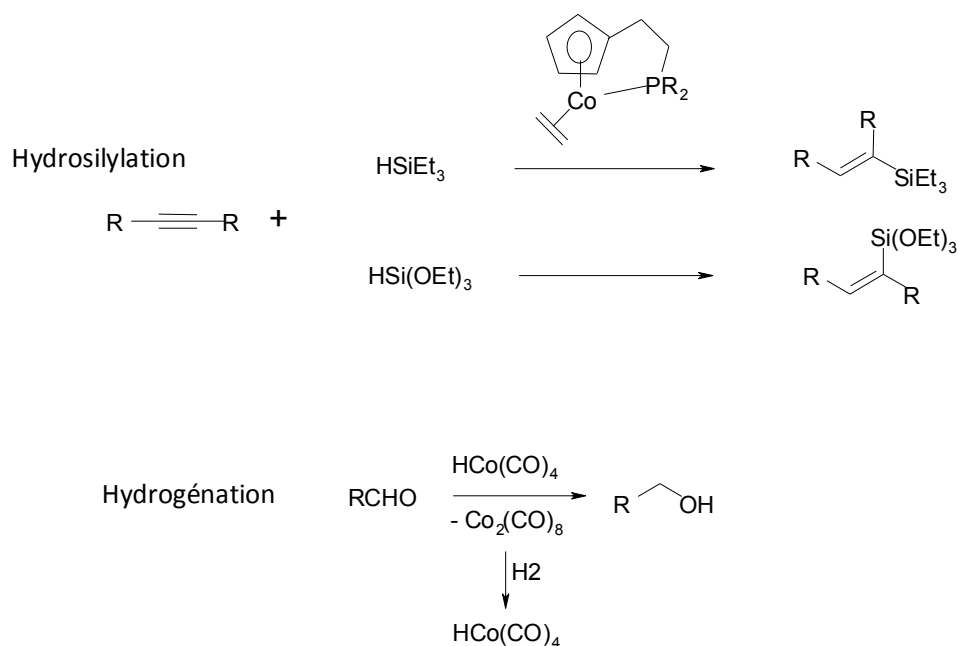


Fig. I-6 : Hydrosilylation et hydrogénation catalysées par le cobalt

Enfin, dans l'industrie, un composé aussi simple que l'hydroxyde de cobalt(II) est utilisé pour décomposer aussi bien l'ozone que les PCNB (para-chloronitrobenzène), polluants fréquemment rencontrés dans l'eau.

I-2) Le nickel en catalyse

Compte tenu des nombreuses publications concernant les complexes pinceurs de nickel, cette section se limitera à quelques exemples destinés à montrer la diversité des réactions catalysées par le nickel. Comme le cobalt, le nickel est un métal relativement peu cher, surtout comparé aux métaux l'accompagnant dans le groupe 10, à savoir le palladium et le platine. Cependant cette considération économique ne suffirait pas à expliquer le relatif intérêt que le nickel a de nos jours ni même son utilisation industrielle si ses propriétés catalytiques n'étaient pas à la hauteur. Une des

applications industrielles les plus connues du nickel est l'hydrogénation. Le nickel de Raney est en effet un excellent catalyseur pour cette réaction.

La première catégorie de réactions que le nickel catalyse est celle des couplages. En effet, on trouve dans la littérature de nombreux exemples. On peut par exemple réaliser un couplage de Kumada-Corriu en utilisant un complexe de nickel(II) comme catalyseur⁷. Un composé aussi simple que $\text{NiX}_2(\text{dppe})$ permet d'effectuer cette réaction avec des rendements de l'ordre de 60%.

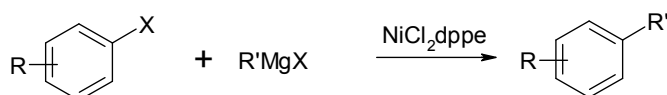


Fig. I-7 : Couplage de Kumada-Corriu

Néanmoins, le couplage de Kumada-Corriu n'est pas le seul couplage à pouvoir être catalysé avec des complexes de nickel. En effet, le couplage de Suzuki-Miyaura, jusque là l'apanage de complexes de palladium généralement au degré 0 (tel $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), est également catalysé de façon efficace (rendements supérieurs à 90%) par le complexe de nickel(II)⁸ présenté sur la figure I-8.

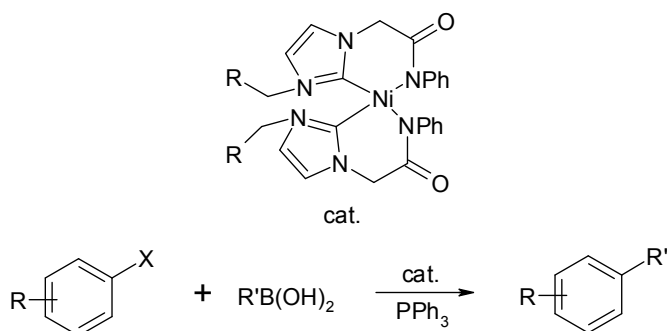


Fig. I-8 : catalyseur et couplage de Suzuki-Miyaura

Ce complexe est un peu particulier car il met en jeu des carbènes mais il est à noter que le palladium en présence de ce ligand ne catalyse pas du tout la réaction de couplage. En outre, dans certains cas, des composés simples de type NiL_2X_2 où L est un ligand de type phosphine catalysent également le couplage de Suzuki-Miyaura.

Le champ d'application du nickel en catalyse ne s'arrête pas à ce seul type de réaction. En effet, de nombreux complexes de nickel(II) sont connus pour leur activité dans l'oligomérisation de l'éthylène, notamment via le procédé SHOP (Shell Higher Olefin Process) dont le complexe a été développé par Keim⁹. (fig. I-9)

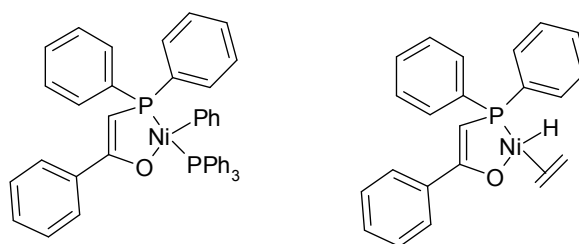


Fig. I-9 : précatalyseur et catalyseur généré *in situ* du procédé SHOP

Il faut noter que ce complexe est en fait un précatalyseur, l'espèce active étant un complexe hydruure généré *in situ* au cours de la réaction. Ceci est fréquemment le cas en chimie organométallique, compte tenu du fait que l'espèce active se doit d'être très réactive si l'on veut obtenir une catalyse efficace. Il est dans ce cas plus aisé de préparer le futur catalyseur sous une forme moins réactive et ensuite de générer le véritable catalyseur *in situ*.

Enfin, pour terminer ce tour d'horizon rapide de la catalyse avec des complexes de nickel, on peut s'attarder sur un composé simple : $Ni(acac)_2$. Il a été démontré que ce composé peut être utilisé avec succès pour carbonyler le styrène et ses dérivés à partir de dioxyde de carbone¹⁰ (fig. I-10). Lorsque l'on connaît le défi proposé par la

production actuelle de dioxyde de carbone connu pour son effet de serre, une telle application présente un intérêt non négligeable. Il faut cependant noter que le nickel est ici utilisé avec le diéthylzinc, les deux métaux participant au cycle catalytique, mais seul le nickel est régénéré en fin de cycle.

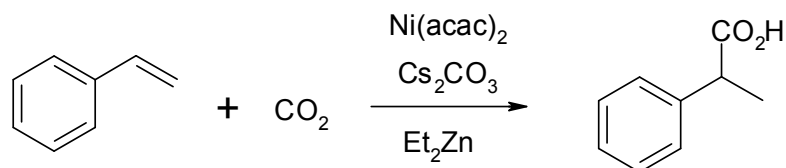


Fig. I-10 : Carbonylation du styrène

I-3) Les complexes pinceurs

I-3-a) Généralités sur les complexes pinceurs

Les complexes pinceurs tirent leur nom de la forme particulière du ligand stabilisant le métal. Ces ligands particuliers dits ligands pinceurs sont en fait des ligands tridentates de type L_2X où les deux groupes électrodonneurs L viennent se placer en trans l'un de l'autre et sont séparés par une chaîne alkyle ou aryle portant le groupement X. Le schéma suivant (fig. I-11) illustre les ligands pinceurs ainsi que les complexes dérivés.

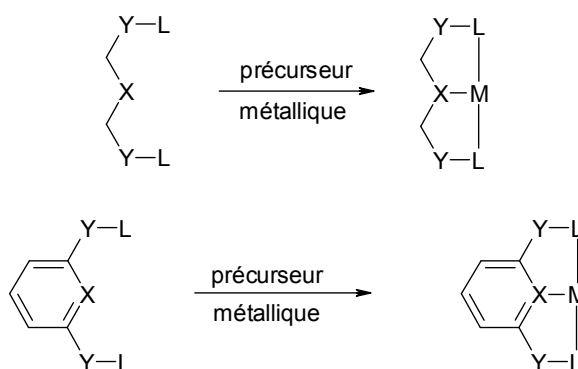


Fig. I-11 : ligand et complexe pinceur génériques

La liaison du métal à l'atome anionique X (liaison de type σ) provoque la formation de deux métallacycles et confère à la structure une certaine rigidité, surtout si un noyau aromatique est impliqué. Les liaisons avec les groupes L sont elles des liaisons purement datives, le ligand L partageant une de ses paires libres avec le métal. La nature des atomes X et L est très diversifiée, en effet, en ce qui concerne le groupe L, on peut imaginer y placer n'importe quel atome ayant au moins une paire libre, on retrouve ainsi couramment les éléments suivants : N, P, O, S. Du côté de l'atome X, on rencontre en majorité le carbone (aromatique ou non) et l'azote. Il est d'usage désormais de nommer les complexes selon la nature des atomes liés au métal central en suivant l'ordre LXL (par exemple, PCP, NNN, PNN...). En outre, la versatilité de ces ligands est telle que si la chaîne alkyle ou aryle contient des hétéroatomes, ceux-ci sont également inclus dans le nom générique. On parle alors de ligands LYXYL (on peut citer en exemple le POCOP ou le POCN). La figure I-12 illustre quelques exemples¹¹ parmi beaucoup d'autres de complexes pinceurs.

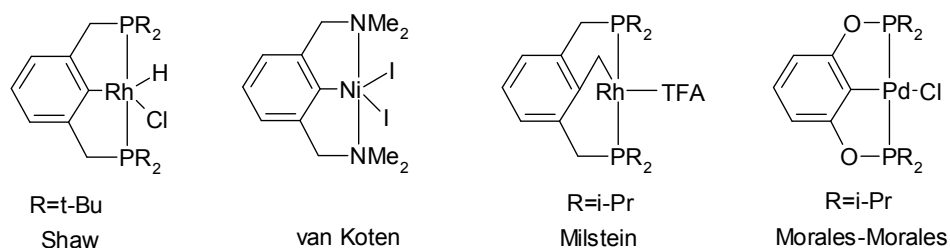


Fig. I-12 : Exemples de complexes pinceurs

Concernant la synthèse de ces composés, il existe trois grandes voies principales. La première, la plus simple conceptuellement et la plus utilisée, consiste à additionner directement le ligand sur le métal via une addition oxydante¹² (fig. I-13). Cette voie est notamment favorisée, lorsque l'on utilise un halogénure métallique comme précurseur, par l'élimination d'un gaz ou d'un acide (HX) que l'on piège avec une base. Les liens additionnés sont de nature assez variable mais il s'agit essentiellement de liens X-H ou C-halogène, et, dans des cas plus rares, C-C ou C-O.

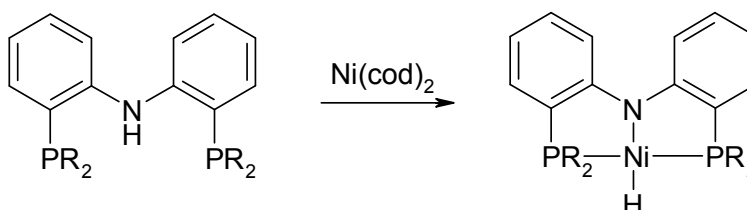


Fig. I-13 : Synthèse de complexe pinceur par cyclométallation

La deuxième possibilité est d'utiliser la transmétallation¹³. Le ligand est alors activé avec un organométallique comme un dérivé lithié. Ceci a pour effet de rendre le ligand beaucoup plus réactif vis-à-vis du précurseur métallique. Malheureusement, cette méthode, par ailleurs très efficace, est plus complexe à mettre en œuvre et surtout un grand nombre de ligands pinceurs ne tolèrent pas le traitement avec des organométalliques. Cette voie de synthèse est illustrée sur la figure I-14.

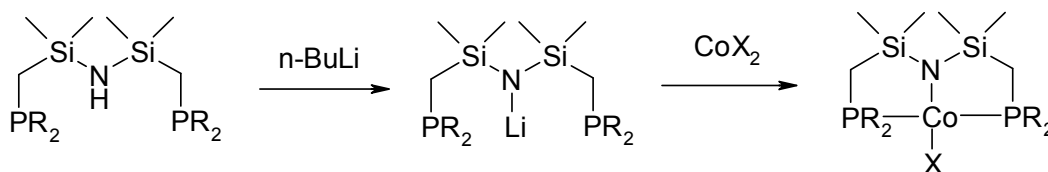


Fig. I-14 : Synthèse de complexe pinceur par transmétallation

Enfin, la dernière méthode est celle dite de transcyclométallation¹⁴. Cette voie consiste à préparer un complexe pinceur et à échanger le ligand pour un autre type de ligand pinceur dont les liaisons avec le métal seront plus fortes. Cette méthode se rencontre assez rarement et mettant en jeu la synthèse de deux composés pinceurs successifs, elle n'est utilisée qu'en dernier recours. Le schéma suivant (fig. I-15) illustre cette méthode.

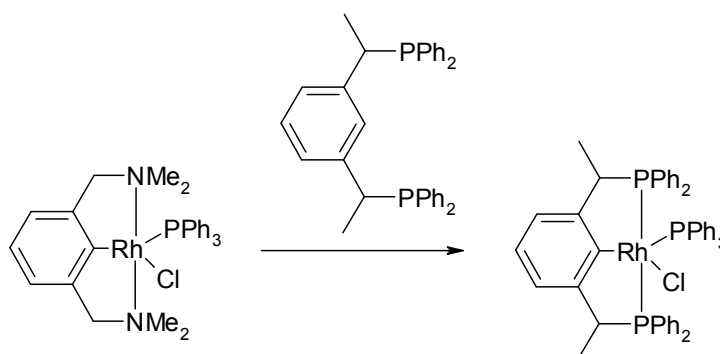


Fig. I-15 : Synthèse de complexe pinceur par transcyclométallation

Pour terminer cette section, deux réactivités intéressantes de complexes pinceurs seront abordées afin d'illustrer les propriétés parfois surprenantes de cette classe de composés. En premier lieu, il s'agit de la formation d'un composé nitrure de ruthénium(IV)¹⁵ obtenu en faisant réagir un complexe pinceur de type PNP de ruthénium(II) avec de l'azoture de sodium (NaN_3) ou de l'azoture de triméthylsilyle (Me_3SiN_3) (fig. I-16). Alors que le composé attendu était le complexe pinceur de ruthénium(II) comportant l'azoture en lieu et place du chlorure, les auteurs ont eu la

surprise de découvrir en fait le complexe pinceur de ruthénium(IV) contenant un nitrure, seul exemple de complexe pinceur nitrure et rare exemple de complexe pinceur comportant un métal au degré d'oxydation +IV.

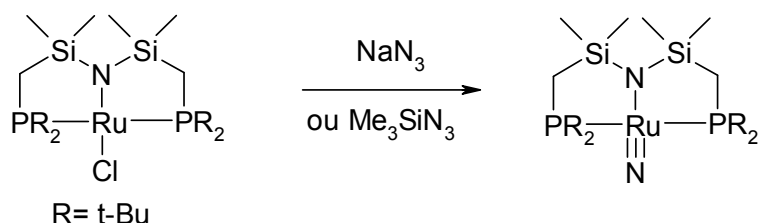


Fig. I-16 : Formation d'un complexe nitrure de ruthénium(IV)

Une autre réactivité assez inusuelle est la formation d'un complexe pinceur de type PCP de platine(II) comportant un carbène de Fisher à partir du dérivé carbonyle correspondant¹⁶; il s'agit d'un des rares exemples de complexes pinceurs contenant également un carbène de Fisher. Le composé carbonylé subit une attaque nucléophile d'hydruure pour former un complexe formyle, complexe relativement rare et seul exemple du genre avec un ligand pinceur. Ce complexe est malheureusement instable à température ambiante puisque le groupe carbonyle se désinsère pour former le complexe hydruure. Ce même complexe formyle peut cependant être converti en carbène de Fisher en utilisant MeOTf tandis que l'ajout d'acide triflique régénère le complexe carbonyle de départ. Cette réactivité est présentée sur la figure I-17.

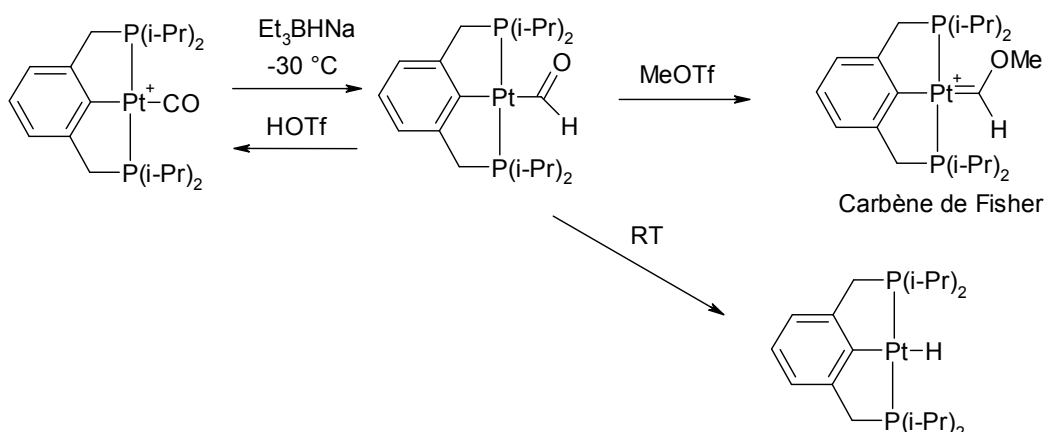


Fig. I-17 : Formation d'un carbène de Fisher

Enfin, même si ce composé se situe à la frontière des complexes pinceurs dans le sens où le ligand n'est pas de type L_2X mais de type L_3 , comment ne pas citer l'article récent de Milstein¹⁷ qui, grâce à un complexe pinceur de type PNN de ruthénium(II) a réussi à former du dihydrogène et du dioxygène à partir de l'eau (fig. I-18). Ce même complexe catalyse également le couplage entre deux alcools pour former un ester et du dihydrogène ou celui entre un alcool et une amine pour former un amide et de nouveau du dihydrogène.

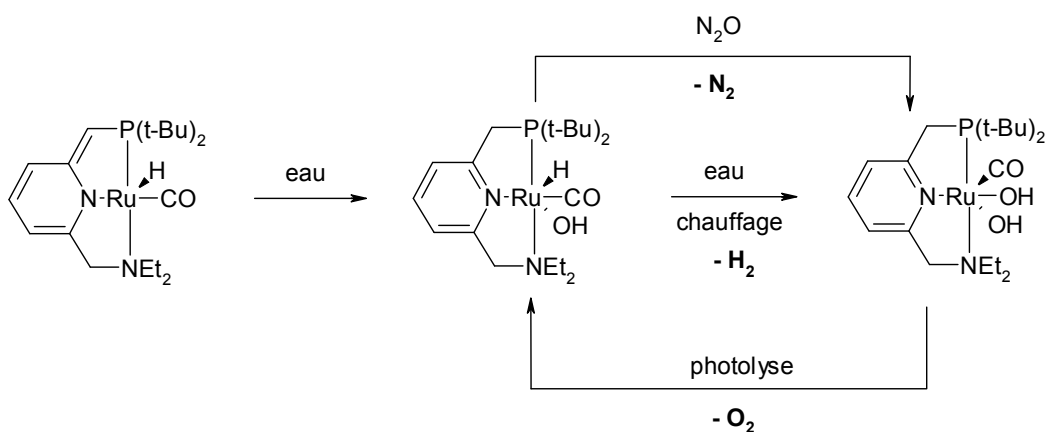


Fig. I-18 : Formation de dihydrogène et de dioxygène à partir de l'eau

I-3-b) Les complexes pinceurs en catalyse

De par la nature tridentate du ligand, le métal est assez fortement lié à ce dernier, et ce d'autant plus qu'un lien fort métal-X est mis en jeu. Cette particularité est un atout en catalyse. En effet, une des principales causes de désactivation des catalyseurs est la précipitation du métal au cours du cycle. Dans le cas des complexes pinceurs, cette éventualité est très peu probable compte tenu de la stabilité de ces composés. Ainsi, le couplage de Suzuki-Miyaura entre un dérivé halogéné et un réactif boronique (acide ou ester boronique) est-il également catalysé efficacement par un complexe pinceur de type PCNN de palladium¹⁸, métal qui au degré 0 remplit également cette mission mais finit par précipiter. En outre, ce complexe permet aussi de catalyser les couplages de Hiyama entre un dérivé halogéné et un dérivé silylé et de Sonogashira entre un iodure d'aryle et un alcyne terminal (fig. I-19). De plus, grâce à la stabilité du complexe utilisé, ces réactions peuvent se faire dans l'eau sans craindre de détériorer le catalyseur.

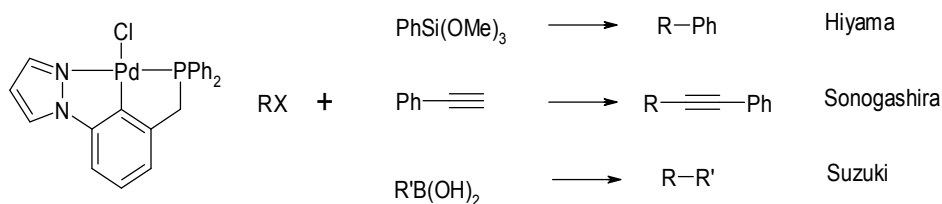


Fig. I-19 : Couplages d'Hiyama, de Sonogashira et de Suzuki et catalyseur

Situé dans le même groupe que le palladium, le platine est lui aussi un métal réputé en catalyse. Aussi n'est-il pas très surprenant de retrouver parmi les complexes pinceurs des composés basés sur ce métal. Parmi eux, le complexe pinceur de type PCP de platine(II) s'est révélé être un bon catalyseur pour la réaction d'hydroamination¹⁹, réaction au cours de laquelle une amine s'additionne sur une

double liaison (fig. I-20). L'étape cruciale est ici la protonation du complexe aminoalkyle formé par l'attaque nucléophile de l'amine sur le double lien coordonné de l'acrylonitrile. Les auteurs ayant réussi à préparer ce complexe à partir du complexe amido et de l'acrylonitrile (insertion du double lien dans la liaison Pt-N), ils ont montré que selon la force de l'acide servant de source de proton, le résultat était soit le produit d'hydroamination, soit celui de désinsertion de l'acrylonitrile (complexe amino cationique).

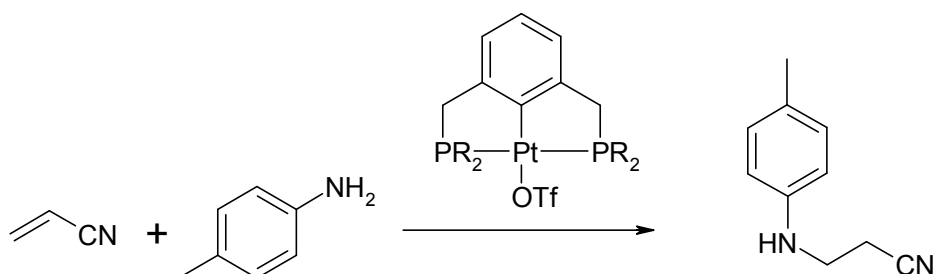


Fig. I-20 : Réaction d'hydroamination catalysée par un complexe pinceur de platine

Enfin, pour terminer cette partie consacrée à la catalyse avec des complexes pinceurs, examinons brièvement le cas des ligands chiraux. Certains complexes pinceurs de ruthénium sont connus pour hydrogéner les groupes carbonyles en alcools. Cependant dans la plupart des cas, les complexes utilisés sont symétriques ou n'ont sinon pas d'encombrement stérique plus prononcé sur un côté pour permettre d'orienter les réactions. L'idée d'utiliser un ligand chiral a alors fait son chemin. Cela a permis dans le cas présenté ici de différencier les faces du complexe de ruthénium impliqué²⁰ (fig. I-21). Le résultat a été d'obtenir une hydrogénation des groupes carbonyles non seulement efficace (plus de 95% de rendement) mais également énantiosélective et ce avec des excès énantiomériques plus que respectables (de l'ordre de 80-85%).

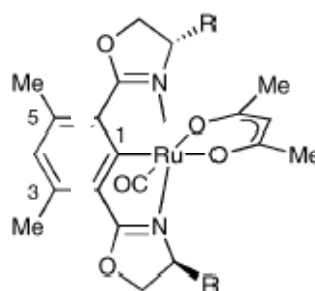


Fig. I-21 : Complexe pinceur de ruthénium comportant un ligand chiral pour l'hydrogénation énantiosélective des carbonyles

I-3-c) Complexes pinceurs de cobalt

Le nombre d'articles consacrés aux composés pinceurs est chaque année de plus en plus important. Aussi est-il surprenant de ne trouver que très peu d'articles consacrés au cobalt et ce même si le premier complexe pinceur de ce métal a été publié dès 1998. Les raisons d'un tel « rejet » du cobalt sont très obscures mais cela dit, il y a quand même dans la littérature quelques articles qui lui sont consacrés et quelques résultats fort intéressants. Tout a commencé avec Rettig¹³ en 1998, il publie alors un complexe pinceur de cobalt en utilisant un ligand de type PNP (fig. I-22). Ce composé est formé par transmétallation entre les halogénures de cobalt(II) et le ligand PNP lithié (LiPNP). Cependant, le complexe obtenu n'est pas de géométrie plan-carré comme on la rencontre usuellement avec les complexes pinceurs contenant des métaux au degré d'oxydation +II mais tétraédrique (géométrie assez courante pour les composés de cobalt(II)).

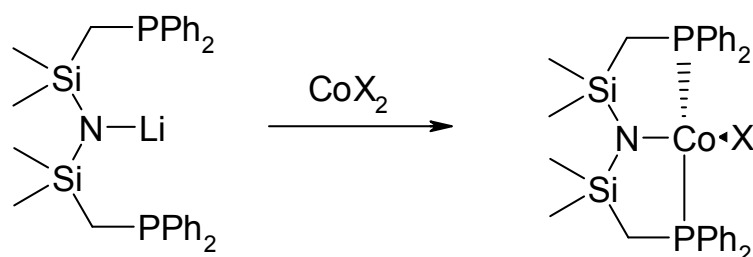


Fig. I-22 : Complexe PNP de cobalt

Rettig¹³ a également préparé des dérivés de ce complexe en le faisant réagir avec des composés organométalliques comme les réactifs de Grignard, ces complexes étant désormais de géométrie plan-carré. En outre, ces composés ont montré une réactivité particulière. En effet, le complexe $\text{CoX}(\text{PNP})$ est oxydé en $\text{CoX}_2(\text{PNP})$ (composés de géométrie pyramide à base carrée paramagnétiques) par les halogénures de benzyle tandis que les complexes $\text{CoR}(\text{PNP})$ sont convertis en $\text{CoX}(\text{PNP})$ quand ils sont mis en présence d'halogénures d'alkyles. Enfin, les complexes dihalogénés de cobalt(III) en présence d'organométalliques tel MeLi ou MeMgBr sont convertis en $\text{CoX}(\text{PNP})$ avec libération d'un radical alkyle. Ce radical peut réagir avec le toluène pour former l'alcane correspondant et un radical du toluène qui en se recombinant avec un autre radical du toluène conduit à la formation de 1,2-diphényléthane. Il est à noter qu'on n'obtient aucun produit résultant d'un couplage de Kumada-Corriu. La figure I-23 résume ces différents résultats.

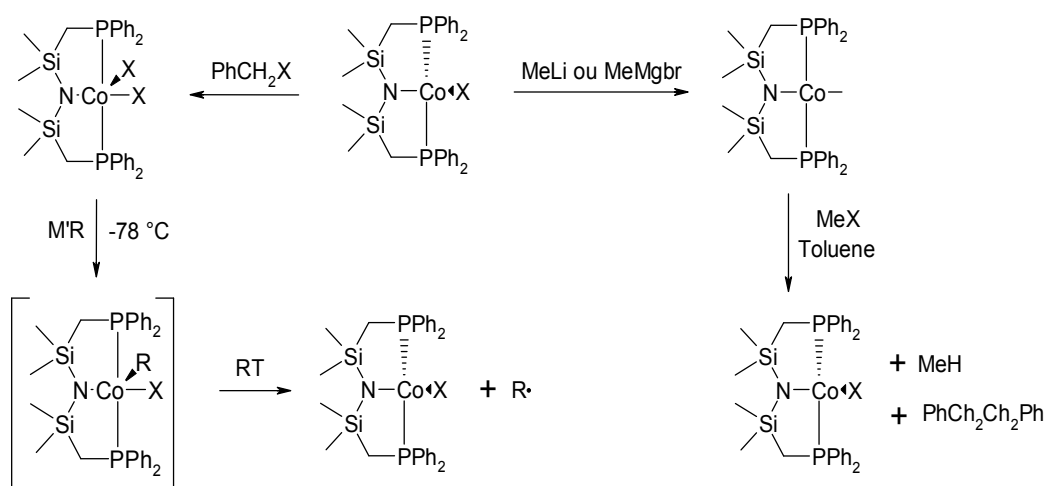


Fig. I-23 : Réactivité du complexe pinceur de type PNP de cobalt

Ces propriétés particulières ont intéressé Caulton quelques années après²¹. En utilisant un ligand similaire à celui de Rettig, il a formé le complexe pinceur de cobalt(I), composé qui coordonne N_2 et qui clive partiellement le dihydrogène pour former un complexe dihydrure de cobalt(III) en équilibre avec le produit initial (fig. I-24). Ce composé bien que non-saturé d'un point de vue électronique ainsi que dans sa sphère de coordination ne fixe pas de ligand supplémentaire, cependant, il hydrogène très rapidement l'éthylène.

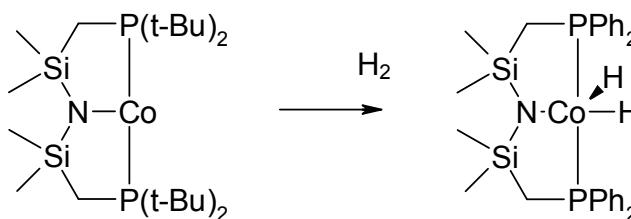


Fig. I-24 : Formation du complexe dihydrure hydrogénant l'éthylène

En outre, ce composé a exhibé une réactivité particulière avec le phénylsilane, ce qui a permis à Caulton d'obtenir des complexes polyhydrures de cobalt(V) de type silylène. Enfin, Caulton a tenté d'oxyder ce complexe afin d'obtenir un cobalt(III)

sans succès et ce malgré le fait que le cobalt est très réducteur dans ce cas. De même, ses tentatives pour obtenir un carbène se sont révélées infructueuses.

En parallèle, van Koten s'est essayé au cobalt avec son ligand de prédilection, le ligand NCN^{22} . Malgré la forte attirance du cobalt pour les azotes, il n'a pu obtenir de résultat en tentant la transmétallation avec le ligand lithié. Néanmoins, en passant par un complexe d'or puis ensuite en ajoutant du cobaltocène, il est parvenu à isoler un composé assez étonnant dans lequel un des bras azotés du ligand n'est pas coordonné au cobalt (fig. I-25). Ce résultat, même s'il constitue une sorte d'échec du point de vue de la chimie des pinceurs, n'en est pas moins intrigant. En effet, le composé formé se révèle sélectif pour les ions acétate et hydrogénophosphate vis-à-vis des ions chlorures.

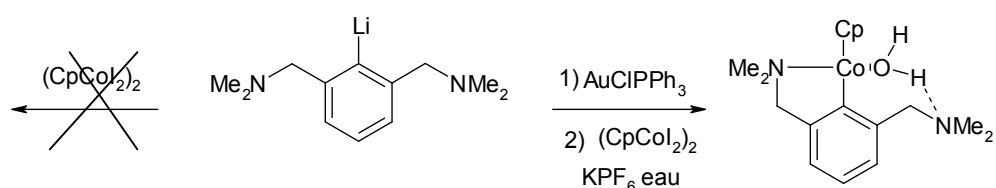


Fig. I-25 : Complexe formé par Van Koten

La chimie des pinceurs de cobalt était donc assez limitée lorsque ce projet a été lancé. Cependant, les résultats parus dans la littérature ainsi que le potentiel catalytique du cobalt laissait envisager un comportement étonnant et potentiellement intéressant du cobalt vis-à-vis des ligands pinceurs.

I-3-d) Complexes pinceurs de nickel

Contrairement au cobalt, les complexes pinceurs de nickel sont très présents dans la littérature. Comme leurs homologues basés sur d'autres métaux de transition, ces complexes ont des propriétés très intéressantes, aussi bien en réactivité qu'en catalyse. Pour commencer, afin de former des complexes pinceurs, le nickel(II) est capable d'activer non seulement des liens C-H mais également des liens C-C et C-O. En effet, en utilisant des ligands de type PCP aromatique portant différents substituants entre les deux bras phosphines, Milstein²³ a obtenu différents complexes pinceurs résultant soit de l'activation d'un lien C-H, soit de celle d'un lien C-C soit de celle d'un lien C-O (fig. I-26). En outre, le complexe pinceur de type méthylène issu de l'addition du lien C-H est lui aussi capable d'activer le lien C-C pour former un nouveau complexe dans lequel le cycle aromatique est directement relié au nickel.

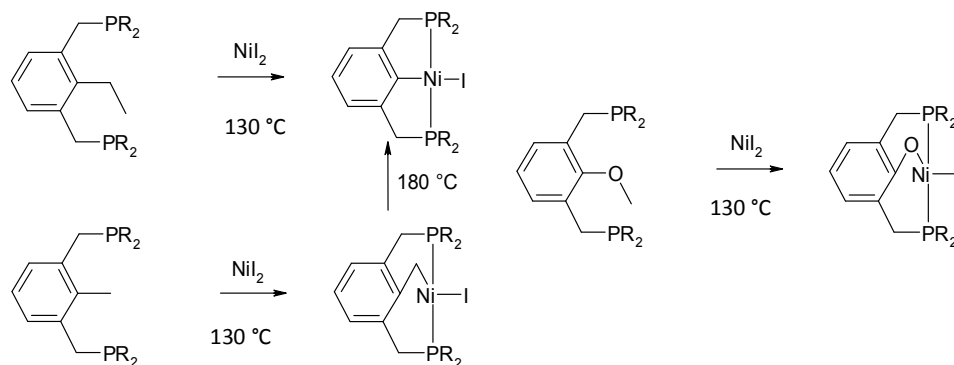


Fig. I-26 : Activation des liens C-C, C-H et C-O par le nickel

Toujours dans le domaine de l'activation de lien C-H, certains complexes pinceurs de nickel(II)-alkyles¹² activent également les liens C-H de molécules aromatiques, l'homologue hydruure réalisant aussi cette activation. Le ligand utilisé ici est de type PNP et du triméthylaluminium est introduit dans la réaction pour servir d'acide de Lewis permettant ainsi d'arracher le groupe alkyle du nickel, le complexe obtenu

réalisant l'activation d'un lien C-H aromatique (solvant comme le benzène ou le toluène) pour former le complexe nickel-aryle (fig. I-27).

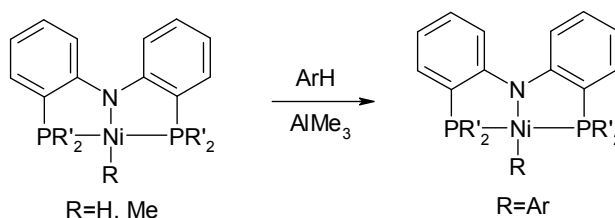


Fig. I-27 : Activation de lien C-H aromatique

Pour terminer sur l'aspect réactivité, le complexe hydroxyde de type PCP aromatique de nickel(II) subit l'insertion du monoxyde carbone pour former un dimère comportant un carboxylate pontant et de l'eau²⁴ (fig. I-28). Une telle réactivité présente un intérêt non négligeable compte tenu de l'impact du monoxyde de carbone sur l'environnement. Evidemment, la route est encore longue, mais de tels composés sont prometteurs et les complexes pinceurs et particulièrement ceux de nickel n'ont pas fini de surprendre.

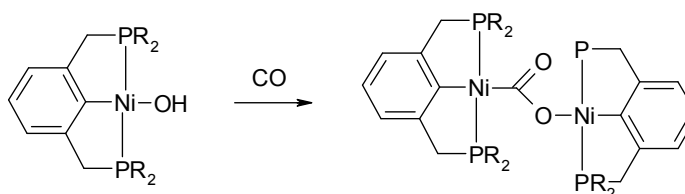


Fig. I-28 : Insertion de CO dans le complexe pinceur Ni(PCP)(OH)

Au premier rang des réactions catalysées par les complexes pinceurs de nickel, ce n'est pas une surprise de retrouver le couplage de Kumada-Corriu. Les composés de type PNP notamment sont très utiles pour cette réaction bien que ce ne soit pas les seuls. En fait, l'intérêt réside dans le fait que certains de ces complexes catalysent

aussi le couplage de Negishi entre un organozincique et un dérivé halogéné²⁵ (fig. I-29).

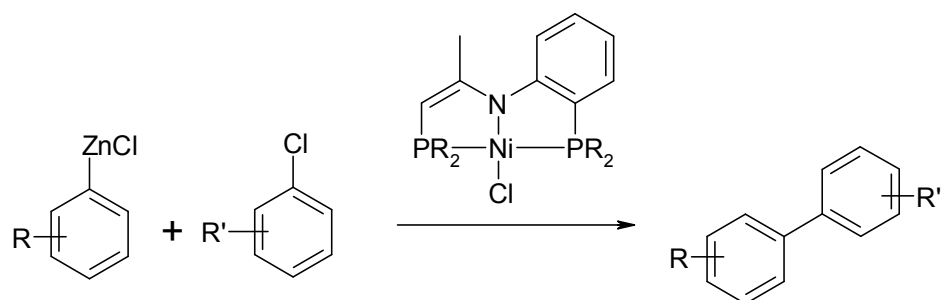


Fig. I-29 : Couplage de Negishi catalysé par un complexe PNP de nickel

Néanmoins, les couplages de Kumada ou de Negishi ne sont pas les seules réactions à pouvoir être catalysées par des complexes pinceurs de nickel. En effet, rendre le nickel au sein du complexe cationique permet d'en accroître le caractère acide de Lewis et permet de réaliser des additions de Michael sur des carbonyles ou des nitriles α - β insaturés²⁶. Le ligand est ici de type NCN et le dérivé cationique a été préparé en faisant agir du tétrafluoroborate d'argent sur le complexe pinceur halogéné. De plus ce complexe catalyse également le couplage de Mizoroki-Heck entre un iodure d'aryle et les acrylates (fig. I-30).

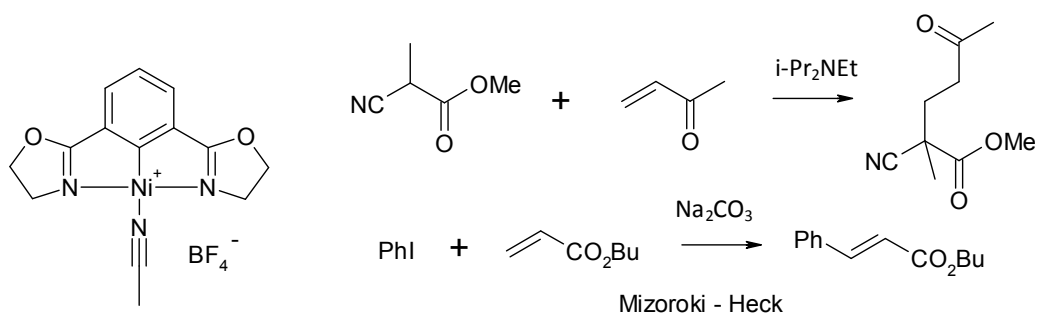


Fig. I-30 : complexe NCN, réaction d'addition de Michael et couplage de Mizoroki-Heck

Toujours avec un ligand de type NCN, van Koten a démontré qu'il était possible de réaliser la réaction de Kharash en utilisant du nickel(II)²⁷. Cette réaction met également en jeu un double lien mais désormais, c'est une liaison carbone-halogène que l'on vient additionner dessus (fig. I-31). Le mécanisme proposé passe par un intermédiaire nickel(III) qui selon les substituants portés par les azotes est plus ou moins stable. Cette réaction est fréquemment considérée comme radicalaire, mais il semble qu'ici, aucun radical ne soit impliqué.

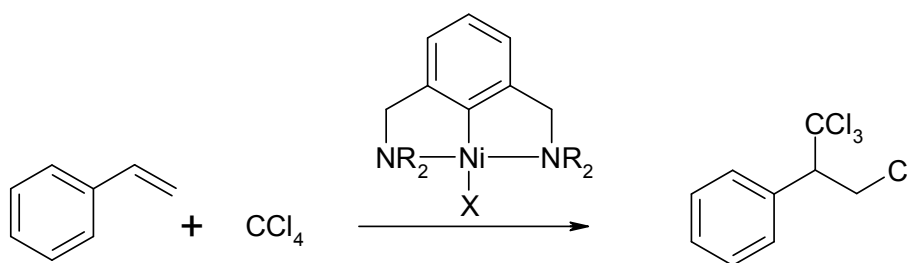


Fig. I-31 : Réaction de Kharash catalysée par un complexe pinceur de nickel

Pour finir ces quelques exemples de réactions catalysées par des complexes pinceurs de nickel, en voici un dernier qui touche de près à ce rapport et au travail effectué durant cette maîtrise. En effet, le ligand utilisé ici est bien connu au sein du groupe Zargarian puisqu'il s'agit du ligand de type POCOP aromatique, ligand introduit par Morales-Morales mais étudié avec le nickel au sein du groupe. Guan a récemment été capable de synthétiser le complexe hydrure²⁸, complexe qui s'est révélé être un excellent catalyseur pour l'hydrosilylation des carbonyles (fig. I-32). Cette réaction est en fait une hydrogénation masquée ; en effet l'hydrolyse de l'éther silylé obtenu conduit à l'alcool.

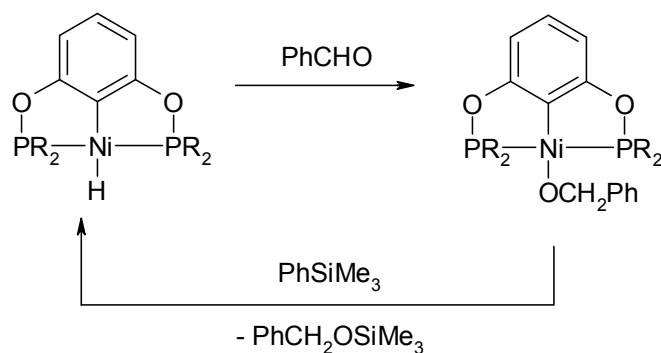


Fig. I-32 : Hydrosilylation des carbonyles

I-4) Objectifs

L'objectif initial de ce projet de maîtrise était de synthétiser, caractériser et étudier un nouveau type de composé, les complexes pinceurs de type POCOP basés sur le cobalt. Compte tenu des antécédents des complexes pinceurs et du comportement très intéressant des métaux du groupe 9 en catalyse, le choix s'est naturellement porté sur le plus méconnu mais aussi le moins cher d'entre eux, le cobalt. Ce dernier a un potentiel catalytique important mais n'avait pas fait l'objet d'études très poussées dans le domaine des pinceurs. A notre connaissance, il n'existait qu'un composé au moment où il a été décidé de lancer ce projet. Le défi était alors de tenter d'adapter au cobalt les méthodes couronnées de succès avec les métaux du groupe 10 ou avec le rhodium et l'iridium afin de préparer des composés potentiellement très intéressants en catalyse et basés sur un métal au coût très accessible.

Il a été envisagé de comprendre pourquoi très peu de complexes pinceurs de cobalt étaient connus. En outre, une comparaison de leurs propriétés avec celles de leurs homologues du nickel très étudiés au sein du groupe était également prévue. Enfin, il s'agissait de sonder la réactivité et le potentiel en catalyse des composés formés, ce

afin de mieux comprendre différents aspects des complexes pinceurs telles l'influence du ligand et celle du métal. En outre, ceci permettait d'élargir l'éventail des composés pinceurs à un nouveau métal et de ce fait d'explorer un nouveau domaine encore complètement inconnu.

Cependant, compte tenu des difficultés rencontrées pour obtenir les complexes pinceurs de cobalt en quantité suffisante pour étudier leurs propriétés catalytiques, il a été décidé de se tourner en parallèle sur un des complexes pinceurs de nickel du groupe. L'objectif était alors d'explorer le potentiel catalytique de ce complexe dans des réactions d'addition de type Michael et d'élargir le panel de substrats et de nucléophiles, ce afin de déterminer les limites de ce composé en terme de réactivité.

I-5) Description des travaux

Le premier chapitre décrit les différents concepts abordés dans ce mémoire et situe le présent mémoire dans son contexte.

Le deuxième chapitre concerne le premier aspect du projet, à savoir les complexes pinceurs de cobalt. La synthèse de ces nouveaux composés est décrite ainsi que toutes les expériences menées afin d'améliorer le rendement et de comprendre la formation inattendue de composés de cobalt(III). Les caractérisations effectuées sont également rapportées. Quelques expériences de réactivité seront également rapportées.

Le troisième chapitre est entièrement consacré aux complexes pinceurs de nickel. Les résultats obtenus en catalyse lors des additions de type Michael seront discutés. La réactivité du complexe de départ sera également abordée à travers des expériences de

coordination. En outre, les limites du composé en termes de substrat et de nucléophile seront précisées.

Le quatrième chapitre concerne la synthèse de nouveaux dérivés ainsi que leur réactivité. Différents composés ont été synthétisés et certains ont exhibé une réactivité particulière.

Le cinquième chapitre consiste en une conclusion générale. Les différents résultats seront rassemblés. Les objectifs du projet seront discutés au vu de ces résultats et enfin, des perspectives seront apportées.

Références

- ¹ Ohmiya, H.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128* (6), 1886-1889
- ² Lombardo, M.; Gualandi, A.; Pasi, F.; Trombini, C. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 465-468
- ³ Lam, W.L.; Joensuu, P.N.; Murray, G.J.; Fordyce, E.A.F.; Prieto, O.; Luebbers, T. *Org. Lett.*, **2006**, *8* (17), 3729-3732
- ⁴ Hilt, G.; Janikowski, J. *Org. Lett.*, **2009**, *11* (3), 773-776
- ⁵ Geny, A.; Agenet, N.; Iannazzo, L.; Malacria, M.; Aubert, C.; Gandon, V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 1810-1813
- ⁶ Yong, L.; Kirleis, K.; Butenschön, H. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 833-836
- Aldridge, C.L.; Jonassen, H.B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85* (7), 886-891
- ⁷ Tamao, K.; Sumitami, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94* (12), 4374-4376
- ⁸ Liao, C.Y.; Chan, K.T.; Chang, Y.C.; Chen, C.Y.; Tu, C.Y.; Hu, C.H.; Lee, H.M. *Organometallics*, **2007**, *26*, 5826-5833
- ⁹ Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddard, R.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 466
- ¹⁰ Williams, C.M.; Johnson, J.B.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130* (45), 14936-14937
- ¹¹ Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020
- Grove, D. M.; van Koten, G.; Zoet, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1379
- Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M. E.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687
- Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redon, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 958
- ¹² Liang, L.C.; Chien, P.S.; Yuang, Y.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128* (49), 15562-15563

- ¹³ Fryzuk, M.D.; Leznoff, D.B.; Thompson, R.C.; Rettig, S.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120* (39), 10126-10135
- ¹⁴ Dani, P.; Albrecht, M.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **2000**, *19*, 4468
- ¹⁵ Walstrom, A.; Pink, M.; Fang, X.; Tomaszewski, J.; Baik, M.H.; Caulton, K.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5330-5331
- ¹⁶ Vuzman, D.; Poverenov, E.; Diskin-Posner, Y.; Leitun, G.; Shimon, L.J.W.; Milstein, D. *Dalton Trans.*, **2007**, 5692-5700
- ¹⁷ Kohl, S.W.; Weiner, L.; Schwartsburd, L.; Konstantinovski, L.; Shimon, L.J.W.; Ben-David, Y.; Iron, M.A.; Milstein, D. *Science* **2009**, *324*, 74
- ¹⁸ Ines, B.; SanMartin, R.; Churrua, F.; Dominguez, E.; Urtiaga, M.K.; Arriortua, M.I. *Organometallics*, **2008**, *27* (12), 2833-2839
- ¹⁹ Seul, J.M.; Park, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1153-1158
- ²⁰ Ito, J.; Ujiie, S.; Nishiyama, H. *Chem. Commun.*, **2008**, 1923-1925
- ²¹ Ingleson, M.; Fang, X.; Pink, M.; Tomaszewski, J.; Caulton, K.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1804-1805
- ²² Robitzer, M.; Bouamaed, I.; Sirlin, C.; Chase, P.A.; van Koten, G.; Pfeffer, M. *Organometallics*, **2005**, *24* (7), 1756-1761
- ²³ van der Boom, M.E.; Liou, S.Y.; Shimon, L.J.W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 4015-4023
- ²⁴ Campora, J.; Palma, P.; del Rio, D.; Ivarez, E. *Organometallics*, **2004**, *23* (8), 1652-1655
- ²⁵ Wang, L.; Wang, Z.X. *Org. Lett.*, **2007**, *9* (21), 4335-4338
- ²⁶ Mitsudo, K.; Imura, T.; Yamagushi, T.; Tanaka, H. *Tetrahedron Letters*, **2008**, *49*, 7287-7289
- ²⁷ Gossage, R.A.; van de Kuil, L.A.; van Koten, G. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31* (7), 423-431
- ²⁸ Chakraborti, S.; Krause, J.A.; Guan, H. *Organometallics*, **2009**, *28* (2), 582-586

Chapitre II : Complexes pinceurs de cobalt

Ce chapitre est dédié à l'objectif initial du projet de maîtrise, à savoir la synthèse et l'étude de complexes pinceurs de cobalt. L'étude de ce métal était complémentaire aux travaux du groupe sur le nickel voisin, métal très étudié dans cette chimie contrairement au cobalt. La synthèse de nouveaux complexes pinceurs de cobalt à partir du ligand POCOP (Fig. II-1) est décrite ici, ainsi que les différentes voies envisagées afin d'obtenir ces composés avec un rendement satisfaisant. Les tests préliminaires de réactivité sont également rapportés.

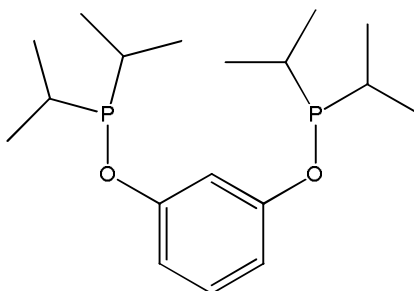


Fig. II-1 : Structure du ligand POCOP utilisé

II-1) Résultats et discussion

Synthèse et caractérisation du complexe (POCOP)CoCl₂ (1). La réaction directe entre le chlorure de cobalt(II) anhydre et le ligand POCOP dans le toluène conduit à une solution vert émeraude de laquelle on peut extraire par chromatographie sur silice le complexe **1**(Fig. II-2). Ce complexe a été isolé sous la forme d'un solide rouge foncé avec un rendement de 14%. Ce complexe est paramagnétique bien qu'il s'agisse d'un complexe de Co(III), centre métallique de type d⁶ qui forme dans la plupart des cas des complexes diamagnétiques (par exemple, les cobaltipentammines

ou $\text{Co}(\text{acac})_3$ sont diamagnétiques). La pureté de ce complexe s'est révélée assez aléatoire, ne permettant pas d'obtenir une analyse élémentaire satisfaisante. La purification de ce composé est restée un casse-tête impossible à résoudre. De ce fait, la caractérisation s'est limitée à une mesure magnétique (5.6 B_B , $\text{Co}(\text{III})$ en champ octaédrique pour un état de spin élevé donnant une valeur de 5.48 B_B^{-1}), confirmant le caractère paramagnétique de ce complexe, ainsi qu'à une détermination de structure par diffraction de rayons X. Une analyse élémentaire et un spectre UV-visible complètent ces caractérisations.

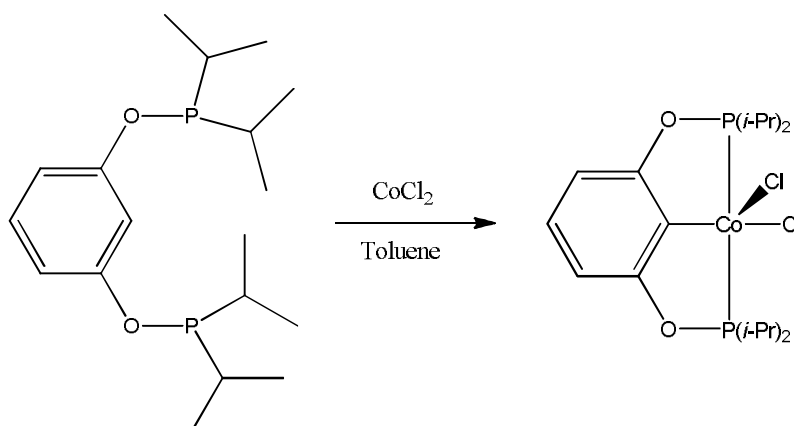


Fig. II-2 : Synthèse du complexe pinceur 1

Les quelques cristaux obtenus par évaporation lente du toluène ont pu être analysés par rayons X. Cette analyse a permis d'identifier le complexe obtenu comme un composé de $\text{Co}(\text{III})$ de géométrie pyramide à base carrée déformée (Fig. II-3). L'atome de cobalt central est légèrement en dehors du plan formé par le ligand. La géométrie de ce complexe est quelque peu distordue non seulement à cause du ligand pinceur impliquant un angle trans entre les phosphines plus petit que 180° mais aussi à cause d'une bascule des deux chlores. En effet, le paramètre angulaire structurel² a été établi à 0,23, degré de déformation significatif vers une géométrie bipyramide

trigonale (ce paramètre vaut 0 dans le cas de la pyramide à base carrée parfaite et 1 dans le cas d'une bipyramide trigonale idéale). Les longueurs de liens sont comparables à celles rapportées pour les homologues de nickel ³, la liaison Co-Cl axiale étant plus longue que l'équatoriale (2.234 Å contre 2.303 Å, Tab. II-1).

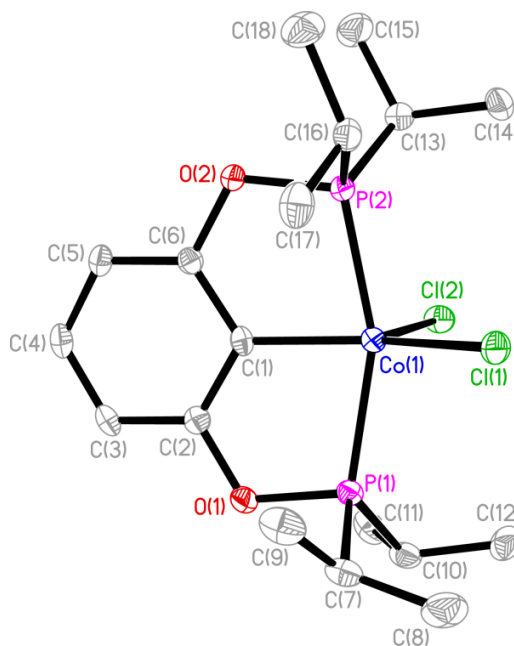


Fig. II-3 : Diagramme ORTEP du complexe **1**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont omis pour clarifier.

Synthèse et caractérisation des complexes (POCOP)CoBr₂ (2) et (POCOP)CoBr (3). La même procédure que précédemment utilisée avec le bromure de cobalt(II) conduit au complexe **2**, analogue bromé de **1**, sous la forme d'un solide rouge avec 12% de rendement. Néanmoins, une difficulté supplémentaire apparaît, ce complexe est instable et éjecte son brome axial pour former le complexe **3**. Là encore, la caractérisation a été rendue difficile par une purification impossible. En effet, la piètre stabilité de **2** n'a autorisé que l'étude par rayons X avec énormément de

précaution, tandis que le complexe **3**, produit de décomposition, présente une pureté très faible. Il a cependant pu être étudié en UV-visible mais aussi, difficilement compte tenu de la faible qualité des cristaux, en diffraction de rayons X. Les analyses élémentaires et autres mesures magnétiques n'ont pas permis de tirer de conclusions franches. De nouveau, le complexe de Co(III) obtenu est paramagnétique.

En ce qui concerne les structures, on retrouve pour **2** une géométrie pyramide à base carrée déformée (Fig. II-4) présentant sensiblement les mêmes caractéristiques que l'homologue chloré (paramètre angulaire structural établi à 0,20). De nouveau, les longueurs de liens obtenues sont comparables à celles des homologues de nickel, les liens Co-Br étant, comme attendu, plus longs que les liens Co-Cl (Tab. II-1). En outre, de nouveau, le lien Co-Br axial est légèrement plus long que le lien Co-Br équatorial.

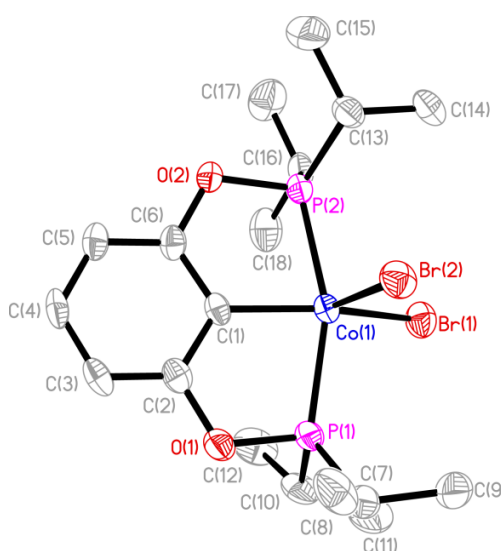


Fig. II-4 : Diagramme ORTEP du complexe **2**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont omis pour clarifier.

Pour ce qui est du complexe **3**, la géométrie est plan-carré déformée uniquement par l'effet du ligand pinceur. Comme attendu, les distances sont ici plus courtes que dans le cas de **2** mais elles restent similaires à celles obtenues avec les complexes homologues de nickel (Tab. II-1). La structure est présentée sur la Fig. II-5

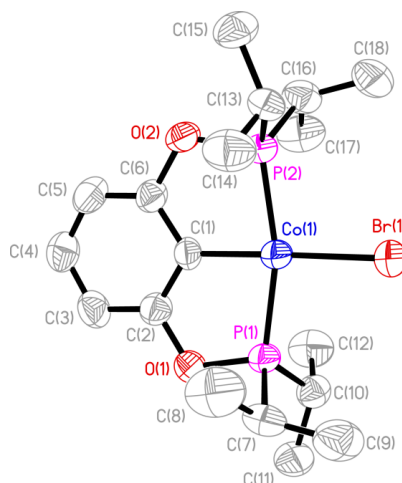


Fig. II-5 : Diagramme ORTEP du complexe **3**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont omis pour clarifier. Seule une des deux molécules indépendantes est représentée, l'autre est similaire.

Tab. II-1 : Longueurs de liens et angles significatifs des complexes **1**, **2** et **3**.

	Co(POCOP)Cl ₂ (1)	Co(POCOP)Br ₂ (2)	Co(POCOP)Br (3) ^a
Co-C (Å)	1.941(3)	1.932(6)	1.880(6) - 1.875(6)
Co-X1 (Å)	2.234(1)	2.372(1)	2.328(1) - 2.331(1)
Co-X2 (Å)	2.303(1)	2.428(1)	-
Co-P1 (Å)	2.261(1)	2.261(2)	2.143(2) - 2.156(2)
Co-P2 (Å)	2.255(1)	2.262(2)	2.153(2) - 2.156(2)
P-Co-P (°)	158.95(4)	159.09(7)	164.79(8) - 164.47(8)
X-Co-X (°)	104.71(4)	103.97(4)	-
P1-Co-X1 (°)	96.47(4)	96.12(5)	96.48(6) - 97.95(6)
P1-Co-X2 (°)	94.50(3)	97.79(5)	98.69(6) - 97.36(6) ^b
C-Co-X1 (°)	145.18(11)	146.91(17)	178.60(19) - 178.21(19)
C-Co-X2 (°)	110.07(10)	109.10(17)	-

^a les valeurs pour les deux molécules indépendantes sont données

^b angle P2-Co-Br

Tab. II-2 : Données cristallographiques pour les complexes 1, 2 et 3.

	1	2	3
Formule	$C_{18}H_{31}Cl_2CoO_2P_2$	$C_{18}H_{31}Br_2CoO_2P_2$	$C_{18}H_3BrCoO_2P_2$
M_w (g/mol); F(000)	471.20; 1968	560.12; 2256	480.21; 988
Couleur et forme	rouge foncé, bloc	rouge foncé, bloc	brun, bloc
Taille du cristal (mm)	0.10 x 0.05 x 0.05	0.05 x 0.05 x 0.01	0.14 x 0.11 x 0.05
T (K); longueur d'onde	150; 1.54178	150; 1.54178	150; 1.54178
Système cristallin	Orthorhombique	orthorhombique	Triclinique
Groupe d'espace	Pbca	Pbca	P-1
Maille: a (Å)	10.4122(3)	10.5014(7)	13.1010(10)
b (Å)	14.5611(4)	14.6973(10)	13.1845(10)
c (Å)	28.7286(8)	29.355(2)	13.5581(11)
α (°)	90	90	76.583(3)
β (°)	90	90	78.343(3)
γ (°)	90	90	87.894(3)
V (Å ³); Z ; d_{calcd} (g/cm ³)	4355.6(2); 8; 1.437	4530.8(5); 8; 1.642	2230.9(3); 4; 1.430
Gamme de θ (°); complétude	3.08-67.94; 0.941	3.01-51.72; 0.998	3.42- 72.35; 0.898
Réflexions collectées; R_σ	43072; 0.0389	47486; 0.0314	22186; 0.0502
Réflexions uniques; R_{int}	3733; 0.085	2502; 0.089	8191; 0.0776
μ (mm ⁻¹); Corr. Abs.	9.897; multi-scan	11.478; multi-scan	9.540; multi-scan
$R1(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0503; 0.1305	0.0410; 0.1032	0.0686; 0.1740
$R1(F)$; $wR(F^2)$ (toutes les données)	0.0582; 0.1345	0.0512; 0.1081	0.1099; 0.2058
GoF(F^2)	1.049	1.056	0.898
Densité électronique résiduelle	1.042 e ⁻ /Å ³	0.554 e ⁻ /Å ³	0.717 e ⁻ /Å ³

Pour conclure sur la synthèse, il faut préciser que l'adaptation directe de la méthode utilisée pour les analogues du nickel n'est pas possible. En effet, non seulement le composé obtenu est un complexe de Co(III) mais en outre, le cobalt forme préférentiellement des complexes avec les bases telles que les amines au lieu de se lier au ligand POCOP. Ceci a conduit à explorer différentes voies sans utiliser de base mais également en variant les précurseurs.

Différentes tentatives pour augmenter le rendement. Les quantités de complexes obtenues étant insuffisantes pour permettre une purification efficace et une étude poussée de leur réactivité et de leurs propriétés catalytiques, augmenter le rendement était primordial. Ceci n'a malheureusement pas été possible bien que les solutions proposées aient mis en lumière un comportement pour le moins surprenant du cobalt. On se propose ici de discuter les différentes voies explorées afin de comprendre la spécificité du cobalt.

Tout d'abord, le premier élément surprenant avec le cobalt réside dans la formation de complexes de Co(III), là où le nickel et les autres métaux utilisés pour des complexes pinceurs conduisent généralement à des composés au degré d'oxydation II. Ce comportement troublant reste mystérieux, notamment quant au devenir de l'atome d'hydrogène issu du ligand. En effet, aucun dégagement gazeux n'est observé au cours de la réaction. En outre, cette réaction semble indépendante des conditions expérimentales, une élévation de la température ou un changement des proportions des réactifs et/ou du solvant ne donne pas de résultat significatif. Le rendement stagne invariablement autour de 10% tandis que la réaction semble être arrivée à son terme dès les premières minutes. En effet, l'apparition de la couleur verte après quelques

minutes est synonyme de fin de réaction et d'un rendement faible quelque soit la durée d'expérience. Le complexe peut en effet être isolé avec un rendement d'une dizaine de pourcent après quelques minutes de réaction, le prolongement de la réaction ne permettant pas de former le complexe en quantité supérieure. Des ratios métal/ligand de 2/1 à 1/2 ont été utilisés sans que la quantité obtenue ne varie. En outre, l'utilisation de solvants dans lesquels les halogénures de cobalt sont solubles, tels le THF, le dioxane ou l'acétonitrile, n'a non seulement pas permis d'augmenter la réactivité mais a, en plus, compliqué les étapes d'isolation du composé. Pour des questions de séparation plus aisée, le toluène et le benzène ont été choisis comme solvant, les réactifs étant introduits dans les proportions stoechiométriques. Ces différentes observations demeurent inexplicables et inexplicables avec les données dont nous disposons. Pour une raison inexplicée, le cobalt préfère former un composé de Co(III), composé dont le mécanisme de formation est inconnu. Ce comportement surprenant nous a conduit à réaliser une multitude de tests afin d'en percer les secrets, ces tests sont décrits dans la suite de ce chapitre.

Avant cela, il convient de noter que l'adaptation directe au cobalt du protocole ³ conduisant aux homologues du nickel n'a pas donné le résultat escompté. Ce protocole (Fig. II-6) consiste à mélanger en quantités stoechiométriques le ligand, le précurseur métallique (usuellement un halogénure du métal au degré +II) et une base pour neutraliser l'acide formé (usuellement la DMAP).

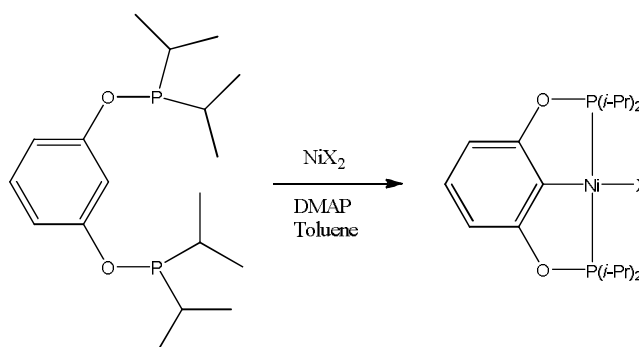


Fig. II-6 : Formation des complexes pinceurs de nickel

En effet, pour une raison obscure, le cobalt préfère se lier à la DMAP introduite comme base plutôt qu'au ligand pinceur. Deux complexes de cobalt(II) différents ont ainsi été obtenus et caractérisés par diffraction de rayons X. Ces complexes sont de géométrie tétraédrique, le cobalt étant entouré par deux chlores et deux DMAP (complexe **4**, Fig. II-7) ou par quatre chlores (complexe **5**, Fig. II-8), la charge négative étant contre-balançée par deux molécules de DMAP protonées. Ces complexes ne réagissent pas avec le ligand pinceur. En outre, un résidu de sel de DMAP dans le ligand pinceur conduit également et uniquement à la formation de **5**. Cette affinité du cobalt pour l'azote a été confirmée en utilisant d'autres amines telles la triéthylamine ou la morpholine. Dès lors que ces complexes sont formés, le ligand pinceur devient spectateur et n'a plus de possibilité de se lier au cobalt.

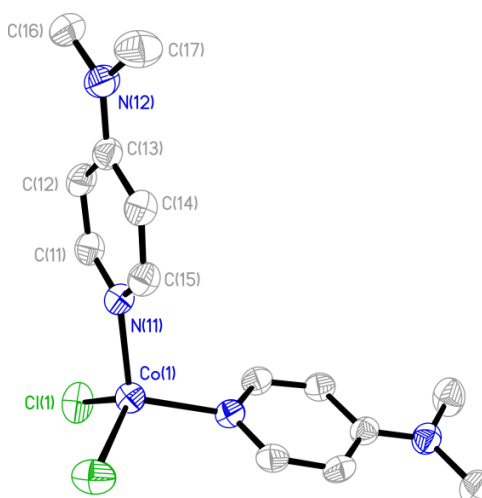


Fig. II-7 : Diagrammes ORTEP du complexe 4. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont omis pour clarifier. La molécule est sur un axe C_2 .

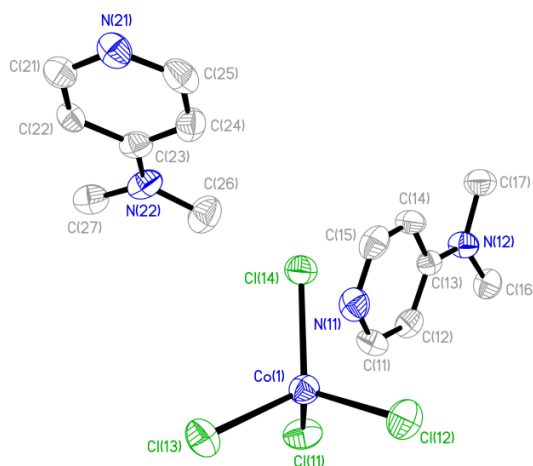


Fig. II-8 : Diagrammes ORTEP du complexe 5. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont omis pour clarifier. Les amines sont protonées. Une seule des deux molécules indépendantes est représentée, l'autre est similaire.

Tab. II-3 : Données cristallographiques pour les complexes **4** et **5**

	4	5
Formule	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₂ CoN ₄	C ₁₄ H ₂₂ Cl ₄ CoN ₄
M_w (g/mol); F(000)	374.17; 1544	447.09; 458
Couleur et forme	bleu, bloc	rouge foncé, bloc
Taille du cristal (mm)	0.18 x 0.14 x 0.06	0.18x 0.13 x 0.04
T (K); longueur d'onde	150; 1.54178	150; 1.54178
Système cristallin	Orthorhombique	Triclinique
Groupe d'espace	Pccn	P-1
Maille: a (Å)	13.5510(6)	7.9287(4)
b (Å)	14.3367(7)	7.9514(4)
c (Å)	17.9637(8)	16.1411(8)
α (°)	90	99.670(3)
β (°)	90	99.747(3)
γ (°)	90	97.782(3)
V (Å ³); Z ; d_{calcd} (g/cm ³)	3489.9(3); 8; 1.424	974.50(8) ; 2; 1.524
Gamme de θ (°); complétude	4.49-72.77; 0.998	2.83-72.78; 1.000
Réflexions collectées; R_σ	47727; 0.0192	13345; 0.0426
Réflexions uniques; R_{int}	3472; 0.037	3873; 0.0637
μ (mm ⁻¹); Corr. Abs.	10.509; multi-scan	11.970; multi-scan
$R1(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0386; 0.1100	0.1288; 0.3379
$R1(F)$; $wR(F^2)$ (toutes les données)	0.0485; 0.1147	0.1320; 0.3391
GoF(F^2)	1.049	1.169
Densité électronique résiduelle	0.740 e ⁻ /Å ³	1.428 e ⁻ /Å ³

L'éventuelle élimination de HX intervenant suite à l'addition du ligand pouvant être responsable de l'oxydation du Co(II) formé en Co(III) et de la faible réactivité observée, plusieurs bases non coordonnantes ont été envisagées. Les alcoolates ont été exclus de la liste compte tenu de la présence de liens P-O sur le ligand, liens susceptibles d'être attaqués. Le carbonate de potassium et l'hydrogencarbonate de sodium ont été testés sans succès. Aucune réaction n'a été observée dès lors qu'une base était introduite dans le milieu réactionnel. Il semble donc qu'il n'y ait pas de HX généré au cours de la réaction ; en tout cas, ajouter une base ne mène pas à la formation du complexe pinceur.

Un autre axe de travail a consisté à mettre en présence de ligand différents précurseurs de cobalt en partant du cobalt métallique jusqu'à des composés de cobalt(III). Ces différents tests n'ont malheureusement pas permis d'améliorer le rendement. En effet, la plupart de ces précurseurs se sont révélés inertes vis-à-vis du ligand POCOP. Le Co(0) métallique a logiquement été pénalisé par son insolubilité et par le manque de réactivité de la surface des particules, mais un composé soluble comme $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$ est aussi apparu inerte de façon surprenante. Le lien C-H n'a pas été activé du tout. De ce fait, seul le cobalt carbonyle $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ s'est montré réactif avec le ligand. Plusieurs composés ont été obtenus selon que la réaction se déroulait sous flux d'azote ou non. Ces produits n'ont pu être cristallisés ni même identifiés en RMN, les seules données expérimentales les concernant résidant dans deux signaux de RMN ^{31}P . Le premier complexe obtenu, de couleur vert foncé, présentait ainsi un déplacement chimique à 227 ppm. Ce composé était fortement instable, que ce soit à l'air, à l'azote ou à la lumière. En effet, la couleur de la solution variait très

rapidement dans ces conditions pour conduire à un composé bleu foncé. Ce dernier avait un déplacement chimique de 184 ppm en RMN ^{31}P . Ces deux valeurs obtenues ne fournissent pas d'information particulière, si ce n'est que la première est très élevée par rapport aux valeurs obtenues avec le nickel (entre 185 et 205 ppm) ou au déplacement chimique du ligand libre (148 ppm).

En ce qui concerne les précurseurs contenant un cobalt oxydé, l'idée de partir avec un composé soluble n'a pas été couronnée de succès, bien au contraire. En effet, $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ ne réagit pas du tout avec le ligand, tandis que $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ne permet pas de dépasser les 10% de rendement. Les sources de $\text{Co}(\text{II})$ autres que les halogénures sont inertes vis-à-vis du ligand (ont été testés sans succès l'acétate, le carbonate, le nitrate et le sulfate). En outre, l'iodure de cobalt(II) ne réagit pas non plus, tout comme, de façon moins surprenante, CoF_3 et $\text{Co}(\text{acac})_3$. En fait, seuls les halogénures de pentamminecobalt(III) (composés du type $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ où $\text{X}=\text{Cl}$ ou Br) ont conduit à la formation d'une faible quantité du complexe désiré, le rendement oscillant entre 5 et 10%. En résumé, changer la source de cobalt n'a pas permis d'augmenter le rendement. Pire encore, la plupart des composés testés étaient inertes ; en effet, seuls les halogénures de cobalt(II) (excepté l'iodure) et dans une moindre mesure les cobaltipentamines conduisent aux complexes désirés, mais avec des rendements toujours très faibles. Seul $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a montré une réactivité intéressante, sans qu'il soit possible de déterminer les complexes obtenus. De façon surprenante, les autres sources de $\text{Co}(0)$ ou de $\text{Co}(\text{I})$ n'activent pas le lien C-H. Il apparaît donc que le cobalt privilégie dans ces conditions la formation du pinceur de $\text{Co}(\text{III})$, formation qui semble bien délicate et se fait avec des rendements très faibles.

L'activation du lien C-H étant à priori le problème fondamental, un dérivé du ligand POCOP a été synthétisé à partir du 2-iodorésorcinol (Fig. II-9). Ce ligand pinceur peut s'additionner sur les métaux par activation d'un lien C-I, lien en général beaucoup plus facile à activer que le lien C-H. En effet, l'activation de liens C-X est monnaie courante en chimie organométallique, notamment dans les réactions de couplage (comme ceux de Suzuki, Kumada, Stille ou Heck, pour ne citer que ceux-là).

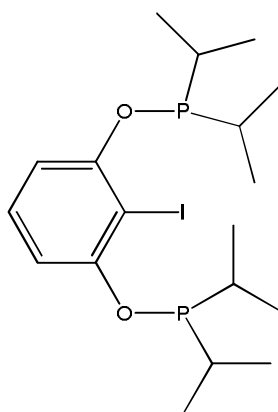


Fig. II-9 : Ligand POCOP-I

Ici, la donne est différente ; deux stratégies différentes ont été mises en place : l'addition du ligand POCOP-I complet et l'addition du 2-iodorésorcinol, suivie par la construction du ligand POCOP autour du centre métallique par ajout de chlorophosphine (Fig. II-10). Les résultats obtenus laissent songeur ; en effet, quelle que soit la source de cobalt choisie, aucune addition n'a eu lieu quelle que soit la stratégie utilisée. Même les sources de Co(0) ou de Co(I) sont restées inertes face au lien C-I. La difficulté réside donc ailleurs et demeure inexplicée : en effet, les différentes expérimentations réalisées n'ont pas permis de comprendre le comportement surprenant du cobalt vis-à-vis des ligands pinceurs.

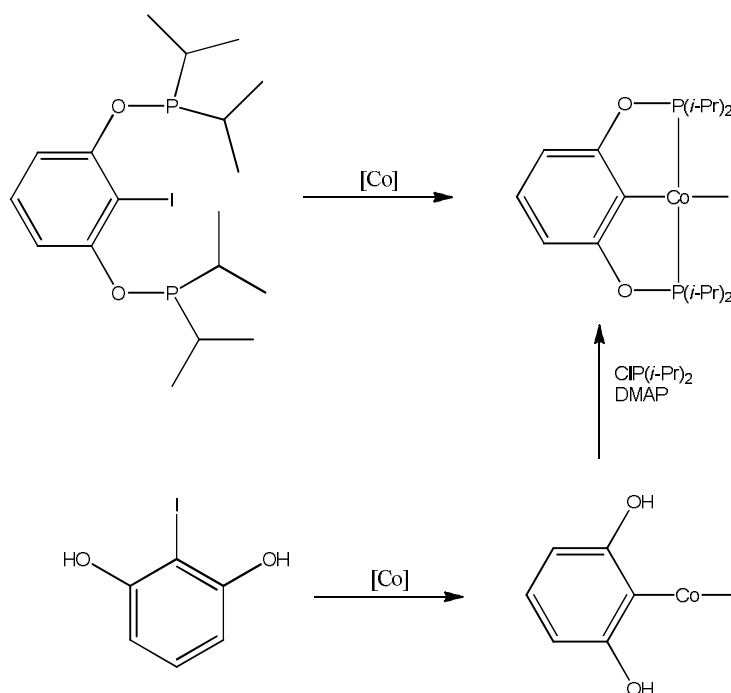


Fig. II-10 : Schéma des deux stratégies envisagées pour additionner le lien C-I

Résultats préliminaires de réactivité. Malgré les difficultés rencontrées lors de la préparation des complexes, leur réactivité a pu être explorée un minimum. Cette étude s'est concentrée sur la coordination de bases de Lewis principalement. En effet, la sphère de coordination des complexes obtenus précédemment n'est pas saturée et en outre, ces composés ont 16 électrons, ce qui permet d'envisager la complexation d'un ligand supplémentaire, étape très importante en catalyse. De ce fait, les composés obtenus ont été placés au contact de différentes bases de Lewis, notamment en présence de l'acétonitrile. Ce dernier se coordonne très rapidement pour conduire à la formation de complexes octaédriques jaunes $\text{Co}(\text{POCOP})(\text{NCCH}_3)\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$ **6**, Br **7**, Fig. II-11 et II-12). Ces composés n'ont malheureusement pas pu être caractérisés autrement que par spectrophotométrie UV-visible et par diffraction de rayons X. Là encore, les difficultés de purification expliquent vraisemblablement le fait qu'aucune

donnée RMN n'a été obtenue. En effet, ces complexes devraient être diamagnétiques mais la probable présence d'impuretés paramagnétiques combinée à la labilité du ligand acétonitrile ont fait que les signaux en RMN ont totalement disparu, sans que les mesures magnétiques ne donnent de valeurs permettant de conclure sans ambiguïté. La présence d'impuretés a été confirmée en utilisant un ligand beaucoup moins labile, le tert-butylisonitrile, et de nouveau, aucune donnée RMN n'a pu être obtenue. Pour ce qui concerne la labilité de l'acétonitrile, ce dernier finit par quitter la sphère de coordination si on laisse le complexe cristalliser à l'air libre sans précaution. Néanmoins, quelques cristaux jaunes ont pu être récoltés et analysés par diffraction de rayons X.

Dans le cas du chlore comme dans celui du brome, les structures obtenues sont octaédriques, la seule déformation notable provenant de l'effet chélate du ligand pinceur (Fig. II-11 et II-12). Les longueurs de liens obtenues se trouvent là encore dans le domaine attendu (Tab. II-4).

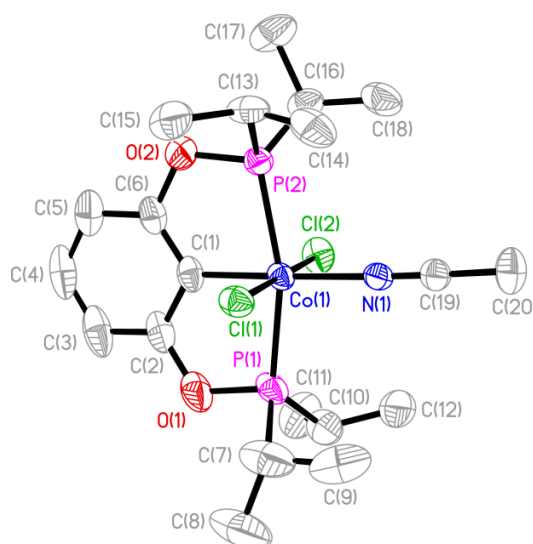


Fig. II-11 : Diagramme ORTEP du complexe 6. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont omis pour clarifier.

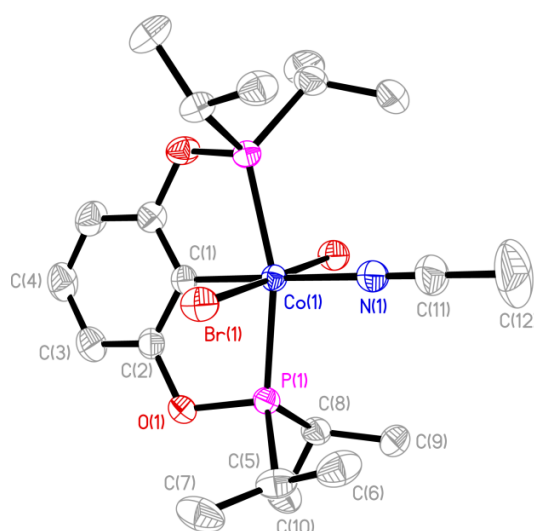


Fig. II-12 : Diagramme ORTEP du complexe 7. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont omis pour clarifier. La molécule est sur un axe C_2 .

Tab. II-4 : Longueurs de liens et angles significatifs des complexes 6 et 7.

	Co(POCOP)Cl ₂ (CH ₃ CN)	Co(POCOP)Br ₂ (CH ₃ CN)
Co-C (Å)	1.899(5)	1.912(5)
Co-X1 (Å)	2.266(1)	2.391(1)
Co-X2 (Å)	2.238(1)	-
Co-P1 (Å)	2.247(2)	2.248(1)
Co-P2 (Å)	2.250(2)	-
Co-N (Å)	1.961(4)	1.962(5)
C-N (Å)	1.130(6)	1.116(7)
P-Co-P (°)	163.56(6)	161.63(6)
X-Co-X (°)	179.09(5)	177.39(4)
P1-Co-X1 (°)	89.45(5)	86.80(3)
P1-Co-X2 (°)	89.79(7)	92.79(3)
C-Co-X1 (°)	90.96(15)	88.70(2)
C-Co-X2 (°)	88.44(15)	-
C-Co-N (°)	178.84(18)	180
Co-N-C (°)	176.6(4)	180
N-Co-X1 (°)	89.21(12)	91.30(2)
N-Co-X2 (°)	91.40(12)	-
N-Co-P1 (°)	98.82(11)	99.18(3)
N-Co-P2 (°)	97.62(11)	-

Enfin, pour terminer sur les nitriles, il est intéressant de constater que l'acrylonitrile se coordonne également, ce qui permet au premier abord d'envisager des réactions d'hydroamination entre autres. Malheureusement, cette éventualité a vite été écartée ; en effet, non seulement l'ajout d'une amine sur ces composés ne conduit pas à la formation du produit d'hydroamination mais il provoque en prime la destruction du complexe pinceur. Ceci est également observé avec les phosphines : le ligand pinceur est libéré et hydrolysé immédiatement. Enfin, le styrène coordonne également le cobalt mais tous les efforts tentés pour cristalliser le composé ont résulté en une polymérisation du styrène, polymérisation qui n'a que peu de chances d'être due au cobalt. Le schéma suivant (fig. II-13) résume ces différents résultats sur la coordination, la coordination de l'acrylonitrile et du styrène ayant été confirmée par spectrophotométrie UV-visible et par le changement de couleur se produisant. En effet, la solution passe du rouge caractéristique du complexe pinceur de Co(III) pyramidal à base carrée au jaune caractéristique du complexe pinceur de Co(III) octaédrique.

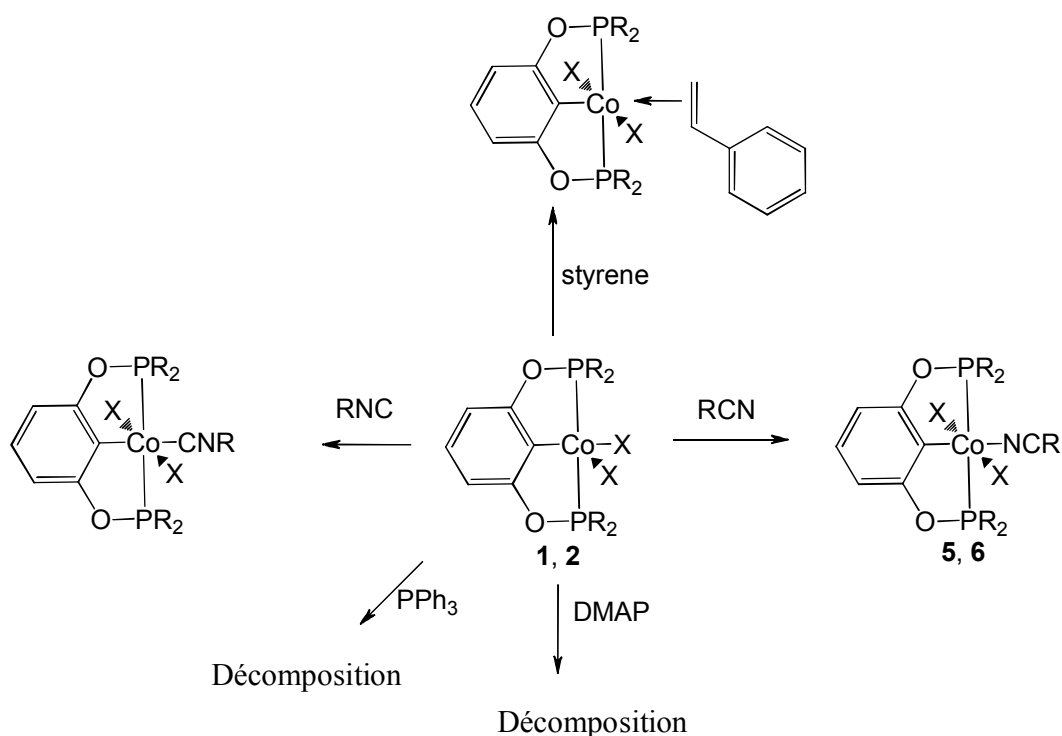


Fig. II-13 : Schéma récapitulatif des tests de coordination effectués sur les complexes **1** et **2**.

Enfin, un composé intéressant a été obtenu par filtration du mélange réactionnel contenant CoCl_2 et le ligand à travers un gel de silice dans le dichlorométhane. Ce composé **8**, comme ses congénères, n'a pu être caractérisé que par diffraction de rayons X, mais cette dernière a réservé une surprise. En effet, les cristaux verts obtenus contenaient un complexe pinceur de Co(III) dont la sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau, chose surprenante car lors des cristallisations précédentes, aucune précaution particulière vis-à-vis de l'eau n'avait été prise. En outre, cette molécule d'eau est reliée par des ponts hydrogène à une molécule de ligand oxydé, chose encore plus surprenante car il a été observé que le ligand POCOP en présence d'eau n'est pas oxydé mais préférentiellement hydrolysé. Il s'agit d'un rare exemple de ligand pinceur co-cristallisé sous sa forme oxydée avec le complexe

pinceur. La structure présente une géométrie octaédrique déformée de nouveau uniquement par l'effet chélate du ligand pinceur (Fig. II-14, Tab. II-5). La configuration de la molécule d'eau est imposée par le ligand oxydé auquel elle est liée ; ce ligand se trouve lui dans une conformation qui lui est dictée par les ponts hydrogène reliant les oxydes de phosphine aux hydrogènes de l'eau coordonnée, les deux bras phosphine étant contraints à se replier face à face.

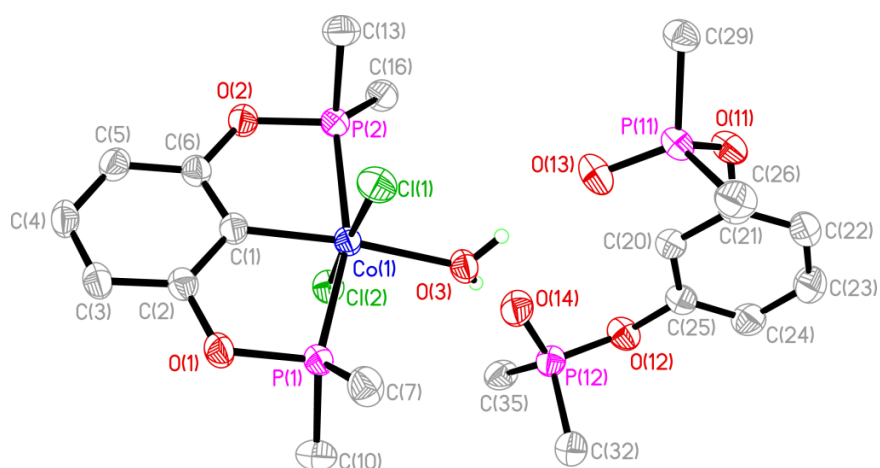


Fig. II-14 : Diagramme ORTEP du complexe 8. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène et les méthyles des groupements isopropyles sont omis pour clarifier.

Tab. II-5 : Longueurs de liens et angles significatifs du complexe 8.

	Co(POCOP)Cl ₂ (H ₂ O).OPOCOPO
Co-C (Å)	1.9191(16)
Co-Cl1 (Å)	2.2540(5)
Co-Cl2 (Å)	2.2547(5)
Co-O (Å)	2.0301(12)
Co-P1 (Å)	2.2655(5)
Co-P2 (Å)	2.2509(5)
C-Co-O (°)	173.95(6)
Cl1-Co-Cl2 (°)	176.22(2)
C-Co-Cl1 (°)	94.91(5)
C-Co-Cl2 (°)	87.88(5)
P-Co-P (°)	161.46(2)
P1-Co-Cl1 (°)	87.28(2)
P1-Co-Cl2 (°)	95.68(2)
O-Co-Cl1 (°)	88.82(4)
O-Co-Cl2 (°)	88.62(4)

Tab. II-6 : Données cristallographiques pour les complexes **6**, **7** et **8**.

	6	7	8
Formule	C ₂₀ H ₃₄ Cl ₂ CoNO ₂ P ₂	C ₂₀ H ₃₄ Br ₂ CoNO ₂ P ₂	C ₃₆ H ₆₅ Cl ₂ CoO ₇ P ₄
M _w (g/mol); F(000)	512.25; 1072	601.15; 1216	863.59; 916
Couleur et forme	jaune, bloc	jaune, bloc	vert, bloc
Taille du cristal (mm)	0.08 x 0.05 x 0.05	0.06 x 0.03 x 0.03	0.32 x 0.15 x 0.09
T (K); longueur d'onde	150; 1.54178	150; 1.54178	150; 1.51478
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	C2/c	P-1
Maille: a (Å)	14.5882(13)	8.0866(10)	11.8837(2)
b (Å)	10.7053(11)	16.231(2)	11.9859(2)
c (Å)	15.5939(17)	19.315(2)	15.6791(3)
α (°)	90	90	92.958(1)
β (°)	94.505(5)	93.703(7)	95.542(1)
γ (°)	90	90	96.490(1)
V (Å ³); Z; d _{calculé} (g/cm ³)	2427.8(4); 4; 1.401	2529.9(5); 4; 1.578	2204.18(7); 2; 1.301
Domaine de θ (°); complétude	3.04-68.28; 0.912	4.59-68.17; 1.000	2.84-72.07; 0.957
Réflexions collectées; R _σ	17814; 0.0556	8681; 0.0341	28776; 0.0270
Réflexions uniques; R _{int}	4058; 0.1017	2315; 0.0476	8362; 0.0332
μ (mm ⁻¹); Corr. Abs.	8.937; multi-scan	10.334; multi-scan	5.880; multi-scan
R1(F); wR(F ²) [I > 2σ(I)]	0.0733; 0.2003	0.0432; 0.1125	0.0340; 0.0886
R1(F); wR(F ²) (toutes les données)	0.0796; 0.2078	0.0487; 0.1146	0.0364; 0.0898
GoF(F ²)	0.883	1.037	1.033
Densité électronique résiduelle	0.946 e ⁻ /Å ³	0.933 e ⁻ /Å ³	0.264 e ⁻ /Å ³

II-2) Section expérimentale

Remarques générales

Toutes les manipulations ont été faites sous atmosphère inerte (N_2) en utilisant des techniques standard de Schlenk et/ou dans une boîte à gants sous azote sauf mention contraire. Les solvants ont été purifiés par distillation à partir des agents séchants appropriés avant utilisation. Tous les réactifs ont été utilisés tels qu'envoyés par Sigma Aldrich. Les spectres RMN ont été enregistrés à température ambiante sur des instruments Bruker : AV400 et AV300. Les spectres 1H et ^{13}C sont référencés sur le benzène deutéré : 7.15 ppm pour C_6D_5H et 128.06 ppm pour C_6D_6 . Les spectres $^{31}P\{^1H\}$ sont référencés à un échantillon externe de H_3PO_4 85% (0 ppm). Les mesures magnétiques ont été faites sur une balance de susceptibilité magnétique Matthey. Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Varian Cary 500i. Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Laboratoire d'Analyse Élémentaire (Université de Montréal).

Détermination de structures par diffraction de rayons X

Des monocristaux des complexes obtenus ont été formés par évaporation lente à température ambiante de solutions dans le toluène (**1**, **3**, **6** et **7**), le benzène (**2**, **4** et **5**) ou le dichlorométhane (**8**). Les données cristallographiques pour les complexes **1**, **2**, **6** et **7** ont été collectées sur un système Bruker X8 Proteum équipé d'un générateur Microstar-H, d'une optique Helios, d'un goniomètre Kappa et d'un détecteur Platinum-135. Les données cristallographiques pour les complexes **3**, **4**, **5** et **8** ont été

collectées sur un générateur Nonius FR591 (anode tournante) équipé d'un Montel 200, d'un goniomètre D8 et d'un détecteur Bruker Smart 6K.

L'affinement de la maille et la réduction des données ont été effectués avec SAINT⁴. Une correction d'absorption empirique, basée sur des mesures multiples de réflexions équivalentes, a été appliquée grâce au programme SADABS⁵. Le groupe d'espace a été confirmé par XPREP⁶ dans le programme SHELXTL⁷. Les structures ont été résolues par méthodes directes et affinées par la méthode des moindres carrés en matrices entières et différence de Fourier avec SHELX-97⁸. Tous les atomes autres qu'hydrogène ont été affinés de façon anisotrope. Les atomes d'hydrogène ont été placés dans des positions calculées et affinés comme atomes liés avec un facteur thermique commun.

Préparation du ligand POCOP.

Le ligand est préparé selon une procédure simple déjà publiée⁹. La pureté étant cruciale, notamment en ce qui concerne l'élimination des sels de DMAP résiduels, l'accent a été mis sur les étapes de purification, les filtrations ayant été généralement réalisées plusieurs fois.

À une solution de résorcinol (500 mg, 4.54 mmol) et de DMAP (1.22 g, 10 mmol) dans le THF (40 mL) à 0 °C, est ajoutée au goutte à goutte la chlorodiisopropylphosphine (1.45 mL, 9 mmol). Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 1 h. Le solvant est évaporé sous vide et le solide repris dans 20 mL d'hexanes. Le précipité blanc obtenu (sels de DMPA) est filtré par canule et le filtrat concentré sous vide pour conduire à une huile incolore (1.4 g, 90%). Les

spectres RMN obtenus sont conformes à ceux rapportés précédemment dans la littérature.

Préparation de $\text{CoCl}_2(\text{POCOP})$ (1):

À une solution du ligand POCOP (200 mg, 0.58 mmol) dans le benzène (20 mL) est ajouté CoCl_2 anhydre (78 mg, 0.60 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 2 h. La solution verte obtenue est chromatographiée sur gel de silice (éluant : benzène/ toluène) pour donner une solution rouge. Le solvant est évaporé sous vide, conduisant à un solide rouge foncé (40 mg, rendement 14%)

Analyse élémentaire : calculée pour $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{CoCl}_2\text{O}_2\text{P}_2$: C, 45,88; H, 6,63 ; N, 0,00.

Obtenue: C, 46,82; H, 6,75; N, 0,30.

Moment magnétique mesuré: 5,6 B.

Des cristaux rouges ont été obtenus à partir d'une solution dans le toluène et caractérisés par diffraction de rayons X.

Préparation de $\text{CoBr}_2(\text{POCOP})$ (2):

La même procédure a été employée avec CoBr_2 (131 mg, 0.60 mmol) au lieu de CoCl_2 . Le produit est obtenu en solution rouge foncé après chromatographie et sous forme instable huileuse rouge foncé (40 mg, 12%) après évaporation du benzène. La décomposition à la lumière conduit au complexe $\text{CoBr}(\text{POCOP})$ (3).

Analyse élémentaire: calculée pour $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{CoO}_2\text{P}_2$: C, 38.60; H, 5.58. Obtenue: C, 40.74; H, 5.96.

Moment magnétique mesuré: 7.8 B.

Des cristaux rouge foncé de **2** ont été obtenus à partir d'une solution dans le benzène placée dans l'obscurité et caractérisés par diffraction de rayons X.

Des cristaux bruns du produit de décomposition **3** ont été obtenus à partir d'une solution dans le toluène et caractérisés par diffraction de rayons X.

Préparation des complexes $\text{CoX}_2\text{POCOP}(\text{NCMe})$ (X=Cl, **6); Br, (**7**):**

À une solution de complexe précurseur (**1**, 40 mg, 0.08 mmol ou **2**, 40 mg, 0.07 mmol) dans le benzène est ajouté de l'acétonitrile (5 mL). La solution jaune obtenue est concentrée sous vide pour donner une poudre jaune (X=Cl, **6**, 41 mg, 100% ; X=Br, **7**, 42 mg, 100%). Le produit se décompose lentement à l'air en perdant l'acétonitrile, régénérant le composé de départ.

Des cristaux jaunes de **6** et **7** ont été obtenus à partir d'une solution dans le benzène placée dans l'obscurité et caractérisés par diffraction de rayons X.

Obtention du complexe $\text{Co}(\text{POCOP})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2 \cdot \text{O}=\text{POCOP}=\text{O}$ (8**):**

La même procédure que pour **1** est utilisée à part que la chromatographie sur gel de silice a été effectuée avec du dichlorométhane.

Des cristaux verts ont été obtenus à partir de cette solution et caractérisés par diffraction de rayons X.

Références

- ¹ de Berg, K. C.; Chapman, K.J. *J. Chem. Educ.* **2001** 78(5)
- ² Le degré de déformation trigonale dans une structure peut être défini par le paramètre structurel angulaire donné par $\tau = (\alpha - \beta)/60$, où α et β sont les deux plus grands angles de base du complexe avec $\alpha > \beta$. (Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349).
- ³ Pandarus, V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2007**, 26, 4321.
- ⁴ SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- ⁵ Sheldrick, G.M. (1999). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- ⁶ XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- ⁷ SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- ⁸ (a) Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany. (b) Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Gottingen, Germany.
- ⁹ Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redon, R.; Cramer, R. E. and Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300, 958.

**Chapitre III : Addition of Amines and Phenols to
Acrylonitrile Derivatives Catalyzed by the POCOP-
Type Pincer Complex [$\{\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P\text{-2,6-}(i\text{-}$
 $\text{Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}(\text{NCMe})][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$**

Reprinted from *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*,

Volume 335, Issues 1-2,

Xavier Lefèvre, Guillaume Durieux, Stéphanie Lesturgez, and Davit Zargarian,
Addition of Amines and Phenols to Acrylonitrile Derivatives Catalyzed by the
POCOP-Type Pincer Complex [$\{\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P\text{-2,6-}(i\text{-}$
 $\text{Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}(\text{NCMe})][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$, Pages 1-7

© 2011 with permission from Elsevier

[doi:10.1016/j.molcata.2010.11.010](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.11.010)

Addition of Amines and Phenols to Acrylonitrile Derivatives
Catalyzed by the POCOP-Type Pincer Complex [$\{\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P\text{-2,6-(i-Pr}_2\text{PO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni(NCMe)}\][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$]

Xavier Lefèvre, Guillaume Durieux, Stéphanie Lesturgez, and Davit Zargarian*

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal (Québec), Canada, H3C 3J7

Abstract

The pincer-type complex [$\{\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P\text{-2,6-(i-Pr}_2\text{PO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni(NCMe)}\][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ (**1**) can serve as a precatalyst for the regioselective, anti-Markovnikov addition of nucleophiles to activated olefins. The catalyzed additions of aliphatic amines to acrylonitrile, methacrylonitrile, and crotonitrile proceed at room temperature and give quantitative yields of products resulting from the formation of C-N bonds. On the other hand, aromatic amines or alcohols are completely inert toward methacrylonitrile and crotonitrile, and much less reactive toward acrylonitrile, requiring added base, heating, and extended reaction times to give good yields. The catalytic reactivities of **1** are thought to arise from the substitutional lability of the coordinated acetonitrile that allows competitive coordination of the nitrile moiety in the olefinic substrates; this binding enhances the electrophilicity of the C=C moiety, rendering them more susceptible to attack by nucleophiles. In some cases, RCN \rightarrow Ni binding results in double bond isomerization/migration (allyl cyanide) or attack of nucleophiles at the nitrile moiety (cinnamionitrile and 4-cyanostyrene). Reaction of

morpholine with **1** at 60 °C led to formation of the amidine derivative **2** that has been characterized by X-ray crystallography.

Keywords: Hydroamination, Hydroalkoxylation, Hydroaryloxylation, Alcoholysis, Pincer complexes, Nickel-amidine complexes

1. Introduction

Direct addition of N-H bonds of amines and O-H bonds of alcohols to olefins is an attractive, atom-efficient approach for the preparation of substituted amines or ethers since no by-products are formed.¹ Many reports have described olefin hydroamination processes catalyzed by complexes of lanthanides,² group 4 metals,³ Rh,⁴ Ir,⁵ Ni,⁶ Pd,⁷ Pt,⁸ and Cu.⁹ Interestingly, a number of reports have also shown that homogeneous, intermolecular hydroamination of styrene by electron-rich anilines can be promoted by acids such as HOTf¹⁰ or even HCl,¹¹ while PhNH₃B(C₆F₅)₄.Et₂O promotes both the hydroamination and hydroarylation of styrene and cyclic olefins such as norbornene and *cis*-cyclooctene.¹² Similarly, there are multiple different catalysts for hydroalkoxylation reactions, including strong bases¹³ or acids,¹⁴ nucleophilic phosphines in the presence of α,β -unsaturated olefins,¹⁵ and metal-based catalysts^{9,16}

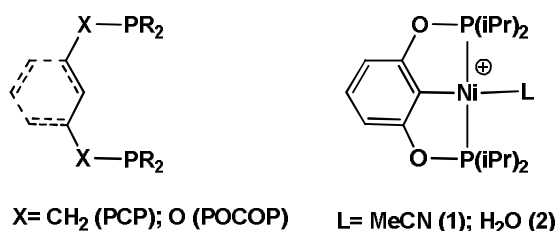


Fig. III-1 : Pincer ligand and pincer complex

Our group has been interested in development of synthetic routes to pincer complexes of nickel and exploring their reactivities as pre-catalysts for a variety of reactions, including hydroamination and hydroalkoxylation of activated olefins (Michael additions).¹⁷ In previous reports, we have shown that cationic Ni(II)

complexes based on PCP- and POCOP-type pincer ligands serve as competent pre-catalysts for the addition of aliphatic amines and aniline to acrylonitrile and its derivatives^{3d,g-i} For example, the complex $[(\text{POCOP})\text{Ni}(\text{NCCH}=\text{CH}_2)]^+$ ($\text{POCOP} = \kappa^P, \kappa^C, \kappa^P\text{-2,6-}\{(i\text{-Pr})_2\text{PO}\}_2\text{C}_6\text{H}_3$, Fig. III-1) promotes the anti-Markovnikov addition of morpholine and cyclohexylamine to acrylonitrile, methacrylonitrile and crotonitrile with turnover numbers (TON) of 80-2000 (room temperature, 5 min-3 h), but addition of aniline to acrylonitrile was less facile (TON= 100-150 at 115 °C over 4-24 h).^{3 g,i} The analogous PCP-type complexes (Fig. III-1) also promote the addition of aniline to acrylonitrile, but the reactivities of these complexes are inferior to those of their POCOP counterparts.^{17 h,i}

As an extension to our previous studies, we have screened the catalytic reactivities of a number of cationic adducts and neutral precursors for the addition of amines and alcohols to activated olefins. The complex $[(\text{POCOP})\text{Ni}(\text{NCMe})][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$, **1**, was found to be a practical precatalyst for the purposes of further studies thanks to its ease of synthesis and stability toward air oxidation and hydrolysis. This report describes the catalytic activities of **1** for the addition of aliphatic amines, aniline and its substituted derivatives, substituted phenols, and catechol to acrylonitrile, methacrylonitrile and crotonitrile (Fig. III-2). Also presented is the solid state structure of the amidine adduct **2** that was obtained from the thermal reaction of **1** with morpholine.

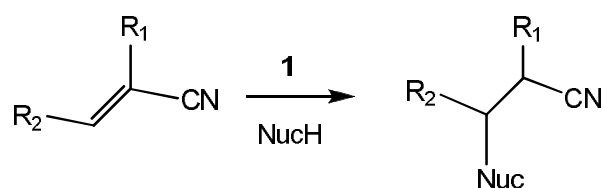


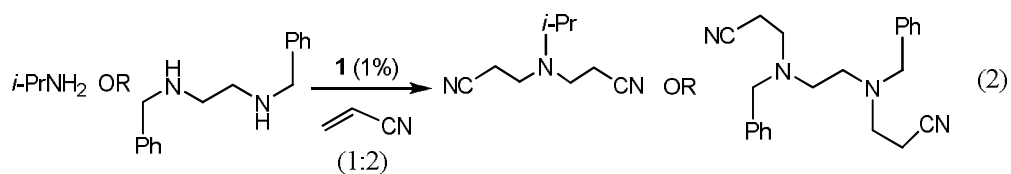
Fig. III-2 : Nucleophilic addition on acrylonitrile derivatives

2. Results and Discussion

2.1. Catalytic studies. Various amines and alcohols were screened for their nucleophilicity toward acrylonitrile derivatives and other nitrile functionalized olefins. As expected, aliphatic amines were found to be the most reactive nucleophiles, followed by substituted anilines and phenols; curiously, aliphatic alcohols proved to be completely inert under the reaction conditions employed. Among the olefins examined, acrylonitrile was much more reactive than crotonitrile, methacrylonitrile, and allyl cyanide, while cinnamitrile and 4-cyano-styrene did not undergo addition at the olefin moiety.

Most catalysis runs were carried out in C_6D_6 using 1% of **1** and a 1:1 ratio of the substrates. The experiments were monitored by NMR, and GC-MS analysis was used to identify the products and to determine conversions/yields. Control experiments showed that non-catalyzed Michael additions to acrylonitrile proceed sluggishly with most aliphatic amines and not at all with aromatic amines or alcohols. For instance, reacting acrylonitrile with aliphatic amines for 24 h at room temperature and in the absence of a catalyst gave poor %yields (or turnover numbers, TON) of the addition product with Et_2NH (25), $i\text{-PrNH}_2$ (31), and N,N' -

dibenzyl(ethylenediamine) (5). By comparison, the corresponding Ni-catalyzed reactions proceeded with quantitative yields in 1 h or less (Runs 1-3, Table III-1; turnover frequency, TOF ~ 100-1000/h). It is worth noting that double addition products were obtained quantitatively when two equivalents of acrylonitrile were reacted with *i*-PrNH₂ or *N,N'*-dibenzyl(ethylenediamine) (Fig. III-3).



*Fig. III-3 : Hydroamination of acrylonitrile by *i*-PrNH₂ and
dibenzyl(ethylenediamine)*

Tab. III-1 : Catalytic addition of nucleophiles to acrylonitrile catalyzed by **1**^a

Run	Nucleophile	Temp.	Time	Yield (%) or TON	TOF (TON/h)
1	Et ₂ NH	r.t.	< 5 min	100	> 1000
2	<i>i</i> -PrNH ₂ ^b	r.t.	< 5 min	100	> 1000
3	(PhCH ₂ NH) ₂ (CH ₂ CH ₂) ^b	r.t.	1 h	100	100
4	Aniline ^c	r.t.	4h	100	25
5	3-Methylaniline ^c	r.t.	16 h	100	~6
6	2,5-Dimethylaniline ^c	60 °C	24 h	83	~3
7	2,4,6-Trimethylaniline ^c	60 °C	24 h	56	~2
8	4-Chloroaniline ^d	60 °C	24 h	73	~3
9	4-Nitroaniline ^c	60 °C	24 h	42	1.5
10	Ph ₂ NH ^c	60 °C	24 h	---	---
11	3-Methylphenol ^c	r.t.	4 h	100	25
12	2-Methylphenol ^c	60 °C	24 h	58	~2
13	2,4,6-Trimethylphenol ^c	60 °C	24 h	69	~3
14	1,2-Catechol ^{c,e}	60 °C	24 h	78	~3
15	4-Phenylphenol ^c	60 °C	24 h	60	2.5
16	Pentafluorophenol ^c	60 °C	24 h	Trace	---

^a The catalytic tests were conducted in NMR tubes containing 0.5 mL of C₆D₆, 1 mol% of the precatalyst **1**, 0.5 mmol each of acrylonitrile and the nucleophile, and (where needed) one equivalent of NEt₃. The yields are based on GC/MS analyses. ^b Use of two equivalents of acrylonitrile in this run gave the product of double addition. ^c One equivalent of NEt₃ used in this run. ^dTraces of the homocoupling product, (4-Cl-C₆H₄)NH(4-NH₂-C₆H₄), were also obtained from this run. ^e Only product of single addition formed in this run even though two equivalents of acrylonitrile were used.

Catalyzed addition of aromatic amines to acrylonitrile was found to be much less efficient, but the presence in the catalytic mixture of external base such as NEt_3 led to substantial improvements. For instance, addition of aniline and 3-methyl-aniline in the presence of one equivalent of NEt_3 proceeded to completion at room temperature in 4 and 16 h, respectively (Runs 4 and 5). As expected, the use of substoichiometric quantities of NEt_3 (0.05-0.1 equivalents) was equally effective in terms of yields, but the catalysis proceeded more slowly. The presence of Me substituents at the *ortho* position on the ring led to reduced activities (Runs 6 and 7). Lower yields were also obtained when electron-withdrawing groups such as Cl and NO_2 were present, while the addition was inhibited altogether with Ph_2NH (Runs 8-10); the reaction with *p*-chloroaniline gave trace amounts of the homocoupling product $(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)\text{NH}(4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4)$ (MW: 208; Fig. III-4).

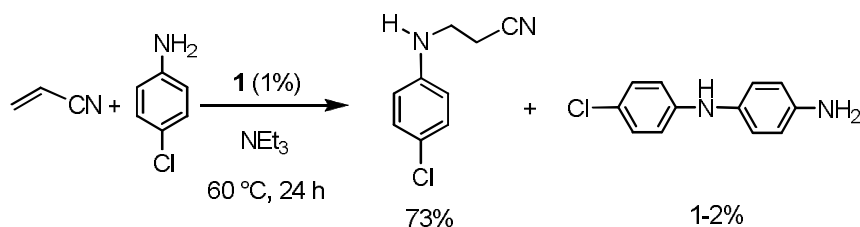


Fig. III-4 : Reaction with p-chloroaniline

It was gratifying to find that the addition to acrylonitrile was also possible with alcohols as nucleophiles. Initial tests showed that only phenols were effective nucleophiles, aliphatic alcohols being completely inactive for this reaction. As in the case of additions with anilines, NEt_3 was essential for the hydroaryloxylation of acrylonitrile. Methyl-substituted phenols as well as catechol and 4-phenylphenol underwent the addition reaction under the same conditions as anilines ($60\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h;

Runs 11-15), whereas pentafluorophenol was virtually unreactive. Interestingly, only one of the OH moieties of catechol reacted to give 2-(OCH₂CH₂CN)-phenol even when the reaction was run with two equivalents of acrylonitrile (Fig. III-5).

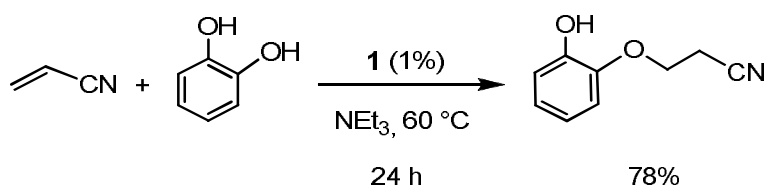


Fig. III-5 : Reaction with catechol

The crucial role of **1** in promoting Michael additions was confirmed for reactions involving methacrylonitrile or crotonitrile, for which control experiments indicated no reactivity in the absence of precatalyst even with aliphatic amines (24 h at room temperature). Thus, the presence of 1% **1** led to quantitative yields for the addition of morpholine, Et₂NH, cyclohexylamine, and *i*-PrNH₂ to both methacrylonitrile and crotonitrile in about 10 min at room temperature (Table III-2, Runs 1-4); the regioselectivity of the addition remains anti-Markovnikov with both methacrylonitrile and crotonitrile (Fig. III-6). On the other hand, the catalyzed addition with aniline (Run 5) proceeded quite poorly even at 60 °C, giving 9% yield with methacrylonitrile and no reaction at all with crotonitrile. The alcohols 3-methylphenol and benzyl alcohol were also unreactive (Runs 6 and 7).

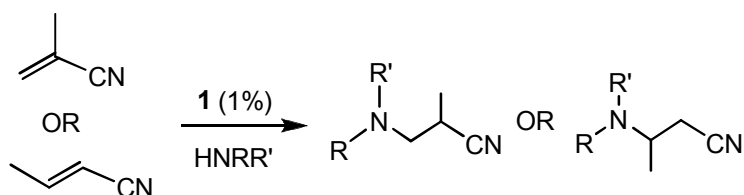


Fig. III-6 : Hydroamination of methacrylonitrile and crotonitrile

Tab. III-2 : Addition of nucleophiles to methacrylonitrile and crotonitrile catalyzed by 1^a

Run	Nucleophile	Temp.	Time	Yield (%) or TON	TOF (TON/h)
1	Morpholine	r.t.	10min	100	~600
2	Diethylamine	r.t.	10min	100	~600
3	Cyclohexylamine	r.t.	10min	100	~600
4	Isopropylamine	r.t.	10min	100	~600
5	Aniline ^{b,c}	60 °C	24h	9	~0.4
6	3-methylphenol ^c	60 °C	24h	---	---
7	Benzyl alcohol ^c	60 °C	24h	---	---

^a The catalytic reactions were performed as indicated for the additions to acrylonitrile. Unless otherwise stated, the yields are the same for the reactions of methacrylonitrile and crotonitrile.

^b The addition of aniline to methacrylonitrile gave a 9% yield, while no addition took place on crotonitrile. ^c Reaction yields for these runs were unaffected by the presence of NEt₃.

2.2. Comparison of catalytic reactivities to literature precedents. Most literature reports on transition metal-catalyzed additions of N-H and O-H bonds to activated olefins appear to be focused on the reactivities of acrylates, acrylamides, and α,β -unsaturated ketones substrates that are not reactive in our system (vide infra). Moreover, there are relatively few reports on Ni-catalyzed additions to acrylonitrile and its derivatives.¹⁸ Nevertheless, the following comparisons to some of the more pertinent literature precedents will help place the present results in the context of this area of study.

2.2.1. Pd- and Ni-catalyzed hydroaminations. Trogler's group has reported some of the earlier studies on the addition of aniline to acrylonitrile.^{7a} Using a system consisting of 10 mol% of $[\text{PhNH}_3]\text{BPh}_4$ and 2 mol% of the PCP-type pincer complex $\{\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2\}$ Pd-alkyl (R= *t*-Bu), these workers obtained the product of anti-Markovnikov addition with up to 40-50 TON at 35 °C. It is intriguing to note that the presence of an acid is crucial for this system, whereas in our system addition of anilines was facilitated by an added base. Following Trogler's report, Hartwig's group showed that different combinations of Pd(II) salts (2%) and pincer ligands (2-10%) catalyze the addition of piperidine to crotonitrile, methacrylonitrile, and alkyl methacrylates and crotonates at room temperature, whereas addition of aniline required extended periods of heating at 100 °C.^{7e} In comparison, our POCOP-Ni system catalyzes the addition of aniline to acrylonitrile at room temperature and shorter reaction times with TON of 100, but is ineffective for the addition of anilines to crotonitrile and methacrylonitrile. Togni's group has studied the catalytic activities of dicationic complexes of Ni(II) ligated by triphosphines for the addition

of morpholine, piperidine, aniline, and substituted anilines to crotonitrile, methacrylonitrile, and alkyl acrylates and crotonates.^{6b,c} The addition of aniline to crotonitrile and methacrylonitrile in this system proceeds over 24 h at room temperature with 70 and 35 catalytic turnover numbers (TON), respectively, whereas addition of substituted anilines gives lower TON (5-15). The advantages of this system include room temperature hydroamination with aromatic amines and a wider scope of olefins, whereas addition of aliphatic amines seems to be more facile in our system. The reactivities of the above-discussed systems for the addition of alcohols is not known.

2.2.2. Pd-, Ru-, and Cu-catalyzed hydroalkoxylations. Abu-Omar's group has reported Pd(II)-based complexes that promote the addition of a variety of alcohols and aniline to methyl-vinyl-ketone (5-100 TON at r.t.), but no reactivity is observed with acrylonitrile.^{16d} Yi et al. have reported a Ru(II)-catalyzed hydroalkoxylation of acrylonitrile and related derivatives including crotonitrile, methacrylonitrile, 1-cyano-cyclohexene.²¹ This system allows high yield addition of aliphatic alcohols under mild reaction conditions (r.t.-40 °C; 1-24 h), but no examples are given for the addition of phenols. Gunnoe's group has reported that the complexes LCuX (L= *N*-heterocyclic carbene; X= NPh, OEt, OPh) catalyze the addition of both N-H and O-H bonds to acrylonitrile, crotonitrile, methyl acrylate, cyclohexenone, and methyl-vinyl-ketone.⁹ This system promotes the room temperature addition of Et₂NH, *n*-PrNH₂, PhCH₂NH₂ and PhNH₂ to acrylonitrile with up to 20 TON, but addition to crotonitrile is much more sluggish (80 °C, 40 h, TON~10). Interestingly, addition of PhOH to acrylonitrile requires extended heating (80 °C, 40 h, TON~13), whereas

addition of EtOH proceeds at r.t. (TON~19 over 20 h). This system is clearly superior to ours with respect to the reaction of aliphatic alcohols, but our system is more efficient in the addition of aliphatic amines, aniline, and phenols.

2.3. Mechanistic considerations. The most frequently cited mechanistic proposal for late transition metal-catalyzed Michael-type additions involves outer-sphere attack of an uncoordinated nucleophile on an olefin that is coordinated to the electrophilic metal centre via the C=C moiety or the functional group (COOR, CN, etc.), followed by proton transfer to generate the product (Fig. III-7).^{7a,16d} For example, Trogler showed that the major species observed in solution during the Pd-catalyzed addition of aniline to acrylonitrile is the κ^N -acrylonitrile adduct, $[(PCP)Pd\leftarrow NC(CH=CH_2)]^+$; these authors suggest, however, that the nitrile binding is fairly labile and allows the formation of minor quantities of the π -bound isomer, which is then attacked by aniline to give the hydroamination product.^{7a} Support for a mechanism involving attack of nucleophiles on π -bound olefins also comes from Abu-Omar's studies on the Pd-catalyzed addition of benzyl alcohol to methyl-vinyl-ketone (MVK);^{16d} interestingly, acrylonitrile was unreactive in this system, because it binds Pd center via its nitrile moiety. In contrast to the above reports, Yi et al. have proposed a mechanism involving a bifunctional Ru(II)-acetamido catalyst that promotes both a κ^N -nitrile binding to an empty coordination site (Lewis acidity) and a heterolytic activation of the alcohol O-H bond moderated by the acetamido moiety (Lewis basicity); the in-situ generated alkoxide then adds to the C=C moiety of the substrate that has been activated by the RCN \rightarrow Ru interaction.²¹

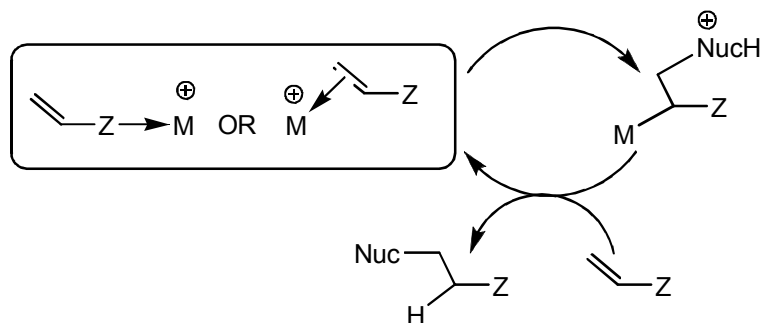


Fig. III-7 : Mechanism of nucleophilic addition

A number of observations suggest that hydroamination and hydroaryloxylation reactions promoted by **1** involve attack of nucleophiles on acrylonitrile (or its derivatives) coordinated to the cationic Ni center in **1** through their nitrile moiety. First, we have noted the facile formation of cationic pincer complexes featuring RCN→Ni binding, and a number of these complexes have been isolated and fully characterized.^{17g,h,j} Moreover, NMR monitoring of reaction mixtures containing **1**, acrylonitrile, aniline or *m*-cresol, and NEt₃ showed that the only P-containing species observed throughout the catalysis display signals in the same region as authenticated nitrile adducts (i.e., ca. 193-194 ppm); similar observations were made for the analogous reactions with methacrylonitrile (193 ppm) and crotonitrile (194 ppm). In contrast, no reaction was detected between **1** and NEt₃, morpholine, aniline, *m*-cresol, or olefinic substrates that do not undergo hydroamination or hydroaryloxylation in our system (methyl acrylate, methyl methacrylate, 1-hexene, and styrene). We conclude, therefore, that the coordinated acetonitrile moiety in **1** can only be displaced by a substrate possessing a nitrile functionality.

We have also considered but ruled out the viability of other mechanistic scenarios. For instance, the involvement of π -bound olefins was ruled out, because we found no

spectroscopic evidence in our system for the presence of even minor quantities of such intermediates; in addition, olefinic substrates lacking a nitrile moiety (e.g., unfunctionalized olefins and acrylates) are inactive in our system. This fact, that in our system the scope of reactive olefins is limited to those cyano olefins that coordinate readily to $[(\text{POCOP})\text{Ni}]^+$, also argues against the involvement of a mechanism not requiring olefin coordination. Such a mechanism, involving an attack on uncoordinated olefins by nucleophilic M-NR_2 and M-OR species, has been proposed by Gunnoe for Cu-catalyzed hydroamination and hydroalkoxylation of a range of olefins.⁹ It is reasonable to suppose that such a pathway should require the formation of fairly nucleophilic M-NR_2 and M-OR species, whereas we have found little or no support for the formation of neutral species $(\text{POCOP})\text{Ni-X}$ ($\text{X} = \text{NR}_2, \text{OAr}$) under the conditions of the catalytic reactions, as described below.

Monitoring the reaction of the neutral $\text{Ni-OSO}_2\text{CF}_3$ precursor with excess morpholine led to partial replacement of the original peak at 186 ppm by a broad new signal at ca. 185 ppm and a sharper signal at ca. 179 ppm; the approximate ratio of these signals was 35:50:5.¹⁹ A similar experiment with excess aniline led to the broadening of the ^{31}P signal of the precursor and the emergence of a new broad signal at 188 ppm; these two signals were poorly resolved, making their integration unreliable, but the ratio of the two peaks was approximately 1:1. Repeating the latter experiment in the presence of NEt_3 led to the appearance of a weak but sharp signal at 179 ppm (<1% by signal intensity). Our efforts at driving these reactions to completion and isolating the new species have not borne fruit yet, and so we can not confirm or rule out the formation of neutral anilido derivatives from the reaction of **1** with morpholine or aniline/ NEt_3 . We propose, tentatively, that these broad signals

are due to Ni-amine adducts that form hydrogen bonding type interactions with the triflate anion. It is important to recall, however, that none of these interactions take place in the presence of RCN, the nitrile-Ni interaction being more strongly favourable; as mentioned above, the acetonitrile moiety in **1** is not displaced by anilines or phenols, even in the presence of NEt_3 . The combination of these observations and considerations lead us to propose that the role of complex **1** in the hydroamination and hydroaryloxylation of acrylonitrile derivatives is akin to that of a Lewis acid in the Michael-type additions to activated olefins, the dative binding of the nitrile moiety to the cationic Ni center enhancing the electrophilic character of the olefinic moiety, as shown in Fig. III-8.

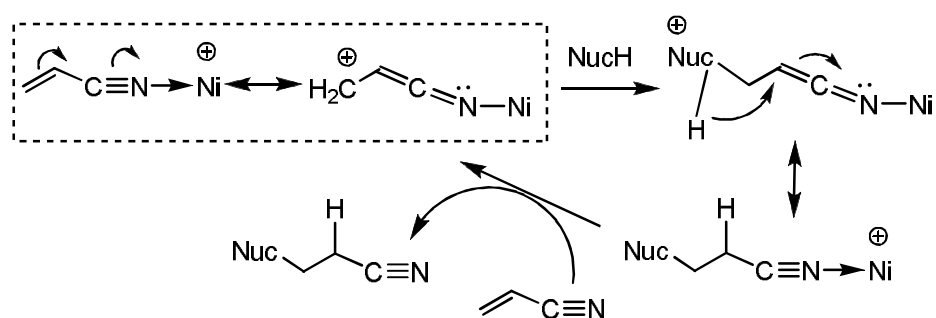


Fig. III-8 : Proposed mechanism for hydroamination

2.4. Nucleophilic attack at the nitrile moiety. Examination of the reactivities of cyano olefins other than acrylonitrile and its derivatives has shown that **1** can promote amination of the nitrile moiety in some cases. For instance, heating morpholine and cinnamionitrile at $60\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h in the presence of **1** (1 mol%) gave

34% yield of the amidine product arising from the addition of the N-H bond to the nitrile moiety (Fig. III-9). Similarly, reacting 4-cyanostyrene with morpholine at 40 °C and in the presence of 1% **1** led to the corresponding amidine derivative in about 25% yield, as confirmed by GC/MS analyses ($[M-1]^+=216$). Neither of these reactions produced products arising from hydroamination of the olefin moiety.

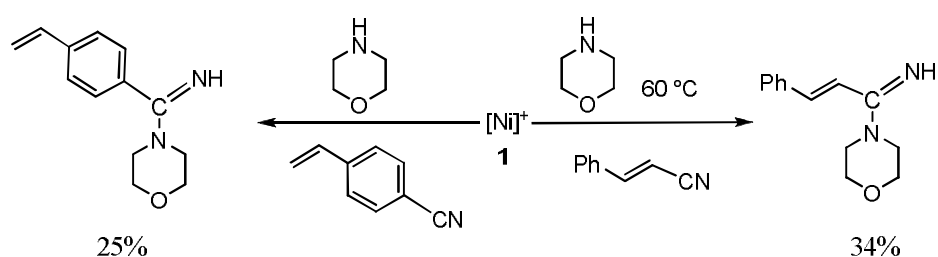


Fig. III-9 : Formation of amidines

The above observations implied that when the olefinic moiety is insufficiently electrophilic, the nucleophile can react with the nitrile moiety. To confirm this conclusion, we reacted the catalyst precursor, **1**, with morpholine in order to determine if coordination to the cationic Ni center of acetonitrile, which lacks an olefinic moiety, would activate the nitrile moiety toward nucleophilic attack. Addition of one equivalent of morpholine to a 1.25 M C_6D_6 solution of **1** and overnight heating at 60 °C formed a new derivative, as indicated by the disappearance of the original $^{31}P\{^1H\}$ NMR signal for **1** (at 193 ppm) and emergence of a new singlet at 183 ppm; the 1H NMR spectrum showed the presence of a new N-H resonance at ca. 5.4 ppm. Yellow crystals obtained from the NMR sample were

subjected to an X-ray diffraction study that allowed us to identify the new product as the anticipated Ni-amidine product, **2**.²⁰

The ORTEP diagram and the structural parameters of **2** (Figure III-10) illustrate clearly that the square planar geometry of the Ni center is more or less unchanged on going from **1** to **2**. The Ni-P and Ni-C distances are also quite comparable in these complexes, whereas the Ni-N bond distance is somewhat longer in **2** (1.89 vs. 1.87-1.88 Å).^{17g} The amidine proton could not be located, but the lengthened N1-C11 bond (1.27 Å in **2** vs. the C≡N distance of 1.14 in **1**) as well as the angles Ni-N1-C11 (135°) and N1-C11-N2 (125°) confirm the sp² hybridization of N1 and C11 resulting from the conversion of acetonitrile into an amidine. It is worth noting that heating free acetonitrile and morpholine over extended periods of time in the absence of **1** did not result in formation of the corresponding amidine, thus confirming the important activating role of the cationic Ni center in **1**.

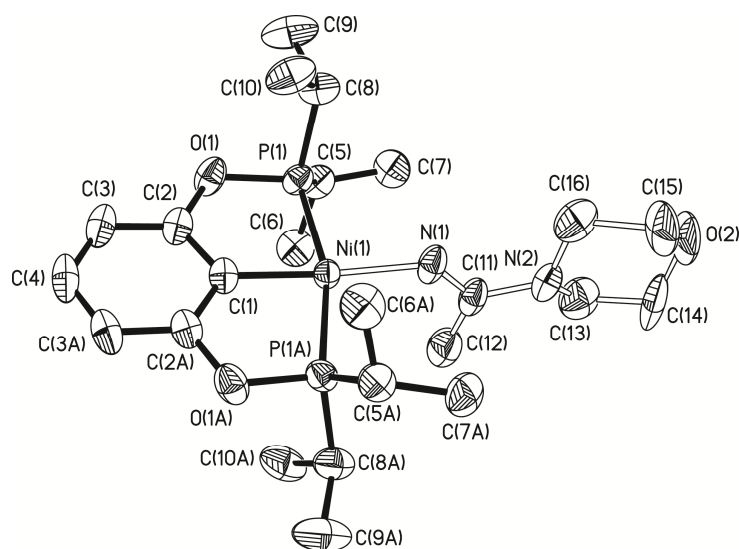


Fig. III-10: ORTEP diagram for complex 2. Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level. The triflate anion was severely disordered (over at least 4 positions) and no satisfactory solution was found for definitive placement of the atoms involved. Selected bond distances (Å) and angles (°): Ni-C1= 1.888(3); Ni-P1= 2.175(1); Ni-Ni-N1= 1.949(4); N1=C11= 1.260(7); C11-N2= 1.417(7); C11-C12= 1.429(9); C1-Ni-P1= 81.49(5); C1-Ni-N1= 173.64(19); P1-Ni-N1= 97.6(3); Ni-N1-C11= 130.3(5); N1-C11-N2= 121.7(6).

Finally, we have also examined briefly the reaction of allyl cyanide with morpholine in the presence of 1% **1**. This reaction gave quantitative yield of the product arising from hydroamination of crotonitrile. To understand this result, we reacted **1** with one equivalent of allyl cyanide alone, which led over one hour to the formation of the crotonitrile derivative; this implies that the N-bound allyl cyanide isomerizes to crotonitrile at room temperature (Fig. III-11). On the other hand, a tertiary amine can induce this isomerization even more rapidly (in about 10 min), while the isomerization is virtually instantaneous with a combination of base and **1**. Similar observations have been reported by Yi et al. on the Ru(II)-catalyzed isomerization of allyl cyanide to crotonitrile, followed by nucleophilic attack on coordinated

crotonitrile.²¹ Moreover, Ni(0)-catalyzed isomerization of allyl cyanide to *cis*- and *trans*-crotonitrile has been reported previously by Jones et al.²² These authors propose a mechanism involving π -coordination of allyl cyanide, followed by activation of the allylic C-H bond to give a Ni(II)(allyl)hydride intermediate that eliminates π -bound crotonitrile. Since a similar mechanism operating in our system would require the involvement of highly energetic Ni(IV) intermediates, we postulate that the isomerization of allyl cyanide in our system goes through a concerted H-shift, or a proton transfer facilitated by the base present in the reaction medium.

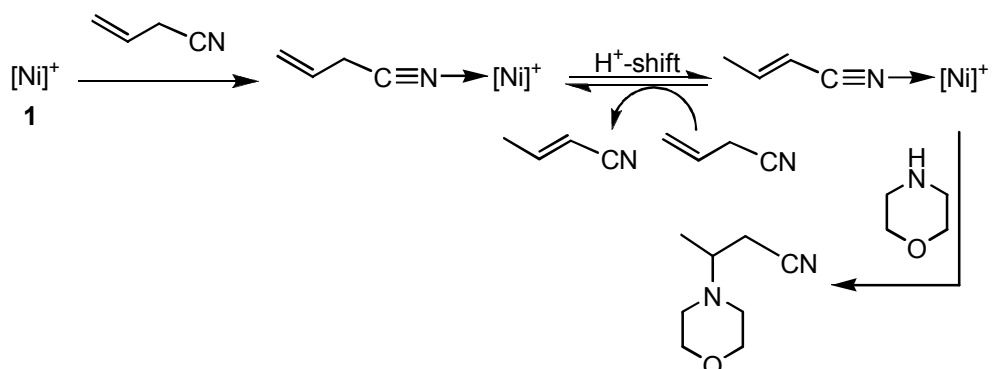


Fig. III-11 : Isomerization of allyl cyanide and hydroamination

3. Conclusion

The electrophilic nature of the nickel center in the cationic complex **1** and the lability of the acetonitrile moiety in this complex toward cyano olefins allow the promotion of nucleophilic additions by amines and aromatic alcohols on the C=C moiety of acrylonitrile, methacrylonitrile, and crotonitrile. The requirement for the coordination of a nitrile moiety to nickel limits the scope of these reactions to olefinic substrates bearing a CN functionality. Future studies will aim to develop precursors that can bind carbonyl and nitro functionalities with a view to extending the hydroamination and hydroaryloxylation reactions to a wider range of substrates. On the other hand, in the case of 4-cyanostyrene and cinnamionitrile, the addition takes place on the nitrile moiety to give the corresponding amidines; a similar reaction took place with Ni-bound acetonitrile to give the new amidine adduct **2**. These observations open up new avenues for exploration.

4. Experimental Section

4.1. General Comments. Unless otherwise noted, reagents were used as received from Sigma Aldrich and were handled in ambient atmosphere. Complex **1** was obtained by following a previously reported procedure.^{17d} All NMR spectra were recorded at ambient temperature on Bruker AV400 and AV300 instruments. The ¹H and ¹³C NMR spectra were referenced to solvent resonances, as follows: 7.15 and 128.06 ppm for C₆D₅H and C₆D₆, respectively. The ³¹P{¹H} NMR spectra were referenced to an external 85% H₃PO₄ sample (0 ppm). The GC/MS analyses were

done using a Agilent Technologies 6890 Network GC system equipped with a HP-5MS capillary column and a 5973 MS selective detector.

4.2. Catalytic studies. All catalytic experiments were carried out in NMR tubes in C_6D_6 containing 0.5 mmol of each substrate and 1% catalyst. To facilitate the sample preparation, a 25 mM solution of **1** in deuterated benzene was prepared and 200 μ L of this solution were used per run.

A typical run was conducted as follows: 200 μ L of the catalyst solution, 0.5 mmol of the nitrile, 0.5 mmol of the nucleophile and, when indicated, 0.5 mmol of triethylamine were introduced with 0.5 mL of deuterated benzene. The tube was then capped and, when indicated, heated at the desired temperature in an oil bath for the designated time. In parallel, control reactions were performed using the same protocol except that no catalyst and/or no triethylamine was introduced. NMR spectra were recorded every 15 minutes to follow the disappearance of the vinylic protons of the olefin. When the reaction was completed, the solution was filtered through silica gel with diethylether to remove the residual nickel complex before analysis by GC-MS. These analyses usually displayed two peaks, one corresponding to the unreacted nucleophile, the other to the product. The MS fragmentation patterns allowed a reliable identification of the species while integration of these two peaks gave the reported yields; the conversions were verified against integration of the vinylic peaks in the 1H NMR spectra. (N. B. The MS was kept closed during the first 2 minutes of the analysis in order to protect the filament and avoid overwhelming the detector with

signals due to solvent peak. Thus, all volatile components of the mixtures, including acrylonitrile, were not analyzed.)

4.3. Crystal Structure Determination. The crystallographic data for complex **2** (Table III-3) were collected on a Bruker X8 Proteum system with Microstar-H generator, Helios Optic, Kappa goniometer and Platinum-135 detector. Cell refinement and data reduction were done using SAINT²³. An empirical absorption correction, based on the multiple measurements of equivalent reflections, was applied using the program SADABS.²⁴ The space group was confirmed by XPREP routine²⁵ in the program SHELXTL.²⁶ The structures were solved by direct-methods and refined by full-matrix least squares and difference Fourier techniques with SHELX-97.²⁷ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were set in calculated positions and refined as riding atoms with a common thermal parameter.

Tab. III-3 : Details of X-ray diffraction studies on complex 2

Formula: C ₂₅ H ₄₃ N ₂ O ₆ F ₃ P ₂ SNi	Space Group: P6 ₅ 22
M _w (g/mol): 677.35	V (Å ³): 4768.90 (8)
F(000): 2130	Z: 3
Crystal color and form: Yellow blocks	d _{calcd.} (g/cm ³): 1.413
Crystal size (mm): 0.26 x 0.16 x 0.16	θ range (°): 4.31-67.82
T (K): 150	Completeness: 1.00
Wavelength: 1.54178	collected reflections R _σ : 75234; 0.0096
Crystal System: Hexagonal	unique reflections R _{int} : 2890; 0.0450
Unit Cell: a (Å): 12.3414(1)	(mm ⁻¹): 2.948
b (Å): 12.3414(1)	Abs. correction: multi-scan
c (Å): 36.1542 (4)	R1(F); wR(F ²) [I > 2σ(I)]: 0.0366; 0.1056
α (°):90	R1(F); wR(F ²) (all data): 0.0367; 0.1056
β (°):90	GoF(F ²): 1.096
γ (°):120	Residual electron density: 0.47

Acknowledgments. The authors gratefully acknowledge financial support of these studies by NSERC of Canada (Discovery and Instrument grants to DZ) and Université de Montréal (Bourse d'Excellence to X.L.). Mr. Denis Spasyuk is thanked for his technical assistance with the X-ray and GC/MS analyses, as well as many helpful discussions during the preparation of this manuscript. Dr. M. Simard is thanked for help with the resolution of the solid state structure for complex 2.

Supporting Information. X-ray data for complex 2 have been deposited at the CCDC (#788549).

References

¹ For a few reviews see: (a) J. J. Brunet and D. Neibecke, in *Catalytic Heterofunctionalization*, ed. A. Togni and H. Grützmacher, VCH, Weinheim, 2001, pp. 91–141. (b) Müller, T.; Beller, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675. c) Beller, M.; Seayad, J.; Tillack, A.; Jiao, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 3368. d) Nobis, M.; Drießen-Hölscher, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3983.

² Tian, S.; Arredondo, V. M.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 2568.

³ (a) Ackermann, L.; Bergman, R. G. *Org. Lett.* **2002**, *4*(9), 1475. (b) Ackermann, L.; Kaspar, L. T.; Gschrei, C. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*(15), 2515. c) Bexrud, J. A.; Beard, J. D.; Leitch, D. C.; Schafer, L. L. *Org. Lett.* **2005**, *7*(10), 1959. d) Thomson, R. K.; Bexrud, J. A.; Schafer, L. L. *Organometallics* **2006**, *25*, 4069. e) Wood, M. C.; Leitch, D. C.; Yeung, C. S.; Kozak, J. A.; Schafer, L. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 354.

⁴ (a) Brunet, J. J.; Commenges, G.; Neibecker, D.; Philippot, K. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 221. (b) Beller, M.; Trauthwein, H.; Eichberger, M.; Breindl, C.; Müller, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1121.

⁵ (a) Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6738. (b) Dorta, R.; Egli, P.; Zürcher, F.; Togni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10857.

⁶ (a) Pawlas, J.; Nakao, Y.; Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3669. (b) Fadini, L.; Togni, A. *Chem. Comm.* **2003**, 30. (c) Fadini, L.; Togni, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 2555.

⁷ (a) Seligson, A. L.; Trogler, W. C. *Organometallics* **1993**, *12*, 744. (b) Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9546. (c) Löber, O.; Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4366. (d) Nettekoven, U.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1166. (e) Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **2001**, *20*, 1960.

⁸ Karshtedt, D.; Bell, A. T.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12640.

⁹ (a) Munro-Leighton, C.; Blue, E.D.; Gunnoe, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1446. (b) Munro-Leighton, C.; Delp, S. A.; Blue, E. D.; Gunnoe, T. B. *Organometallics* **2007**, *26*, 1483.

¹⁰ Beller, M.; Thiel, O. R.; Trauthwein, H. *Synlett* **1999**, 243.

¹¹ Hart, H.; Kosak, J. R. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 116.

¹² Anderson, L. L.; Arnold, J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14542.

¹³ (a) Jensen, J. L.; Hashtroudi, H. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3299. (b) Duffy, J. L.; Kurth, J. A.; Kurth, M. J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1259. (c) Dumez, E.; Rodriguez, J.; Dulcère, J.-P. *Chem. Commun.* **1997**, 1831.

¹⁴ (a) Noyce, D. S.; DeBruin, K. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 372. (b) Fedor, L. R.; De, N. C.; Gurware, S. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2905. (c) Jensen, J. L.; Carre, D. J. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2103.

- ¹⁵ (a) Stewart, I.C.; Bergman, R.G.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *125*, 8696.
(b) Kisanga, P. B.; Ilankumaran, P.; Fetterly, B. M.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3555.
- ¹⁶ For a few representative reports see: (a) Hosokawa, T.; Shinohara, T.; Ooka, Y.; Murahashi, S.-I. *Chem.Lett.* **1989**, 2001. (b) Ganguly, S.; Roundhill, D. M. *Organometallics* **1993**, *12*, 4825. (c) Nikitin, A. V.; Kholuiskaya, S. N.; Rubailo, V. L. *J. Chem. Biochem. Kinet.* **1997**, *3*, 37. (d) Miller, K. J.; Kitagawa, T. T.; Abu-Omar, M. M. *Organometallics* **2001**, *20*, 4403. (e) van Lingen, H. L.; Zhuang, W.; Hansen, T.; Rutjes, F. P. J. T.; Jørgensen, K. A. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1953. (f) Yi, C. S.; Yun, S. Y.; He, Z. *Organometallics* **2003**, *22*, 3031. (g) Farnworth, M. V.; Cross, M. J.; Louie, J. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7441.
- ¹⁷ (a) Groux, L.F.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 634.
(b) Castonguay, A.; Charbonneau, F.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m2240-m2241. (c) Castonguay, A.; Sui-Seng, C.; Zargarian, D.; Beauchamp, A. L. *Organometallics* **2006**, *25*, 602. (d) Sui-Seng, C.; Castonguay, A.; Chen, Y.; Gareau, D.; Groux, L. F.; Zargarian, D. *Topics in Catalysis* **2006**, *37*, 81. (e) Castonguay, A.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m196. (f) Pandarus, V.; Zargarian, D. *Chem. Commun.* **2007**, 978. (g) Pandarus, V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2007**, *26*, 4321. (h) Castonguay, A.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 5723. (i) Castonguay, A.; Spasyuk, D. M.; Madern, N.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Organometallics* **2009**, *28*, 2134. (j) Castonguay, A.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3177. (k)

Spasyuk, D. M.; Zargarian, D.; van der Est, A. *Organometallics* **2009**, *28*, 6531. (l)

Spasyuk, D. M.; Zargarian, D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6531.

¹⁸ Indeed, a recent literature search indicated that complex **1** and a related dimeric complex featuring a POCN-type pincer ligand^{17l} are the only reported examples of Ni complexes promoting addition of alcohols to olefins.

¹⁹ These spectra also show minor signals associated with side-products arising from oxidation of the ligand at the phosphinite moieties, but none of these species has been isolated or identified.

²⁰ For a review on the addition of amines to coordinated nitriles see: Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771.

²¹ Yi, C. S.; Yun, S. Y.; He, Z. *Organometallics* **2003**, *22*, 3031.

²² (a) Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 77. (b) Brunkan, N. M.; Brestensky, D. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3627.

²³ SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

²⁴ Sheldrick, G.M. (1999). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

²⁵ XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

²⁶ SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

²⁷ (a) Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany. (b) Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Gottingen, Germany.

Chapitre IV: New POCOP-Type Pincer Complexes of Nickel(II)

Reprinted from *Journal of Organometallic Chemistry*, Volume 696, Issue 4,

Xavier Lefèvre, Denis M. Spasyuk and Davit Zargarian,

New POCOP-Type Pincer Complexes of Nickel(II),

Pages 864-870

© 2011 with permission from Elsevier

[doi:10.1016/j.jorganchem.2010.10.019](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.10.019)

New POCOP-Type Pincer Complexes of Nickel(II)

Xavier Lefèvre, Denis M. Spasyuk, and Davit Zargarian*

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal (Québec), Canada, H3C
3J7

1. Abstract

The pincer complex [(POCOP)Ni(NCMe)][OSO₂CF₃] (**1**: POCOP= {2,6-(*i*-Pr₂PO)₂C₆H₃}) undergoes an acetonitrile substitution reaction in the presence of CN(*t*-Bu), KCN, and KOCN to give the new complexes [(POCOP)Ni(CN(*t*-Bu))][O₃SCF₃] and (POCOP)Ni(X) (X= CN and NCO). The Ni-CN derivative is also obtained from a gradual decomposition of the Ni-CN(*t*-Bu) derivative, while the aquo derivative [(POCOP)Ni(OH₂)][O₃SCF₃] was obtained from slow hydrolysis of (POCOP)Ni(OSO₂CF₃). All new complexes have been characterized spectroscopically and by X-ray crystallography. IR and solid state structural data indicate that Ni-L/X interactions are dominated by ligand-to-metal donation; presence of little or no π -backbonding is consistent with the electrophilicity of the cationic fragment [(POCOP)Ni]⁺

Keywords: pincer complexes, isonitrile nickel complexes, cyano nickel complexes, cyanato nickel complexes, decomposition of isonitrile.

2. Introduction

Interest in pincer complexes has increased dramatically over the past decade as an increasing number of such complexes have been shown to possess unique reactivities that allow them to function as versatile catalysts and advanced materials.¹ In general, robust binding of metals by tridentate pincer ligands results in enhanced reactivity and thermal stability, thereby facilitating difficult reactions or allowing the isolation of rare reaction intermediates featuring unusual oxidation states or bonding patterns.² Moreover, the steric and electronic properties of pincer complexes can be modified readily by changes in ligand structure, which allows a wide-ranging modulation of chemical reactivities.

Our group has been interested in development of synthetic routes to pincer complexes of nickel and exploring their reactivities. In previous reports, we have described the chemistry of PCP-, POCOP-, and POCN-type complexes of Ni(II) and Ni(III) (Fig. IV-1).³ We have also reported on the reactivities of these complexes in catalytic transformations such as Kumada-Corriu coupling, hydroamination and hydroalkoxylation of acrylonitrile derivatives, Kharasch additions to olefins, as well as oligomerization of PhSiH₃ and its addition to styrene.^{3d,f,g-i,k,l} In the context of four-coordinate Ni^{II} derivatives, our current investigations are aimed at exploring the structural, bonding, and reactivity features that might arise from combinations of different pincer auxiliary and various neutral (L) and anionic (X) ligands. We have found, for instance, that *N*-binding of acrylonitrile derivatives RCH=CH(R')CN (R, R'= H or Me) to the cationic fragments [(PCP)Ni]⁺ or [(POCOP)Ni]⁺ leads to substantial activation (up to 100,000-fold) of the double bond moiety towards amine nucleophiles (Michael additions).^{3g-i} On the other hand, reaction of Ar-X (X= Cl, Br,

and I) with the neutral derivatives LNi(alkyl) ($\text{L} = \text{PCP}$ or POCOP), generated in-situ from the Ni-halide precursors and Grignard reagents, promote C-C bond coupling reactions (Kumada-Corriu coupling).^{3h}

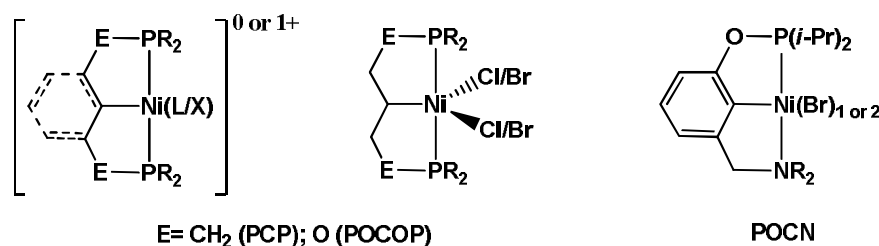


Fig. IV-1 : Pincer complexes of nickel

As a continuation of these studies, we are probing bonding and reactivities of neutral and cationic species featuring PCP-, POCOP-, and POCN-type pincer ligands and using insight gathered from such studies to develop interesting catalytic transformations. The present report describes the preparation and characterization of neutral and cationic derivatives $[(\text{POCOP})\text{Ni}(\text{X}/\text{L})]^{n+}$ ($n = 1$: $\text{L} = \text{CN}(t\text{-Bu})$, and OH_2 ; $n = 0$: $\text{X} = \text{CN}$, and NCO).

3. Results and Discussion

A previous report has shown that the triflate moiety in $(\text{POCOP})\text{Ni}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ is very labile and allows this complex to serve as the synthetic equivalent of the coordinatively and electronically unsaturated species $[(\text{POCOP})\text{Ni}]^+$.^{3g} Thus, the neutral triflate derivative can serve as a suitable precursor for the preparation of various neutral and cationic derivatives $[(\text{POCOP})\text{Ni}(\text{X}/\text{L})]^{n+}$. On the other hand, the lability of the triflate moiety renders $(\text{POCOP})\text{Ni}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ susceptible to side

reactions such as hydrolysis. Indeed, samples of this compound often contain variable amounts of the aquo adduct $[(\text{POCOP})\text{Ni}(\text{OH}_2)][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$, which tends to complicate both stoichiometric and catalytic applications of the triflate derivative. Since formation of the aquo adduct could not be suppressed completely even when solid samples were stored in dry conditions, we sought more robust analogues that can serve as precursors for the preparation of new derivatives. The cationic acetonitrile adduct $[(\text{POCOP})\text{Ni}(\text{NCMe})][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$, **1**, which is obtained readily by dissolving the triflate derivative in acetonitrile followed by evaporation^{3g} is thermally stable and can be stored under ambient conditions for extended periods. This compound serves as a versatile precursor for the preparation of new derivatives of this family of complexes, as described below.

3.1. Preparation of $[(\text{POCOP})\text{Ni}\{\text{CN}(t\text{-Bu})\}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ and $(\text{POCOP})\text{Ni}(\text{X})$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{NCO}$). Reaction of **1** with two equivalents of $\text{CN}(t\text{-Bu})$ led to facile substitution of acetonitrile at room temperature and gave the corresponding cationic adduct $[(\text{POCOP})\text{Ni}\{\text{CN}(t\text{-Bu})\}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$, **2**, as a dark yellow powder in 94% yield (Fig. IV-2). This new derivative is thermally stable in the solid state, but in solution it undergoes a gradual decomposition to a new nickel complex and other, unidentified fragments. We were surprised to find that the product of this decomposition was the neutral Ni-CN species $(\text{POCOP})\text{Ni}(\text{CN})$, **3**. This assignment was confirmed by direct synthesis of the Ni-CN derivative from the reaction of **1** with KCN, which allowed us to isolate and fully characterize this new complex. A similarly facile reaction was observed between **1** and potassium cyanate, which led to the corresponding neutral Ni-NCO derivative **4** as a yellow powder.

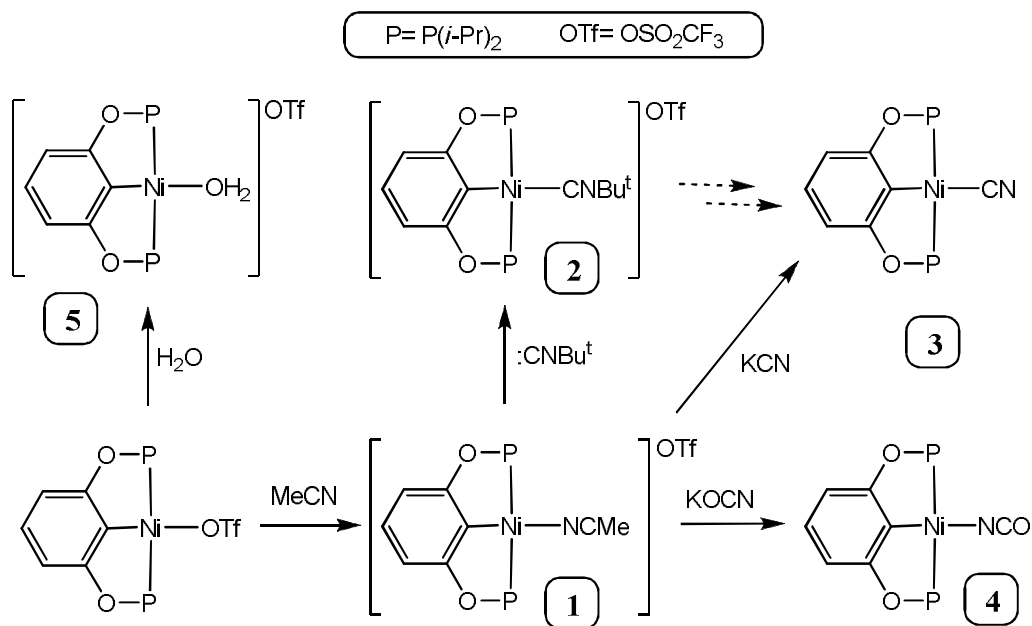


Fig. IV-2 : Summary of the results

A few literature precedents exist for the decomposition of transition metal-coordinated $\text{CN}(t\text{-Bu})$ ligands to cyanide or other ligands, especially in cationic complexes. The first report of such a transformation, which appeared in 1914,⁵ involved the conversion of $[\text{Pt}\{\text{CN}(t\text{-Bu})\}_4]^{2+}$ to $(\text{CN})_2\text{Pt}(\text{CN}(t\text{-Bu}))_2$. A later report on transalkylation of $[(\text{CN})\text{Fe}(\text{CNR})_5]^+$ by $\text{R}'\text{Br}$ raised the possibility of dealkylation in coordinated isocyanide ligands,⁶ and dealkylation was also inferred in the decomposition of $\text{M}\{\text{CN}(t\text{-Bu})\}_x(\text{CO})_{6-x}$ ($x = 1\text{-}3$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{or W}$).⁷ These early reports were somewhat lacking in details as far as characterization of the decomposition products was concerned, but reports appearing in the 1980's and later have provided many concrete examples for isonitrile decomposition, including the following thermal decompositions: $[\text{M}\{\text{CN}(t\text{-Bu})\}_7]^{2+}$ to $[(\text{CN})\text{M}\{\text{CN}(t\text{-Bu})\}_6]^+$ ($\text{M} =$

Mo or W),⁸ $[M\{CN(t-Bu)\}_6]^{2+}$ to $[(CN)M\{CN(t-Bu)\}_5]^+$ (M= Ru, Os),⁹ and $[M\{CN(t-Bu)\}_6X]^{2+}$ to $[(CN)M\{CN(t-Bu)\}_5X]^+$ (M= Tc, X= Cl, Br; M= Re, X= Br).¹⁰ Other cases involved the reaction of $[Mo\{CN(t-Bu)\}_7]^{2+}$ with 2,2'-bipyridine (bpy) to give $[Mo\{CN(t-Bu)\}_4(bpy)_2(-CN)]^{3+}$,¹¹ reaction of RNC with Cp^*_2V to give $Cp^*_2V(CN)(CNR)$ or with $Cp^*_2V(CO)$ to give $Cp^*_2V(CN)$ and $Cp^*_2V(CO)(CN)$,¹² and thermolysis of $Ru(dmpe)(naphthyl)(H)$ with $CNBu^t$ to give $(dmpe)Ru(CN)_2$ and $(dmpe)Ru(CN)(H)$ (dmpe= bis(dimethylphosphino)ethane).¹³

In the case of cationic complexes bearing $CN(t-Bu)$ it is possible that a heterolytic cleavage of the $N-Bu^t$ bond takes place to generate a cyano group that remains coordinated to the metal and to release the carbonium ion $[CMe_3]^+$ that would decompose in-situ (Fig. IV-3); we suspect that such a process is responsible for the formation of (POCOP)Ni-CN from **2**. On the other hand, the decomposition of neutral isocyanide complexes likely involves a radical process. A recent mechanistic investigation by Tennent and Jones has revealed that the neutral Fe(0) species $(PMe_3)_2Fe\{CN(t-Bu)\}_3$ decomposes at 60 °C over 24 h to the neutral Fe(II) cyano(hydride) $(PMe_3)_2Fe\{CN(t-Bu)\}_2(H)CN$ via a homolytic cleavage of the $N-Bu^t$ bond; the reaction initially forms a Fe(I)-CN intermediate and the CMe_3 radical, followed by an H-radical transfer to the iron species to form the final Fe(II) product and isobutylene.¹⁴

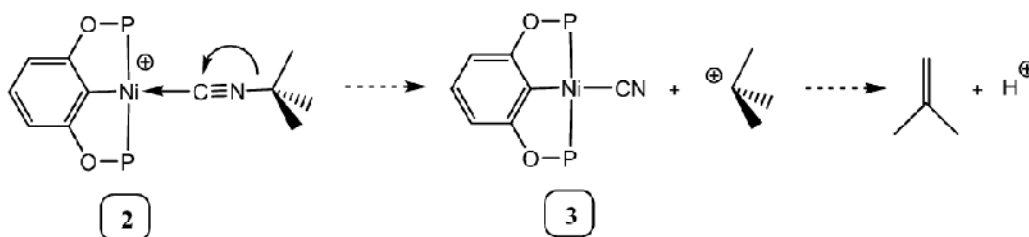


Fig. IV- 3 : Proposed mechanism for the decomposition of **2** in **3**

3.2. Spectroscopic Characterization of 2-4. The new compounds display a single ^{31}P resonance appearing at 206 ppm for the Ni-CN(*t*-Bu) derivative **2**, 200 ppm for the Ni-CN derivative **3**, and 186 ppm for the Ni-NCO derivative **4**; these chemical shift values are in the same spectral region as the corresponding signals of previously reported derivatives Ni-OSO₂CF₃ (186 ppm), Ni-Br (188 ppm), and Ni-NCMe (193 ppm). Observation of virtually identical chemical shift values for the Ni-OSO₂CF₃ and Ni-NCO derivatives (186 ppm) suggested that the cyanato moiety in **5** might be bound through the oxygen atom, but an X-ray diffraction study on a single crystal of this compound showed a nitrogen-bonded cyanato ligand (vide infra).

The ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the three derivatives display the anticipated signals for a POCOP ligand in complexes possessing C_{2v} symmetry. For instance, all methyne protons and carbons are equivalent while the methyl protons and carbons give rise to two different signals, which is consistent with the equivalence of all four *i*-Pr groups and the inequivalence of the methyl groups within each *i*-Pr group. Virtual coupling is observed, as expected, for the CH_3 signals (dt, $J_{\text{HH}} \sim 7$ Hz, $^{\nu}J_{\text{HP}} \sim 7\text{-}10$ Hz) and for the methyne carbons ($^{\nu}J_{\text{CP}} \sim 11\text{-}12$ Hz), whereas only one of the

CH₃ signals displays the expected virtual coupling (${}^{\nu}J_{CP} = 3.2$ Hz). The isonitrile moiety in **2** displays a singlet at 1.34 ppm in the ¹H NMR spectrum attributed to the *t*-Bu protons, and three ¹³C signals attributed to CH₃ (30 ppm), CMe₃ (59 ppm), and Ni-CN(*t*-Bu) (169 ppm); the latter signal is a triplet ($J_{CP} = 8.2$) due to the coupling to two equivalent phosphinite moieties. The signal for Ni-CN in **3** resonates at 133.67 ppm (t, $J_{CP} = 19$) but that for Ni-NCO could not be located with certainty and is presumed to be obscured by solvent or other peaks; the signals for all *ipso* carbons (Ni-C(Ar)) are similarly obscured. It is worth noting that the ¹³C{¹H} NMR spectrum of **4** contained a very low-intensity multiplet at ca. 129 ppm that might be due to Ni-NCO, but the poor signal to noise ratio prevented us from confirming this assignment.

The IR spectra of **2**, **3**, and **4** show significant increases in the $\nu(\text{CN})$ value for the ligands upon coordination to the [(POCOP)Ni]⁺ moiety: 2180 cm⁻¹ in **2** vs. 2119 cm⁻¹ in free CN(*t*-Bu); 2109 cm⁻¹ in **3** vs. 2080 cm⁻¹ in KCN; 2218 cm⁻¹ in **4** vs. 2159 cm⁻¹ in KOCN. These observations indicate that in these complexes ligand-to-metal σ -donation (L/X→Ni) is more important than metal-to-ligand π -backbonding (Ni→L/X), which confirms the electrophilicity of the Ni center in the [(POCOP)Ni]⁺ fragment.¹⁵ The $\nu(\text{CN})$ value in **2** is identical to the corresponding parameter in a dimeric Ni(I)-Ni(I) complex featuring bridging thiolates and terminal CN(*t*-Bu)¹⁶ and comparable to that found in the dicationic species [(PNP)Ni(II){CN(*t*-Bu)}]²⁺ (2188 cm⁻¹; PNP= bis(phosphino)pyridine).¹⁷ The $\nu(\text{CN})$ value in **3** is also fairly close to the corresponding values in the closely related complexes *trans*-(NHC)₂Ni(CN)R (2085-2101 cm⁻¹ for R= alkyl, aryl, and SiMe₃; 2107 cm⁻¹ for R= CN; NHC= 1,3-

di(isopropyl)imidazole-2-ylidene).¹⁸ On the other hand, stronger $\nu(\text{CN})$ values have been reported for the anionic complexes $[(\text{pdtc})\text{NiCN}]^-$ (2115 cm^{-1} ; pdtc= pyridine-2,6-dithiocarboxylate)¹⁹ and $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (2130 cm^{-1}).²⁰ Finally, the IR band observed for the NCO moiety in complex **4** is comparable to that reported for the complex $(\text{POP})\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NCO})$ (2218 vs. 2209 cm^{-1}).²¹ It is interesting to note that the IR band for the ligand NCO does not seem to be highly sensitive to whether it is terminal or bridging or whether it is N- or O-bound. Thus, a dimeric $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ species featuring octahedral centers having one bridging and one terminal NCO ligands show IR bands at 2210 and 2201 cm^{-1} , whereas a family of monomeric octahedral Ni^{II} isocyanates featuring a pentacoordinate macrocycle-type ligand shows IR bands at 2206 cm^{-1} (Ni-NCO) and 2192 cm^{-1} (Ni-OCN).²²

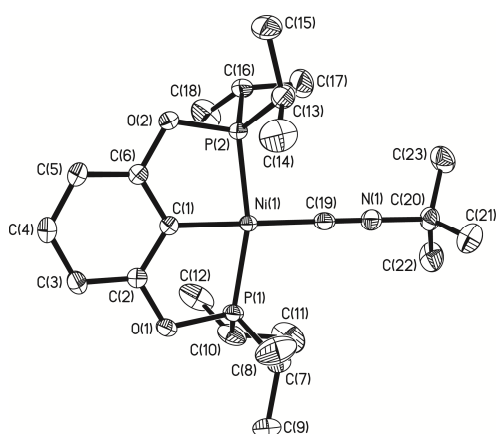


Fig. IV-4 : ORTEP diagram for complex 2.

Thermal ellipsoids are set at the 50% probability level. Calculated hydrogen atoms and triflate anion are omitted for clarity.

Selected bond distances (Å) and angles (°): Ni-C(1) = 1.8909(11), Ni-P1 = 2.1533(4), Ni-P2 = 2.1556(4), Ni-C19 = 1.8454(12), C19-N1 = 1.151(2), N1-C20 = 1.470(2); C1-Ni-C19 = 176.11(5), P1-Ni-P2 = 163.88(1), C1-Ni-P1 = 81.92(3), C1-Ni-P2 = 81.98(3), P1-Ni-C19 = 98.83(3), P2-Ni-C19 = 97.30(3), Ni-C19-N1 = 177.9(1), C19-N1-C20 = 178.8(1).

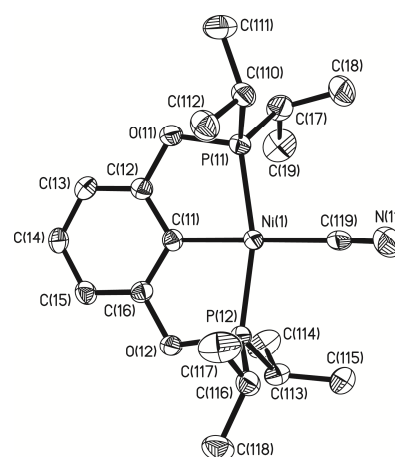


Fig. IV-5 : ORTEP diagram for complex 3.

Thermal ellipsoids are set at the 50% probability level.

Calculated hydrogen atoms are omitted for clarity. Only one of the two similar independent molecules is shown. Selected bond distances (Å) and angles (°): Ni1-C11 = 1.893(2), Ni1-P11 = 2.1556(5), Ni1-P12 (Å) = 2.1555(5), Ni1-C119 (Å) = 1.937(3), C119-N11 = 1.064(3); C11-Ni1-C119 = 179.26(9), P11-Ni1-P12 = 164.22(3), C11-Ni1-P11 = 82.02(6), C11-Ni1-P12 = 82.24(6), P11-Ni1-C119 = 98.38(6), P12-Ni1-C119 = 97.38(6), Ni1-C119-N11 = 178.5(2).

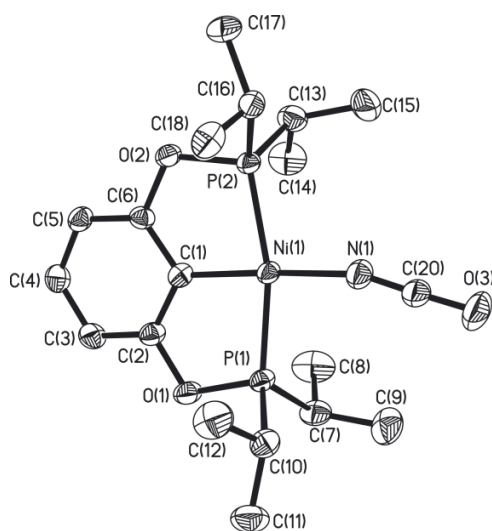


Fig. IV-6 : ORTEP diagram for complex 4.

Thermal ellipsoids are set at the 50% probability level. Calculated hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond distances (Å) and angles (°): Ni-C(1) = 1.885(2), Ni-P1 = 2.152(1), Ni-P2 = 2.172(1), Ni-N1 = 1.877(2), N1-C20 = 1.164(3), C20-O3 = 1.197(3); C1-Ni-N1 = 177.11(8), P1-Ni-P2 = 163.63(2), C1-Ni-P1 = 81.88(7), C1-Ni-P2 = 82.11(7), P1-Ni-N1 = 95.67(6), P2-Ni-N1 = 100.43(6), Ni-N1-C20 = 162.9(2), N1-C20-O3 = 178.0(3).

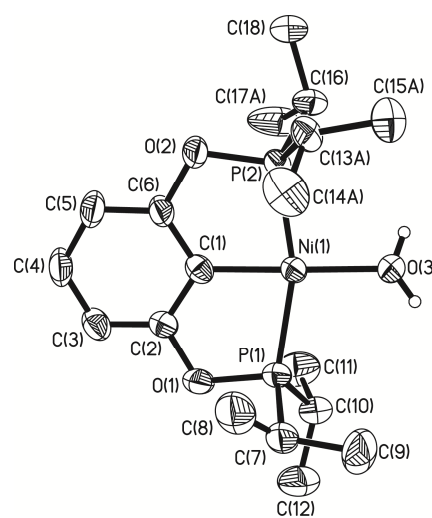


Fig. IV-7 : ORTEP diagram for complex 5.

Thermal ellipsoids are set at the 50% probability level. Calculated hydrogen atoms and triflate anion are omitted for clarity. Selected bond distances (Å) and angles (°): Ni-C(1) = 1.882(3), Ni-P1 = 2.185(1), Ni-P2 = 2.189(1), Ni-O3 = 1.932(2); C1-Ni-O3 = 175.9(1), P1-Ni-P2 = 162.0(4), C1-Ni-P1 = 81(1), C1-Ni-P2 = 82.1(1), P1-Ni-O3 = 99.40(8), P2-Ni-O3 = 97.94(8).

3.4. Solid state structures of 2-5. Dichloromethane solutions of the complexes 2-4 were allowed to evaporate slowly at room temperature to give single crystals suitable for X-ray diffraction studies. A small quantity of single crystals were also found in dichloromethane solutions of (POCOP)Ni(OSO₂CF₃); X-ray diffraction studies revealed these to be the aquo derivative [(POCOP)Ni(OH₂)](OSO₂CF₃), **5**. Table IV-1 lists the details of crystallographic studies; ORTEP diagrams and selected bond distances and angles are given in the Figures IV-1-4. The Ni center in all four complexes adopts a lightly distorted square planar geometry defined by the P, C, and P atoms of the POCOP ligand and the C/N/O atom of the X/L ligand. The bite angle of the POCOP ligand results in a tightening of the P1-Ni-P2 angle (162-164°) and the C_{Ar}-Ni-P angles (81-82°); by comparison, the C_{Ar}-Ni-X/L angles are very nearly linear (176-179°) and the P-Ni-X/L angles are greater than 90° (96-100°).

The average Ni-P distance is ca. 2.16 Å in **2**, **3**, and **4** but much longer in **5** (ca. 2.19 Å); moreover, the two Ni-P distances within each complex are fairly uniform in **2**, **3**, and **5**, but quite different in **4** (ca. 2.15 and 2.17 Å). Although variations in the Ni-C_{Ar} distances are not large (1.882-1.893 Å), they confirm the anticipated order of trans influence for the ligands X/L: CN(*t*-Bu) ~ CN > NCO > OH₂. The Ni-C-N and C-N-C angles are very nearly linear in complexes **2** and **3** (178-179°), implying similarly hybridized carbon atoms in the Ni-CN(*t*-Bu) and Ni-CN moieties. In spite of this similarity and the comparable trans influence of the CN and CN(*t*-Bu) ligands, complex **3** has a much longer Ni-C bond distance (1.94 vs. 1.85 Å) and a much shorter C≡N distance (1.06 vs. 1.15 Å).

Structural data from a family of closely related complexes have been used to assess the Ni-L/X distances and angles in complexes **2-5**, as follows. For instance, a dimeric Ni^I-Ni^I species featuring two bridging thiolato ligands and two terminal CN(*t*-Bu) ligands shows average Ni-C and C-N distances of ca. 1.816 Å (vs. 1.8454(12) Å in **2**) and 1.152 Å (vs. 1.1510(16) Å in **2**), respectively,²² whereas a dicationic dimeric Ni^{II}-Ni^{II} species featuring two bridging thiolato ligands and two terminal isocyanides (on the same Ni) shows longer Ni-C_{av} (1.850 Å) and shorter C-N_{av} distances (1.144 Å).¹³ These observations can be interpreted in terms of greater π -backbonding in neutral Ni^I species (shorter Ni-C and longer C-N distances) as compared to the cationic Ni^{II} species.

The complexes *trans*-(NHC)₂Ni(CN)R (NHC= 1,3-di(isopropyl)imidazole-2-ylidene)¹⁵ provide pertinent points of comparison for the structural parameters of the Ni-CN derivative **3**. For instance, the Ni-CN distances in these complexes range from 1.886-1.896 Å, when R is CN, an aryl, or an alkyl ligand, to 1.934(4) Å, when R is the much greater trans influence ligand SiMe₃. Since the latter Ni-C distance is virtually the same as that observed in complex **3** (1.937(3) Å), we conclude that the effective trans influence of the POCOP ligand is comparable to a strong trans influence ligand such as SiMe₃. Another parameter of note is the C-N distance, which is significantly shorter in complex **3** (1.064(3) Å) than in *trans*-(NHC)₂Ni(CN)R (*cf.* 1.144-1.158 Å for R= CN, alkyl, or aryl; 1.1997(11) Å for R= 2-pyridyl); this comparison indicates that the Ni-CN interaction in complex **3** does not involve a significant contribution from π -backbonding, as was alluded to earlier in the discussion of the ν (CN) values.

The Ni-N distance in the cyanato complex **4** (1.877 Å) is significantly shorter than the corresponding distance in many previously reported Ni-cyanato complexes, including (POP)Ni^I-NCO complex (1.941 Å; POP= $\kappa^P, \kappa^{P'}$ -(R₂PCH₂CH₂)₂O),¹⁷ a monomeric octahedral Ni^{II} complex featuring a macrocycle and a terminal NCO (2.100(6) Å),¹⁸ and a dimeric Ni^{II}-Ni^{II} species featuring both a terminal (2.020(2) Å) and a bridging NCO (2.238(4) and 2.015(4) Å).²³ The remaining structural parameters, including the nearly linear N-C-O angle, are quite comparable to most known Ni-NCO complexes. Finally, the Ni-O distance in complex **5** is quite short compared to other Ni-aquo complexes (1.93 Å vs. 2.00 Å in tetra-coordinate aquo derivatives,^{3j} 2.01-2.06 Å for pentacoordinate derivatives,²⁴ and 2.06-2.16 Å for hexacoordinate derivatives²⁵).

4. Conclusion

The results obtained during the course of this study have demonstrated that the fragment [(POCOP)Ni]⁺ forms rather long Ni-C bonds with CN(*t*-Bu) and CN ligands, but fairly short bonds with NCO and water. Analysis of the IR data and C-N bond distances in complexes **2-4** indicate that the predominant bonding interaction is L/X→Ni σ -donation, which is consistent with the highly electrophilic character of [(POCOP)Ni]⁺. These observations point to the possibility that the isonitrile complex **2**, and to a lesser degree the neutral derivatives **3** (Ni-CN) and **4** (Ni-NCO), might be susceptible to nucleophilic attacks. These possibilities will be probed in future studies.

5. Experimental Section

5.1. General Comments. All manipulations were carried out under a nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques and/or in a nitrogen-filled glove box, except where noted. Solvents were purified by distillation from appropriate drying agents before use. All reagents were used as received from Sigma Aldrich. All the NMR spectra were recorded at ambient temperature on Bruker instruments : AV400 and AV300. The ^1H and ^{13}C NMR spectra were referenced to solvent resonances, as follows: 7.15 and 128.06 ppm for $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ and C_6D_6 , respectively. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were referenced to an external 85% H_3PO_4 sample (0 ppm). The IR spectra were recorded on a Perkin Elmer Spectrum One. The GC/MS analyses were done using a Agilent Technologies 6890 Network GC system equipped with a HP-5MS capillary column and a 5973 MS selective detector. The $^{\nu}J$ term used refers to the apparent coupling constant of the virtual triplets. The elemental analyses were performed by the Laboratoire d'Analyse Élémentaire (Université de Montréal).

[{2,6-(*i*-Pr₂PO)₂C₆H₃}Ni{CN(*t*-Bu)}][O₃SCF₃], 2. To a solution of **1** (35 mg, 0.064 mmol) in 5 mL of dichloromethane were added *t*-butylisocyanide (14 μL of 98 % pure reagent, 0.125 mmol). The mixture was stirred for 2 h and then evaporated to give a dark yellow solid (38 mg, 94 % yield). Yellow crystals were grown from a dichloromethane solution through slow evaporation in air.

IR (powder): 2180 cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, δ): 1.15 (dt, $J_{\text{HH}} = 7.2$ and $^{\nu}J_{\text{HP}} = 8.1$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.24 (dt, $J_{\text{HH}} = 7.5$ and $^{\nu}J_{\text{HP}} = 11.4$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.34 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.50 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.51 (d, $J = 8.1$, 2H, *m*-H); 6.83 (t, $J = 9$, 1H, *p*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 75.4 MHz, δ): 1.70 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 17.30 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$),

18.15 (t, $^{\nu}J_{CP} = 2.5$, PCH(CH₃)₂), 29.94 (s, CNC(CH₃)₃), 30.25 (t, $^{\nu}J_{CP} = 12.5$, CH(CH₃)₂), 59.47 (s, CNC(CH₃)₃), 106.42 (t, $^{\nu}J_{CP} = 6.5$, ArC), 131.91 (s, ArC), 168.54 (t, $^{\nu}J_{CP} = 8.2$, ArCO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C₆D₆, 121.5 MHz, δ): 207.02 (s). Anal. Calcd for C₂₄H₄₀NO₅F₃P₂SNi: C, 45.52; H, 6.53; N, 2.21; S, 5.06. Found: C, 44.96; H, 6.25; N, 2.22; S, 5.42.

{2,6-(*i*-Pr₂PO)₂C₆H₃}Ni(CN), 3. To a solution of of **1** (50 mg, 0.09 mmol) in 5 mL of dichloromethane were added KCN (10 mg, 0.154 mmol), the mixture was stirred for 2 h, filtered through Cellite, and evaporated to give a pale yellow solid (36 mg, 94 % yield).

IR (powder): 2109 cm⁻¹. ^1H NMR (C₆D₆, 400 MHz, δ): 1.03 (dt, $J_{HH} = 7.2$ and $^{\nu}J_{HP} = 7.6$, 12H, CH(CH₃)₂); 1.24 (dt, $J_{HH} = 7.2$ and $^{\nu}J_{HP} = 9.2$, 12H, CH(CH₃)₂); 2.15 (m, 4H, CH(CH₃)₂); 6.17 (d, $J_{HH} = 8.0$, 2H, *m*-H); 6.88 (t, $J_{HH} = 8.0$, 1H, *p*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C₆D₆, 100.6 MHz, δ): 16.81 (s, CH(CH₃)₂), 17.88 (t, $^{\nu}J_{CP} = 2.7$, CH(CH₃)₂), 28.83 (t, $^{\nu}J_{CP} = 12.3$, CH(CH₃)₂), 105.50 (t, $^{\nu}J_{CP} = 6.4$, ArC), 130.64 (s, ArC), 132.01 (t, $J_{CP} = 21$, {Ar}C-Ni), 133.67 (t, $J_{CP} = 19$, CN), 169.10 (t, $^{\nu}J_{CP} = 9.7$, ArCO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C₆D₆, 162 MHz, δ): 200.11 (s). Anal. Calcd for C₁₉H₃₁NO₂P₂Ni: C, 53.56; H, 7.33; N, 3.29. Found: C, 53.03; H, 7.40; N, 3.33.

{2,6-(*i*-Pr₂PO)₂C₆H₃}Ni(NCO), 4. To a solution of **1** (50 mg, 0.09 mmol) in 5 mL of dichloromethane were added potassium cyanate (10 mg, 0.123 mmol) and the resulting mixture stirred for 2 h, filtered through Cellite, and evaporated to give a yellow powder (38 mg, 94 % yield). Crystals were grown from a dichloromethane solution through slow evaporation of solvent in air.

IR (powder): 2218 cm^{-1} . ^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, δ): 1.05 (dt, $J_{\text{HH}} = 6.9$ and $^{\nu}J_{\text{HP}} = 7.5$, 12H, CH_3), 1.21 (dt, $J_{\text{HH}} = 7.2$ and $^{\nu}J_{\text{HP}} = 10.2$, 12H, CH_3), 1.95 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.51 (d, $J = 7.8$, 2H, *m*-H), 6.81 (t, $J = 8.2$, 1H, *p*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75.4 MHz, δ): 16.97 (s, CH_3), 17.63 (t, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3.2$, CH_3), 28.31 (t, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 10.7$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 106.03 (t, $J_{\text{CP}} = 6.1$, ArC), 128.87 (s, ArC), 129.79 (s, ArC), 170.01 (t, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 10.3$, ArCO). The signals for Ni-NCO and Ni-C_{Ar} could not be located with certainty and are presumed to be obscured by solvent peaks. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz, δ): 186.51. Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ni}$: C, 51.62; H, 7.07; N, 3.17. Found: C, 51.80; H, 7.07; N, 3.09.

5.2. Crystal Structure Determinations. Single crystals were grown by slow evaporation at room temperature of dichloromethane solutions of the complexes. The crystallographic data (Table IV-1) for complex **2** were collected on a Bruker APEX-2 diffractometer (fine focus sealed tube) using graphite monochromatic Mo $\text{K}\alpha$ radiation, equipped with a 3 circle platform goniometer and a Bruker APEX-II area detector. For complexes **3-5**, the crystallographic data were collected on a Bruker X8 Proteum system with Microstar-H generator, Helios Optic, Kappa goniometer and Platinum-135 detector.

Cell refinement and data reduction were done using SAINT²⁶. An empirical absorption correction, based on the multiple measurements of equivalent reflections, was applied using the program SADABS.²⁷ The space group was confirmed by XPREP routine²⁸ in the program SHELXTL.²⁹ The structures were solved by direct-methods and refined by full-matrix least squares and difference Fourier techniques

with SHELX-97.³⁰ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were set in calculated positions and refined as riding atoms with a common thermal parameter.

Acknowledgments. The authors gratefully acknowledge the financial assistance of Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC; Discovery and Tools and Instruments Grants to D.Z.) and Université de Montréal (scholarships to X.L. and D. M. S.), and the assistance of Dr. Michel Simard with XRD analyses.

Supporting Information. Crystallographic data for the structural analyses reported herein have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC No. 789232 (**4**), 789231 (**2**), 789230 (**3**), and 789229 (**5**). Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336-033; email: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Tab. IV-1 : Crystal data and details of data collection and refinement for 2-5

	2	3	4	5
Formula	$C_{24}H_{41}NNiO_5F_3P_2S$	$C_{19}H_{31}NNiO_2P_2$	$C_{19}H_{31}NNiO_3P_2$	$C_{19}H_{33}NiO_6F_3P_2S$
M_w (g/mol); $F(000)$	632.28; 1328	426.10; 904	442.10; 468	567.15; 1184
Crystal color and form	Yellow block	Yellow plate	Yellow needle	Yellow needle
Crystal size (mm)	$0.40 \times 0.40 \times 0.31$	$0.26 \times 0.10 \times 0.05$	$0.18 \times 0.05 \times 0.05$	$0.2 \times 0.07 \times 0.07$
T (K); wavelength	150; 0.71073	150; 1.54178	150; 1.54178	150; 1.54178
Crystal System	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space Group	$P2_1/c$	$P-1$	$P2_1$	$P2_1/n$
Unit Cell: a (Å)	17.3492(19)	8.0939(2)	7.8575(7)	8.3323(5)
b (Å)	12.0423(13)	12.1176(3)	11.7801(10)	23.5213(14)
c (Å)	15.9343(17)	22.5730(5)	11.9391(10)	13.9133(8)
α (°)	90	87.289(1)	90	90
β (°)	111.793(1)	82.152(1)	98.401(4)	106.276(2)
γ (°)	90	81.288(1)	90	90
V (Å ³); Z ; d_{calc} . (g/cm ³)	3091.1(6); 4; 1.359	2167.09(9); 4; 1.306	1093.25(16); 2; 1.343	2617.5(3); 4; 1.439
θ range (°); completeness	1.26-31.24; 0.958	1.98-67.85; 0.864	3.74-68.07; 0.91	3.76-71.48; 0.978
collected reflections; R_c	74493; 0.0154	34663; 0.0201	44773; 0.0136	68409; 0.0489
unique reflections; R_{int}	9650; 0.0257	6803; 0.0396	3637; 0.0407	5062; 0.0582
μ (mm ⁻¹); Abs. Corr.	0.849; SADABS	2.774; SADABS	2.805; SADABS	3.444; SADABS
$R1(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0270; 0.0713	0.0374; 0.1044	0.0250; 0.0658	0.0593; 0.1454
$R1(F)$; $wR(F^2)$ (all data)	0.0342; 0.0771	0.0384; 0.1053	0.0251; 0.0658	0.0758; 0.1530
GoF(F^2)	1.012	1.036	1.074	0.958
Residual electron density	0.44 e/Å ³	0.46e/Å ³	0.35 e/Å ³	0.94 e/Å ³

6. References

¹ For a selection of reviews and primary reports describing some applications of pincer complexes see: (a) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 375. (b) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759. (c) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837. (d) Liang, L.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1152. (e) Nishiyama, H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1133. (f) Leis, W.; Mayer, H. A.; Kaska, W. C. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1787. (g) Goldman, A. S.; Roy, A. H.; Huang, Z.; Ahuja, R.; Schinski, W.; Brookhart, M. *Science* **2006**, *312*, 257. (h) van der Ploeg, A. F. M. J.; van Koten, G.; Brevard, C. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2878. (i) Batema, G. D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Walree, C. A.; Donegá, C. d. M.; Meijerink, A.; Havenith, R. W. A.; Pérez-Moreno, J.; Clays, K.; Büchel, M.; van Dijken, A.; Bryce, D. L.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **2008**, *27*, 1690. (j) Zweifel, T.; Naubron, J.-V.; Grützmacher, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 559. (k) Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M. E.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687. (l) Miyazaki, F.; Yamaguchi, K.; Shibasaki, M. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 7379. (m) Naghipour, A.; Sabounchei, S. J.; Morales-Morales, D.; Canseco-González, D.; Jensen, C. M. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1445. (n) Gunanathan, C.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Science* **2007**, *317*, 790. (o) Sebelius, S.; Olsson, V. J.; Szabo, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10478. Bernskoetter, W. H.; Brookhart, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 2036. (p) Dijkstra, H. P.; Meijer, M. D.; Patel, J.; Kreiter, R.; van Klink, G. P. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Canty, A. J.; van Koten, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 3159.

² (a) Rybtchinski, B.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 870. (b) Zhao, J.; Goldman, A. S.; Hartwig, J. F. *Science* **2005**, *307*, 1080. (c) Kanzelberger, M.; Singh, B.; Czerw, M.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11017. (d) Gusev, D. G.; Fontaine, F.-G.; Lough, A. J.; Zargarian, D. *Angew. Chemie Int. Ed. Eng.* **2003**, *42*, 216. (e) Agapie, T.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2007**, *26*, 2957. (f) Ingleson, M. J.; Fullmer, B. C.; Buschhorn, D. T.; Fan, H.; Pink, M.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 407. (g) Ingleson, M.J.; Fan, H.; Pink, M.; Tomaszewski, J.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1804. (h) Ingleson, Pink, M.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4248. (i) Gozin, M.; Aizenberg, M.; Liou, S.-Y.; Weisman, A.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Nature* **1994**, *370*, 42. (j) Grove, D. M.; van Koten, G.; Mul, P.; van der Zeijden, A. A. H.; Terheijden, J.; Zoutberg, M. C.; Stam, C. H. *Organometallics* **1986**, *5*, 322. (k) Gusev, D. G.; Maxwell, T.; Dolgushin, F. M.; Lyssenko, M.; Lough, A. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 1095. (l) Gusev, D. G.; Madott, M; Dolgushin, F. M.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2000**, *19*, 1734.

³ (a) Groux, L.F.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 634. (b) Castonguay, A.; Charbonneau, F.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m2240-m2241. (c) Castonguay, A.; Sui-Seng, C.; Zargarian, D.; Beauchamp, A. L. *Organometallics* **2006**, *25*, 602. (d) Sui-Seng, C.; Castonguay, A.; Chen, Y.; Gareau, D.; Groux, L. F.; Zargarian, D. *Topics in Catalysis* **2006**, *37*, 81. (e) Castonguay, A.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m196. (f) Pandarus, V.; Zargarian, D. *Chem. Commun.* **2007**, 978. (g) Pandarus, V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2007**, *26*, 4321. (h) Castonguay, A.; Beauchamp, A.

L.; Zargarian, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 5723. (i) Castonguay, A.; Spasyuk, D. M.; Madern, N.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Organometallics* **2009**, *28*, 2134. (j) Castonguay, A.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3177. (k) Spasyuk, D. M.; Zargarian, D.; van der Est, A. *Organometallics* **2009**, *28*, 6531. (l) Spasyuk, D. M.; Zargarian, D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6203.

⁴ Tschugaeff, L.; Teearu, P. *Chem. Ber.* **1914**, *47*, 2643.

⁵ Heldt, W. Z. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 265.

⁶ Connor, J. A.; Jones, E. M.; McEwen, G. K.; Lloyd, M. K.; McCleverty, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1246.

⁷ Giamdomenico, C. M.; Hanau, L. H.; Lippard, S. J. *Organometallics* **1982**, *1*, 142.

⁸ Tetrick, S. M.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3363.

⁹ Farr, J.P.; Abrams, M. J.; Costello, C. E.; Davison, A.; Lippard, S. J.; Jones, A. G. *Organometallics* **1985**, *4*, 139.

¹⁰ (a) Bell, A.; Lippard, S. J.; Roberts, M.; Walton, R. A. *Organometallics* **1983**, *2*, 1562. (b) Closely related observations have been reported for analogous W complexes: Bell, A.; Walton, R. A. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 359.

¹¹ Gambarotta, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1739.

¹² Jones, W. D.; Kosar, W. P. *Organometallics* **1986**, *5*, 1823.

¹³ Tennent, C. L.; Jones, W. D. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 626.

- ¹⁴ Recall that π donation from CNR tends to strengthen the C-N bond, because the lone pair on C has an anti-bonding character with respect to this bond.
- ¹⁵ Ito, M.; Kotera, M.; Song, Y.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1250.
- ¹⁶ van der Vlugt, J. I.; Lutz, M.; Pidko, E. A.; Vogt, D.; Spek, A. L. *Dalton Trans.* **2009**, 1016.
- ¹⁷ Thomas, S.; Döring, C.; Radius, U. *Dalton Trans.* **2007**, 1993.
- ¹⁸ Huang, D.; Deng, L.; Sun, J.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6159.
- ¹⁹ Seredyuk, M.; Gaspar, A. B.; Ksenofontov, V.; Verdaguer, M.; Villain, F.; Gütllich, P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6130.
- ²⁰ Fullmer, B. C.; Fan, H.; Pink, M.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1865.
- ²¹ Vicente, R.; Escuer, A.; El Fallah, M. S.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *261*, 227.
- ²² Ito, M.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2215.
- ²³ Dey, S. K.; Mondal, N.; El Fallah, M. S.; Vicente, R.; Escuer, A.; Solans, X.; Font-Bardria, M.; Matsushita, T.; Gramlich, V.; Mitra, S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2427.
- ²⁴ (a) Baho, N.; Zargarian, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7621. (b) Baho, N.; Zargarian, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 299.
- ²⁵ (a) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Golen, J. A.; Yap, G. P. A.; Trofimenko, S. *Dalton Trans.* **2004**, 598. (b) Khamker, Q.; Champouret, Y. D. M.; Singh, K.;

Solan, G. A. *Dalton Trans.* **2009**, 8935. (c) Ray, A.; Chakraborty, J.; Samanta, B.; Thakurta, S.; Marschner, C.; Salah El Fallah, M.; Mitra, S. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1850. (d) Zhang, S.-Y.; Li, Y.; Li, W. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2247.

²⁶ SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

²⁷ Sheldrick, G.M. (1999). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

²⁸ XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

²⁹ SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

³⁰ (a) Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany. (b) Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Gottingen, Germany.

Chapitre V : Conclusion générale et perspectives

Contrairement à la chimie des complexes pinceurs de nickel qui est relativement développée, la chimie des complexes pinceurs de cobalt reste très marginale. Seuls quelques exemples sont connus dans la littérature. En outre, dans le cas du ligand de type NCN, le complexe pinceur n'est pas formé. Le principal objectif de cette maîtrise consistait donc à explorer la réactivité du cobalt vis-à-vis d'un ligand pinceur de type POCOP. Les composés ainsi obtenus auraient alors été étudiés tant du point de vue de leur réactivité que de leur activité en catalyse. Malheureusement, les nombreuses difficultés rencontrées lors de la synthèse de ces composés, couplées aux rendements faibles obtenus, ne nous ont pas permis d'étude poussée sur les complexes formés.

Afin d'inclure un aspect réactivité et un aspect catalyse dans cette maîtrise et ainsi ne pas se limiter uniquement à la synthèse de complexes, l'étude d'un complexe pinceur de type POCOP basé sur le nickel a été incluse dans le projet. Cette étude comprend la synthèse de nouveaux dérivés et l'étude de leur réactivité ainsi que l'étude du potentiel catalytique du complexe de départ choisi.

Ce chapitre de conclusion se propose de résumer ces différents aspects du projet. Seront abordés les points marquants rencontrés avec le cobalt mais également les nouveaux composés de nickel synthétisés ainsi que les nouveaux résultats catalytiques obtenus.

Complexes pinceurs de cobalt

La méthode utilisée habituellement pour la synthèse des composés Ni-POCOP s'étant révélée infructueuse du fait de la coordination préférentielle des bases utilisées, les complexes pinceurs de cobalt n'ont pu être obtenus qu'avec des rendements faibles via la réaction directe entre le ligand et les halogénures de cobalt (II) anhydres. Le point remarquable réside dans la nature du complexe obtenu : en effet, là où un complexe de cobalt (II) était attendu, il s'avère qu'un composé de Co(III) a été obtenu. En outre, selon la nature de l'halogène, ces complexes se sont révélés plus ou moins stables, le dérivé bromé finissant par éjecter un de ses bromes pour former l'homologue des complexes de nickel obtenus usuellement. Enfin, contrairement aux composés de nickel, tous ces complexes se sont révélés aptes à lier un ligand supplémentaire, formant ainsi des complexes octaédriques. Le mécanisme de formation de ces complexes est bien obscur, le devenir de l'hydrogène résultant étant inconnu. En outre, aucune explication rationnelle concernant les faibles rendements n'a pu être formulée.

Les surprises que le cobalt nous a réservées ne se sont pas limitées à cet aspect rendement. En effet, différents précurseurs ont été testés sans succès, seuls les halogénures s'étant montrés légèrement réactifs. De même, varier la nature des groupes portés par les phosphines s'est révélé inutile, tout comme la modification du ligand pour additionner un lien C-I au lieu du lien C-H, cette addition du lien C-I n'ayant carrément pas lieu et ce même sur des précurseurs de Co(0) et Co(I). Hormis les halogénures de Co(II), seul Co_2CO_8 a présenté une réactivité vis-à-vis du ligand POCOP, conduisant à différents produits selon que la réaction était conduite sous flux

d'azote ou non ; ces produits n'ont pu être analysés de façon à déterminer leur nature et se sont révélés être instables à l'air. La présence d'un pic en RMN du phosphore incite à penser à un Co(I) mais aucune évidence n'a pu être apportée.

Étude catalytique d'un complexe pinceur de nickel.

Dans le chapitre 3, le complexe cationique $[\text{Ni}(\text{POCOP})(\text{NCCH}_3)]^+$ a été étudié afin de sonder son activité catalytique dans la réaction d'hydroamination et dans la réaction d'hydroxylation. L'objectif principal était de déterminer les limites de son utilisation tant en terme de substrat que de nucléophile. Les tests de coordination ont montré que seuls les nitriles se coordonnent. La double liaison conjuguée est donc activée par délocalisation et non par coordination. Ceci limite l'utilisation de ce complexe aux nitriles tels l'acrylonitrile et ses dérivés. L'utilisation de triéthylamine dans le milieu a permis d'étendre l'éventail de nucléophiles aux anilines et aux phénols, à l'exception notable de la diphenylamine et du pentafluorophénol. Il faut noter que sans ajout de triéthylamine, ces réactions sont impossibles ou très difficiles. Le rôle de la triéthylamine est encore peu clair : il semble acquis que dans le cas des phénols, elle les déprotone, mais ce qu'il advient par la suite est demeuré incompris. Pour les anilines en revanche, des tests de coordination ont montré que le mélange NEt_3 -Aniline réagit avec le composé $[\text{Ni}(\text{POCOP})(\text{OTf})]$ mais le produit formé n'a pu être isolé. La triéthylamine pourrait alors servir au transfert de proton mais ceci reste au stade d'hypothèse. Enfin, il faut noter que si la double liaison du substrat n'est pas assez activée, comme dans le cas du *p*-cyanostyrène ou du cinnamitrile : l'amine introduite attaque le groupement nitrile pour former des amidines.

Synthèse de nouveaux composés

La synthèse de nouveaux composés est un point très important dans le sens où cela permet d'établir certaines propriétés des ligands et du métal. En effet, la présente étude montre que les isocyanures sont des ligands plus forts que les nitriles tandis que présenter un anion coordonnant au cation coordonné par un nitrile entraîne la formation du composé neutre et la libération du nitrile. De plus, l'utilisation de ligands potentiellement ambivalents tels le cyanure ou l'isocyanate a permis de mettre en lumière le mode de coordination préférentiel de ces ligands (par l'azote pour le cyanure comme pour l'isocyanate). En outre, certains intermédiaires réactionnels peuvent être obtenus par synthèse directe. Les tests de coordination montrent en effet que le mélange triéthylamine/aniline est réactif vis-à-vis du cation portant une molécule d'acétonitrile coordonnée. Cette réactivité n'a pas été observée lors des réactions de catalyse, ces dernières étant dans ce cas trop rapides pour permettre l'isolation d'intermédiaires. Enfin, la synthèse du cation portant un isocyanure a permis de montrer que le nickel activait fortement l'isocyanure, si bien que l'ajout de morpholine ne conduit pas à un potentiel carbène mais à la formation du complexe cyano par perte du groupe alkyle. Ce fort pouvoir d'activation se retrouve également dans l'attaque de l'acétonitrile coordonné par la morpholine au niveau du triple lien C-N.

Isoler les différents composés observés lors des tests de coordination pourrait apporter une somme d'informations considérable qui permettrait peut-être de proposer un mécanisme plausible faisant intervenir la triéthylamine. De nouveaux composés, tels un carbène ou un complexe penta-coordonné, sont peut-être

accessibles. En tout cas, les tests de coordination dont les résultats sont peu clairs laissent augurer de nouvelles surprises.

Perspectives

Afin de compléter ces études sur le cobalt, il serait intéressant de se pencher sur une autre voie d'obtention du composé en déprotonant préalablement le ligand avec le butyllithium. En outre, les différentes observations obtenues avec le $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ laissent penser que le complexe obtenu de la sorte possède une capacité peut-être intéressante à fixer des gaz tels N_2 ou O_2 . Cette dernière piste est prometteuse notamment pour fixer et activer le CO_2 . Néanmoins, avant de postuler de tels intérêts, identifier le composé est la première chose à faire. Enfin, si les complexes pinceurs de cobalt sont obtenus de façon efficace, l'étude de leurs propriétés catalytiques s'avèrera beaucoup plus aisée. Le potentiel du cobalt laisse augurer d'un comportement très intéressant. Il est en effet fort probable, compte tenu d'une part des nombreux exemples de catalyse au cobalt, d'autre part de l'activité très intéressante en catalyse des complexes pinceurs, que des complexes de cobalt de ce type seront des catalyseurs efficaces, peut-être même capable de supplanter l'iridium ou le rhodium, les autres éléments de la famille du cobalt.

En ce qui concerne le nickel, le premier axe consiste à élucider le rôle de la triéthylamine dans l'activité catalytique étudiée. En effet, ceci permettrait de comprendre le mécanisme et d'ainsi adapter les conditions. Toujours en catalyse, la formation des amidines est un défi relativement ardu : aussi, étudier cette réaction avec ce complexe en l'optimisant pourrait déboucher sur une nouvelle voie de synthèse propre et efficace. Enfin, du point de vue des études mécanistique, élucider

la nature du composé obtenu avec la morpholine et celui obtenu avec le mélange aniline/triéthylamine pourrait apporter des informations supplémentaires sur la nature des intermédiaires impliqués. Enfin, l'objectif ultime serait de parvenir à élargir l'éventail des substrats réactifs aux autres types d'oléfines, activées ou non.